

M.P.

FP7536

439,060

Int. Cl.:	e25e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd, de nacionalidad japonesa, domiciliada en 1-1 2-chome, Nihombashi-Muromachi, Chuo-ku, TOKYO (Japón).

por:

"Método y aparato para la purificación de una solución acuosa de sulfato de cinc empleada como electrólito en la obtención electrolítica de cinc."

-----oOo-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

La presente invención se refiere a un procedimiento para purificar automáticamente una solución acuosa de sulfato de cinc empleada como un electrólito en

la obtención electrolítica de cinc y a un aparato apropiado para su utilización con dicho procedimiento.

5 Generalmente, una solución acuosa de sulfato de cinc utilizada como un electrólito en la obtención electrolítica de cinc se obtiene mediante la lixiviación de mineral tostado de cinc con ácido sulfúrico. En este procedimiento de lixiviación, a la solución de sulfato de cinc se añade un agente oxidante para provocar la precipitación de las impurezas del mineral tostado con compuestos de hierro con objeto de retirar las impurezas. Sin embargo, a pesar de añadir el agente oxidante a fin de retirar las impurezas, la solución de sulfato de cinc contiene todavía impurezas, tales como cobre, cadmio, níquel, cobalto, antimonio, y arsénico que afectan desfavorablemente a la electrólisis efectuada posteriormente para la obtención de cinc electrolítico.

10

15

Hasta la fecha se ha venido empleando generalmente un método de acuerdo con el cual se añade cinc en polvo a lo largo de una pluralidad de etapas a la solución de sulfato de cinc que contiene dichas impurezas no deseadas, de manera que tales impurezas se retiran por sustitución y reducción, utilizando la diferencia entre la tendencia a la ionización del cinc y de dichas impurezas. Si bien este tratamiento de sustitución y reducción con el cinc en polvo ha resultado eficaz para extraer la mayor parte de las citadas impurezas, se ha hallado una gran dificultad para la extracción de cobalto entre dichas impurezas porque la concentración del mismo no se puede reducir menos de

20

25

varios miligramos por litro mediante el tratamiento de
substitución y reducción con el cinc en polvo. El pro-
cedimiento usual consiste en añadir α -nitroso- β -
naftol $(C_{10}H_6(NO)OH)$ a la solución de sulfato de cinc
5 para retirar el cobalto, provocando a tal fin la pre-
cipitación de cobalto en forma de nitroso- β -naftol co-
báltico $(C_{10}H_6(NO)OH)_3CO$. Ha habido una gran demanda
para la automatización del proceso de purificación de
la solución acuosa de sulfato de cinc. Sin embargo, a
10 pesar de dicha gran demanda, ha resultado muy difícil
realizar la deseada automatización del proceso de puri-
ficación de la solución acuosa de sulfato de cinc debi-
do a las razones que se indican a continuación. En pri-
mer lugar, para la extracción de las impurezas no desea-
15 das ha sido necesario llevar a cabo una pluralidad de
fases o etapas. En segundo lugar, ha resultado imposi-
ble medir en una forma automática y continua el valor
del pH de la solución acuosa de sulfato de cinc a pe-
sar de que es necesaria la medición exacta del valor
20 del pH de la solución para el control preciso de la can-
tidad de α -nitroso- β -naftol a añadir a la solución.
En tercer lugar, todavía no se ha creado un aparato que
sea apto para, en forma plenamente satisfactoria, ali-
mentar el cinc en polvo en una cantidad constante y me-
25 dir automáticamente esta cantidad.

A continuación se describirá con detalle la
técnica empleada para la alimentación automática de cinc
en polvo. En el caso de la obtención electrolítica de
cinc, se lixivia el mineral tostado de cinc en la sec-

ción de lixiviación y separación de sólido y líquido .
En esta sección de lixiviación, se lixivian asimismo
juntamente con el cinc las impurezas no deseables como
níquel, cadmio y cobalto. Tales impurezas se deben ex-
5 traer mediante tratamiento de extracción en la sección
de purificación y la solución acuosa de sulfato de cinc
purificado substancialmente libre de dichas impurezas
se debe suministrar a la sección electrolítica y, si
tales impurezas están presentes en el electrólito, se
10 reducen el rendimiento o eficiencia de la corriente y
la pureza del cinc electrolítico obtenido por electrólisis
en la sección de electrólisis. Por tanto, en la
sección de purificación la concentración de las impurezas
de la solución acuosa de sulfato de cinc suminis-
15 trada desde la sección de lixiviación se reduce por de-
bajo de un límite predeterminado permisible o aceptable.

En la presente invención, la purificación de la
solución lixiviada se lleva a cabo mediante un método
de cuatro etapas continuas, de la manera siguiente:

20 Primera y segunda etapas: Extracción de cobre,
níquel, cadmio, etc. mediante el método usual de utili-
zación de cinc en polvo.

Tercera etapa: Extracción de cobalto mediante
la utilización de α -nitroso- β -naftol.

25 Cuarta etapa: extracción del reactivo sobrante
añadido a la tercera etapa, utilizando carbono activo.

A fin de que pueda ser mantenida substancialmen-
te constante la eficiencia de la corriente en la última
sección de electrólisis se debe llevar a cabo exactamen-

te el control de la alimentación del cinc en polvo.
Sin embargo, debido al hecho de que el peso del cinc
en polvo que es transportado por unidad de longitud de
los medios transportadores, tales como un alimentador,
5 no es constante aun cuando sea constante la velocidad
de transporte, resulta muy difícil medir exactamente el
peso del cinc en polvo que es trasladado por el alimen-
tador.

Hasta ahora, se han venido empleando varios mé-
10 todos con el fin de obtener el control de alimentación con
exactitud. Por ejemplo, los métodos de la técnica cono-
cida comprenden el empleo de un alimentador electromag-
nético, una bomba de alimentación constante para alimen-
tar el peso constante de cinc en polvo en forma de le-
15 chada, y un alimentador constituido por una mesa girato-
ria de capacidad de giro variable o de velocidad de ali-
mentación variable. Sin embargo, ninguno de dichos mé-
todos ha resultado satisfactorio en el sentido de que
no se pueden obtener la medición y el control directos.
20 Por ejemplo, un método de la técnica conocida para la
alimentación de cinc en polvo por medio de un alimenta-
dor electromagnético similar al empleado también en la
presente invención, comprende cargar una cantidad pre-
determinada de cinc en polvo en una tolva prevista pa-
25 ra suministrar el cinc en polvo al alimentador, la des-
carga del cinc en polvo sobre el alimentador desde el
extremo inferior abierto de la tolva, y la medición del
peso del cinc en polvo que queda en la tolva después
de un predeterminado período de tiempo, con lo que se

detecta el peso del cinc en polvo suministrado realmente al alimentador. Así, este método de la técnica conocida ha recurrido a la medición indirecta. Con esta medición indirecta, ha resultado extremadamente difícil medir exactamente el peso del cinc en polvo suministrado realmente y la necesidad de operadores para la medición ha constituido un gran impedimento contra la deseada automatización de todo el sistema para producir cinc electrolítico. Una de las razones de la dificultad de la deseada alimentación automática del cinc en polvo, consiste en que, no solamente es relativamente pequeño, el peso del cinc en polvo suministrado a las cubas en la primera y segunda etapas de purificación, sino que, además, el cinc en polvo tiene un evidente peso específico considerablemente grande de aproximadamente 3,2, es higroscópico y tiene tendencia a coagularse fácilmente cuando es sometido a una fricción excesiva.

A continuación se describirán con detalle los principios de la técnica empleada para la medición continua del valor del pH de la solución a purificar. En la tercera etapa de la sección de purificación del electrólito en la que se extrae cobalto, añadiendo para ello a la solución α -nitroso- β -naftol (el denominado reactivo N-N) se ha venido empleando hasta ahora generalmente un papel indicador para medir el valor del pH de la solución y efectuar dicho control del pH. Sin embargo, con tal método, no puede ser medido exactamente el valor del pH y la imposibilidad de la medición en forma continua ha dado lugar a un control del pH

insuficiente. Con el fin de eliminar este inconveniente, ha sido muy solicitada la medición continua del valor del pH por medio de un medidor del pH del proceso. Sin embargo el método que emplea este medidor del pH del proceso presenta el inconveniente de que se adhieren 5 incrustaciones a las superficies de vidrio de los electrodos del medidor del pH durante varias horas después del comienzo de la medición, de lo que resulta la imposibilidad de la medición exacta. Con objeto de llevar a 10 cabo la deseada medición continua con dicho medidor del pH, se debe extraer en forma eficaz la incrustación sin afectar desfavorablemente la función del electrodo del medidor del pH. Sin embargo, la incrustación que se adhiere a la superficie de los electrodos de cristal presenta la constitución de un material gomoso formado por 15 polimerización del α -nitroso- β -naftol y es en general completamente adhesivo hasta el punto de que puede ser extraído una vez adherido a dicha superficie de los electrodos de cristal. Si bien se han creado los medios de 20 cepillado más adecuados para la extracción eficiente de dicha incrustación adhesiva, no se han creado hasta la fecha los medios más adecuados de cepillado para emplear con los electrodos del indicado tipo. Esto se debe principalmente a la dificultad de montaje de un aparato de 25 cepillado automático en el medidor del pH por las siguientes razones, entre otras. En primer lugar, los electrodos del medidor del pH son de pequeño tamaño y están cubiertos por una película de cristal por lo que los electrodos no poseen la suficiente resistencia mecánica

para resistir la fuerza para la limpieza. En segundo lugar, es necesario un manejo cuidadoso dado que el medidor del pH es un instrumento de medición extremadamente preciso y sensible. En tercer lugar, los electrodos deben ser periódicamente extraídos del medidor del pH para la conservación. Por las citadas razones y por otras causas, ha resultado difícil incorporar los medios de cepillado de electrodo automáticos en el procedimiento de medición por el medidor del pH.

Finalmente, se describirán detalladamente los principios de la técnica utilizada para dictaminar la pureza de la solución acuosa de sulfato de cinc empleada para la obtención electrolítica de cinc. Se presentan inconvenientes que comprenden reducciones no deseables en la eficiencia de la corriente y la calidad del producto y es necesario mucho tiempo para remediar las causas de tales inconvenientes cuando la solución acuosa de sulfato de cinc purificada suministrada a la sección de electrólisis de la instalación de cinc electrolítico no es purificada suficientemente y contiene iones de impurezas metálicas que se depositan junto con el cinc y disminuyen el sobrevoltaje por liberación de hidrógeno en el cátodo. Debido a que la eficiencia de la corriente en la sección de electrólisis es así afectada desfavorablemente por la presencia de dichos iones metálicos de impurezas, es necesario proveer medios apropiados para dictaminar la pureza de la solución acuosa de sulfato de cinc purificada suministrada a la sección de electrólisis de la fábrica de cinc electrolítico.

litico. Hasta ahora se han analizado las impurezas individuales contenidas en la solución acuosa de sulfato de cinc para dictaminar la pureza de la solución acuosa de sulfato de cinc purificada. No obstante, esta forma
5 de dictaminar la pureza es engorrosa y requiere mucho tiempo y no es posible obtener el dictamen exacto simplemente sobre la base de los valores individuales analizados, con lo que no es siempre seguro y fiable, debido al hecho de que el efecto desfavorable de la impureza sobre la pureza es variable dependientemente de
10 la reacción entre tales impurezas. Hasta la fecha se han propuesto otros medios para dictaminar la pureza, que comprenden ajustar adecuadamente la acidez de la solución acuosa de sulfato purificada, depositar un
15 ánodo y un cátodo en una cüba que contiene el electrólito, suministrar a través de los electrodos y medir directamente el sobrevoltaje por liberación de hidrógeno en el cátodo. Estos medios no son sin embargo muy utilizados debido al hecho de que el aparato empleado para
20 la medición es de estructura compleja y caro y no es de una completa fiabilidad.

Un objetivo principal de la presente invención es proporcionar un nuevo y mejorado método para la purificación de una solución acuosa de sulfato de cinc
25 empleada como electrólito en la obtención electrolítica de cinc, cuyo método resuelve varios problemas técnicos tales como los citados anteriormente, y con el que es posible llevar a cabo la deseada purificación de la solución acuosa de sulfato de cinc con un mínimo de ope-

radores de modo que tal solución se puede suministrar a la sección de electrólisis de la instalación electro-lítica sin que se halle substancialmente acompañada de impurezas indeseables.

5 De acuerdo con un aspecto de la presente inven-
ción, se proporciona un procedimiento para la purifica-
ción de una solución acuosa de sulfato de cinc empleada
como electrólito en la obtención electrolítica de cinc,
que comprende controlar exactamente el peso de cinc en
10 polvo suministrado por el aparato automático de alimen-
tación de cinc en polvo a la primera y a la siguiente
etapas de purificación de manera que se retiran las
impurezas desde las anteriores etapas de purificación,
medir en forma continua mediante un medidor del pH los
15 valores del pH de soluciones de muestra muestreadas des-
de la etapa de purificación final, controlar exacta-
mente con los anteriores valores del pH medidos la can-
tidad de α -nitroso- β -naftol a añadir para el ion de
cobalto contenido en la citada solución acuosa de sul-
20 fato de cinc de dicha etapa de purificación final,
muestrear aparte la solución acuosa de sulfato de cinc
purificada procedente de dicha etapa de purificación
final para someterla a electrólisis y medir el conte-
nido de gas hidrógeno generado por electrólisis, con lo
25 que se determina el grado de pureza de dicha solución
acuosa de sulfato de cinc.

De acuerdo con otro aspecto de la presente in-
vención, se proporciona un aparato para alimentar auto-
máticamente cinc en polvo a la primera y siguientes

etapas de purificación para la purificación de una solución acuosa de sulfato de cinc utilizada como electrolito en la obtención electrolítica de cinc, que comprende una mesa, un alimentador del tipo de cinta sin fin guiada alrededor de una polea motriz y una polea impulsada montadas separadas en dicha mesa, una base dispuesta debajo de tal mesa, un elemento de soporte montado sobre dicha base y conectable mediante un pivote a dicha mesa para soportarla con movimiento oscilante, medios montados en la expresada mesa para detectar la carga impartida a la misma con lo que se mide el peso del cinc en polvo que es transportado por dicho alimentador tipo cinta sin fin, una tolva dispuesta encima de tal alimentador para almacenar el cinc en polvo en la misma, y un alimentador electromagnético dispuesto debajo del extremo inferior abierto de dicha tolva para alimentar sobre dicho alimentador tipo cinta sin fin el cinc en polvo descargado desde el extremo inferior abierto de la tolva. El aparato automático de alimentación de cinc en polvo de acuerdo con la presente invención es muy efectivo porque resuelve el problema con que se ha tropezado hasta la fecha en la automatización de la alimentación de cinc en polvo debido al hecho de que el peso de cinc en polvo suministrado puede ser medido exactamente sin necesidad de operadores.

En el aparato del indicado tipo, dichos medios para medir el peso del cinc en polvo pueden comprender una varilla rígida fijada a dicha mesa en una po-

sición adelantada con respecto a dicho elemento de soporte, y una cuba de carga prevista en dicha base opuestamente a la citada varilla y que comprende por lo menos un indicador de deformación acoplado a presión a dicha varilla.

5

En el aparato en cuestión, dichos medios para medir el peso del cinc en polvo pueden comprender un muelle interpuesto entre dicha mesa y dicha base para recibir la carga impartida por tal mesa, una varilla rígida de material magnético montada sobre la mesa, y un transformador diferencial dispuesto adyacente a dicha varilla, con lo que es detectada la variación de la inductancia de dicho transformador diferencial debido al movimiento vertical de dicha varilla para medir el peso del cinc en polvo que es transportado.

10

15

En el aparato de referencia, entre dicha tolva y dicho alimentador electromagnético se puede disponer un conducto que tiene una capacidad de almacenamiento de cinc en polvo menor que la de dicha tolva. La provisión del expresado conducto es ventajosa porque se puede aumentar la superficie de la sección del extremo inferior abierto de la citada tolva, con lo cual se evita la formación de cavidades en el cinc en polvo y su suspensión.

20

25

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un aparato para limpiar automáticamente la superficie de los electrodos de un medidor del pH empleado para medir el valor del pH de una solución purificada con α -nitroso- β -naftol para

5 extraer de la misma cobalto en la etapa de purificación final de una pluralidad de etapas de purificación en la obtención electrolítica de cinc, que comprende una cuba de medición que contiene muestra de solución suministrada para una sección purificada que ha de ser sometida a medición del valor del pH, una cuba de limpieza dispuesta adyacente a dicha cuba de medición y provista de un cepillo de limpieza montado en un eje giratorio para el giro de tal cepillo, medios para soportar en disposición movable verticalmente los citados 10 electrodos de dicho medidor del pH para disponer dichos electrodos en la posición de medición en la citada cuba de medición en la que el valor del pH de dicha solución purificada de la expresada cuba de medición es medida por el citado medidor del pH y en la 15 posición de limpieza en dicha cuba de limpieza en la que dichos electrodos son limpiados por el citado cepillo de limpieza, y medios para soportar en disposición horizontalmente oscilante dichos medios de soporte del electrodo para desplazar dichos electrodos del 20 citado medidor del pH entre la posición de medición del valor del pH en dicha cuba de medición y la posición de limpieza en dicha cuba de limpieza. El aparato automático de limpieza de electrodo es ventajoso porque el valor del pH de la solución purificada puede ser medido en forma continua y automática y se 25 puede obtener el control del pH del mismo de manera segura con lo que se puede también controlar con precisión el peso del α -nitroso- β -naftol suministrado.

Además, se puede reducir la cantidad de cobalto presente en la solución purificada por debajo de varios miligramos por litro y de este modo es posible obtener una solución neutra exenta de impurezas indeseables que afectan desfavorablemente la eficiencia de la corriente en la última sección de electrólisis.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para determinar la pureza de una solución acuosa de sulfato de cinc purificada en la etapa final de purificación de una pluralidad de etapas de purificación en la obtención electrolítica de cinc sobre la base de hallar que la pureza del electrólito empleado en la obtención electrolítica de cinc tiene una predeterminada relación con la cantidad de gas hidrógeno generado por electrólisis del electrólito, cuyo método comprende las etapas de muestrear una parte de dicha solución acuosa de sulfato de cinc purificada procedente de la etapa de purificación final para someter a dicha parte muestreada de dicha solución acuosa de sulfato de cinc a una electrólisis para generar una mezcla de gas hidrógeno y gas oxígeno, alimentar dicha mezcla de gas en una cámara de combustión cerrada e inflamar dicho gas hidrógeno de dicha mezcla de gases y medir la diferencia entre las presiones internas de dicha cámara de combustión antes y después de la combustión del gas hidrógeno en dicha cámara con lo que se mide el contenido del gas hidrógeno en la citada mezcla de gases.

De acuerdo con otro aspecto de la presente in-

vención, se proporciona un aparato para determinar la pureza de una solución acuosa de sulfato de cinc purificada en la etapa de purificación final de una pluralidad de etapas de purificación en la obtención electrolítica de cinc, que comprende una cuba electrolítica para electrólisis de una parte de la solución acuosa de sulfato de cinc muestreada desde la etapa de purificación final, con lo cual se genera una mezcla de gas hidrógeno y gas oxígeno, un elemento de cubierta o tapa que cubre dicha cuba electrolítica para definir un espacio cerrado entre tal elemento y dicha cuba, una cámara de combustión conectada a dicho espacio cerrado por medio de un conducto provisto de una válvula de apertura y cierre de circulación, de manera que el gas hidrógeno presente en la mezcla de gases generada por la electrólisis en dicha cuba electrolítica puede ser inflamada cuando dicha cámara de combustión se halla totalmente cerrada, medios para introducir en dicha cámara de combustión la mezcla de gases generada por la electrólisis de dicha cuba electrolítica y llenar dicho espacio cerrado, un calefactor de encendido dispuesto en dicha cámara de combustión para inflamar dicho hidrógeno de dicha mezcla de gases y un indicador de presión conectado a dicha cámara de combustión para medir la presión interna de dicha cámara de combustión antes y después de la combustión de dicho gas hidrógeno con lo que se mide el contenido de dicho gas hidrógeno de dicha mezcla de gases para determinar la pureza de dicha solución acuosa de sulfato de

cinc purificada sobre la base del contenido de gas hidrógeno así medido.

5 En el aparato en cuestión, dichos medios para introducir dicha mezcla de gas hidrógeno y gas oxígeno en dicha cámara de combustión comprenden un conducto en forma de U que por un extremo está conectado a una cuba de rebose, en tanto que por el otro extremo está conectado a la pared de fondo de dicha cámara de combustión para suministrar líquido en dicha cámara desde dicha cuba de rebose hasta un nivel de líquido determinado por el nivel de rebose de dicha cuba de rebose, un tubo de desagüe conectado a una parte inferior de dicho conducto de conexión y dotado de una válvula para hacer el desagüe del líquido procedente de dicha cámara de combustión, un indicador de nivel dispuesto en dicho conducto de conexión para detectar la descarga completa del líquido desde dicha cámara de combustión cuando el líquido es descargado de dicha cámara de combustión, una válvula dispuesta en dicho conducto de conexión adyacente al otro extremo de dicho conducto de conexión conectado a dicha cámara de combustión para permitir e interrumpir la circulación del líquido a través de dicho conducto de conexión, y un tubo de salida conectado a la pared de fondo de dicha cámara de combustión y dotado de una válvula para dar salida a los gases quemados a la atmósfera desde dicha cámara de combustión.

25 El expresado aparato puede comprender, además, un primer elemento de imán dispuesto en el interior de

dicha cámara de combustión para agitar la mezcla de gas introducida en dicha cámara de combustión, un segundo elemento de imán dispuesto fuera de dicha cámara de combustión en posición opuesta a dicho primer elemento de imán, y un motor que en un extremo de su eje giratorio es portador de dicho segundo elemento de imán.

El aparato de que se trata puede comprender, además, un transmisor de diferencia de presión para transmitir a un dispositivo registrador la señal representativa de la diferencia de presión de dicha cámara de combustión detectada por dicho manómetro.

Los citados y otros objetivos, aspectos y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a través de la siguiente descripción detallada con referencia a los dibujos adjuntos.

En dichos dibujos:

La figura 1 es un esquema que ilustra una secuencia de operaciones de una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la presente invención apto para llevar a cabo automáticamente la purificación de una solución de sulfato de cinc empleada como un electrolito en la obtención electrolítica de cinc.

La figura 2 es una vista en alzado esquemática que ilustra la estructura básica de un aparato de acuerdo con la presente invención apto para alimentar automáticamente un material pulverulento tal como cinc en polvo.

La figura 3 es una vista en sección de una porción de tolva representada en la figura 2.

La figura 4 corresponde a una vista esquemática que ilustra el principio básico de medición del peso total del material pulverulento que es transportado por un alimentador del tipo de cinta sin fin representado en la figura 1.

5

La figura 5 es un esquema de circuito de medidores de deformación empleados en la presente invención como unos medios para medir el peso del material pulverulento.

10

Las figuras 6 a 9 son respectivamente un alzado lateral derecho, un alzado lateral izquierdo, un alzado frontal y una vista en planta de una forma de realización práctica preferida del aparato automático de alimentación de material pulverulento de acuerdo con la presente invención.

15

La figura 10 es un diagrama de bloques de un sistema de control preferiblemente empleado con el aparato automático de alimentación de material pulverulento de la presente invención.

20

La figura 11 es un gráfico que muestra los datos del peso del material pulverulento medido por los medios de medición de peso y registrados en un registrador de peso instantáneo ilustrado en la figura 10.

25

La figura 12 es una vista en perspectiva de un aparato apto para limpiar automáticamente los electrodos de un medidor del pH empleado en la presente invención.

La figura 13 es una vista en perspectiva de medios para provocar el movimiento giratorio del bloque

de soporte ilustrado en la figura 12.

La figura 14 es una vista en perspectiva ampliada de un cepillo de limpieza y partes asociadas que se ilustran en la figura 12.

5 La figura 15 es un esquema de la etapa final de la sección de purificación en la obtención electro-lítica de cinc y muestra la posición del aparato de la presente invención apta para limpiar automáticamente los electrodos del medidor del pH.

10 La figura 16 es un gráfico que ilustra los datos medidos del valor del pH de la solución acuosa de sulfato de cinc purificada cuando los electrodos del medidor del pH son limpiados por el aparato automático de limpieza de la presente invención.

15 La figura 17 es un gráfico ilustrado con fines de comparación y que muestra los datos medidos del valor del pH cuando el mismo es medido sin limpiar los electrodos del medidor del pH.

20 La figura 18 es una vista esquemática de un aparato de acuerdo con la presente invención apto para determinar la pureza de la solución acuosa de sulfato de cinc purificada empleado en la obtención electro-lítica de cinc.

25 La figura 19 es una vista en alzado frontal ampliado de parte del aparato representado en la figura 18.

La figura 20 es una vista en planta considerada por la línea III-III de la figura 19.

Las siglas en las figuras significan:

FIG. 1

	MTC	Mineral tostado de cinc.
	LSSL	Lixiviación y separación de la sección de sólido y líquido.
5	CP	Cinc en polvo
	SZnSO	Solución de ZnSO
	AAAPCP	Aparato de alimentación automática de cinc en polvo.
	1ª P	1ª Purificación.
10	2ª P	2ª "
	3ª P	3ª "
	4ª P	4ª "
	E	Espesador
	CR	Circulación de rebose
15	CF	" del fondo
	F	Filtro
	MT Cu-Cd	Mineral tostado de Cu-Cd
	1 Cd	Instalación de Cd
	ADGP	Aparato para la determinación del grado de pureza
20	α -n- β -n	α -nitroso- β -naftol
	AMpH	Aparato para medición del pH
	CA	Carbono activo
	2º R	2º residuo
25	3º R	3º residuo
	SAZnSO ₄ P	Solución acuosa de Zn SO ₄ pura
	SL	Sección de lixiviación.
	SE	Sección de electrólisis

FIG 5

A Amplificador.

FIG 11

5 VE 63kg/h Valor establecido: 63 kg/hora
VE 75kg/h " " 75 kg/hora
CA kg/h Cantidad de alimentación kg/hora
T Tiempo

FIG 16

10 EAC Aparato empleando cepillo
vpH valor pH
PM 15 min. Período de medición: 15 min.
PL 15 min. " " lavado ; 15 min.
(CPC: 2 min. Conteniendo período de cepillado: 2 min.)
15 EAA Electrólito añadido
AM medición
T Tiempo

FIGURA 17

20 NEAC Aparato no empleando cepillado
vpH Valor pH
EAA Electrólito añadido
T Tiempo

FIG 20

M Líquido

25 A continuación se describirá la manera de purificar sulfato de cinc acuoso con cinc en polvo. En el suministro en forma automática del cinc en polvo empleado en la obtención electrolítica de cinc, una tolva -1- que contiene material pulverulento tal como cinc en polvo -2- está fijada en posición con medios de fijación

(no ilustrados en la figura 2). La tolva -1- está provista en su extremo superior de una abertura -3- de carga de cinc en polvo, en tanto que en el extremo inferior está dotada de un orificio de descarga -4-. La sección transversal de la tolva -1- disminuye gradualmente desde la parte superior hacia la parte inferior, como se aprecia en la figura 2. Con el fin de evitar el denominado efecto de abovedamiento o formación de cavidades debido a la coagulación del cinc en polvo -2- en el extremo inferior de la tolva -1-, está montado un vibrador -5- en una porción apropiada de la tolva, tal como se ilustra.

El cinc en polvo -2- tiene un peso específico aparente considerablemente grande, es higroscópico y tiende a coagularse cuando es sometido a fricción excesiva como se ha indicado anteriormente. Así, el llamado abovedamiento tiende a ocurrir especialmente en la porción extrema inferior de la tolva -1- debido al movimiento de gravitación del cinc en polvo -2-. El orificio inferior u orificio de descarga -4- de la tolva -1- debe tener una sección transversal predeterminada apropiada con el peso deseado del cinc en polvo -2- descargado continuamente desde el orificio de descarga -4-. De acuerdo con la presente invención, se ha previsto un conducto en rampa -6- que forma una prolongación extrema inferior de la tolva -1- con el fin de evitar dicho indeseable abovedamiento del cinc en polvo -2- en la tolva -1-. Este conducto en plano inclinado -6- tiene una capacidad menor que la de la tolva -1- y sirve como un elemento secundario de almacena-

miento. De este modo, el cinc en polvo -2- no es descargado directamente de la tolva -1- y el peso predeterminado del cinc en polvo -2- es almacenado en el conducto vertedor en rampa -6- antes de ser descargado. El orificio extremo superior del conducto vertedor en rampa -6- tiene una sección transversal mayor que la del orificio de descarga -4- de la tolva para eliminar impedimentos del libre movimiento de descenso del cinc en polvo -2- debido a la sección transversal gradualmente reducida de la tolva -1-. Por tanto, se puede evitar el indeseable abovedamiento o formación de huecos en el cinc en polvo en la porción extrema inferior de la tolva -1-. Además, el cinc en polvo en el conducto en rampa vertedor -6- está asimismo exento del indeseable abovedamiento porque cualquier carga importante que de lugar a la coagulación del mismo no es aplicada directamente.

El indeseable abovedamiento puede ser evitado mas eficazmente disponiendo una cadena -7- en la superficie de la pared interior del conducto en rampa -6- como se ilustra en la figura 3. Esta cadena -7- está soldada o remachada a la superficie de la pared interior del conducto en rampa -6- para asegurar el suave movimiento de descenso del cinc en polvo -2-. La sección transversal del orificio extremo inferior -8- del conducto en rampa -6- se puede hacer menor que la del orificio extremo inferior -4- de la tolva -1- en virtud de la conexión del conducto en rampa -6- al extremo inferior de la tolva -1- como se ilustra en las figuras 2 y 3. Debajo del orificio extremo inferior -8- del

conducto en rampa -6- está dispuesto un alimentador electromagnético -9- como se representa en las figuras 2 y 3 de manera que se puede controlar la cantidad de cinc en polvo descargada por el conducto en rampa -6-, controlando adecuadamente la amplitud de la vibración del alimentador electromagnético -9-.

Con referencia a la figura 2, debajo del alimentador electromagnético -9- está dispuesta una mesa horizontal -10-. Sobre una porción extrema frontal y una porción intermedia de la superficie superior de la mesa -10- están montadas respectivamente una polea motriz -11- y una polea de retorno -12-. Alrededor de la polea motriz -11- y de la polea de retorno -12- está guiado un alimentador tipo cinta sin fin -13- destinado a transportar el cinc en polvo descargado hacia una sección de purificación (no ilustrada) cuyo cinc en polvo pasa a través de un conducto -14- fijado a un bastidor (no ilustrado en la figura 2). En un extremo posterior de la superficie superior de la mesa -10- está montado un motor -15-. Se ha previsto una correa -16- guiada sobre la polea de retorno -12- y una polea -17- del eje -18- del motor que acciona el alimentador tipo cinta sin fin -13-. En una parte adecuada de la superficie inferior de la mesa -10- están fijados dos soportes -19- que se articulan por medio de un eje -22- al elemento de soporte -20- apoyado sobre una base -21- de modo que la mesa -10- es inclinable u oscilante alrededor del eje -22-.

Una barra rígida -23- se extiende hacia abajo

desde una porción adecuada de la superficie inferior de la mesa -10- de manera que se puede medir el peso del cinc en polvo -2- transportado sobre el alimentador tipo cinta sin fin -13-, detectando para ello la carga aplicada a la mesa -10-. En la superficie superior de la base -21- está fijada una pila piezoeléctrica -24- que comprende cuatro medidores de deformación $-G_1-$ a $-G_4-$, cuya pila está acoplada con la barra -23- para detectar la carga aplicada por tal barra.

En una porción posterior de la superficie inferior de la mesa -10- está fijado un contrapeso -25- con objeto de mantener tal mesa en posición horizontal. En una porción adecuada de la superficie inferior de la mesa -10- está fijado un elemento de soporte -26- que sostiene un contrapeso de ajuste para el ajuste preciso del contrapeso. El peso del contrapeso de ajuste -27- es comparado con el peso detectado por la pila piezoeléctrica -24-.

La pila piezoeléctrica -24- detecta la carga aplicada por la barra -23-, detectando para ello las variaciones en la resistencia de los medidores de deformación $-G_1-$ a $-G_4-$. Con objeto de compensar errores de la carga detectada debidos al coeficiente de temperatura de la resistencia, los cuatro medidores de deformación $-G_1-$ a $-G_4-$ están dispuestos de modo que constituyen un puente Wheatstone, como se aprecia en la figura 5. La carga de la barra -23- es aplicada a uno de los medidores de deformación del par de medidores de deformación opuestos, por ejemplo, $-G_1$ y $-G_3-$ ó $-G_2$ y

-G₄- .

Otros medios adecuados para medir el peso del cinc en polvo pueden comprender un muelle helicoidal interpuesto entre el extremo inferior de la barra -23- y la base -21- para recibir la carga de la mesa -10-, y un transformador diferencial dispuesto adyacente a la barra -23-, de modo que puede detectar la carga aplicada a la barra -23-, detectando para ello las variaciones en la inductancia del transformador diferencial debidas al movimiento vertical de la barra -23-. También se pueden utilizar otros medios, tal como una palanca que puede estar conectada por un extremo a la barra -23- para detectar el movimiento vertical de tal barra -23-.

Con referencia a la figura 4, se describirá un método para medir el peso total -Q- del cinc en polvo transportado por el alimentador tipo cinta sin fin -13- en el período de tiempo predeterminado, midiendo para ello la carga aplicada a la barra -23-. Un peso instantáneo $q(t)$ (kg/sec) transportado por el transportador tipo cinta sin fin -13- viene dado por la ecuación siguiente.

$$q(t) = W(t) \cdot V(t) \dots\dots\dots(1)$$

donde $W(t)$ (kg/m) es el peso unitario del cinc en polvo sobre el alimentador tipo cinta sin fin -13-, y $V(t)$ (m/seg) es la velocidad de transporte del alimentador tipo cinta sin fin -13-.

La presión instantánea $F(t)$ (kg) aplicada a la pila piezoeléctrica -24- viene dada por la siguiente

ecuación.

$$F(t) = W(t) \cdot \frac{L_1}{L_2} \dots\dots\dots (2)$$

donde L_1 [m] es una mitad de la longitud total del alimentador tipo cinta sin fin -13-, y L_2 [m] es la distancia horizontal entre el punto de giro y el centro de la pila piezoeléctrica -24-.

5

Por tanto, el peso total transportado Q [kg] viene dado por la ecuación siguiente:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} q(t) \cdot dt \dots\dots\dots (3)$$

10

$$= \int_{t_1}^{t_2} W(t) \cdot V(t) \cdot dt$$

Puesto que $V(t)$ es constante, Q se expresa como sigue:

$$Q = \frac{L_2}{L_1} \cdot V \int_{t_1}^{t_2} F(t) \cdot dt = K \int_{t_1}^{t_2} F(t) \cdot dt \dots\dots (4)$$

15

Como se aprecia por la ecuación (4), el peso total transportado Q viene dado, midiendo para ello la fuerza $F(t)$ desde el tiempo t_1 al tiempo t_2 , y multiplicando el valor de la integración por K que es constante.

20

Con referencia a las figuras 6 a 9, se describirá otra forma preferida de realización del aparato para suministrar automáticamente el cinc en polvo de acuerdo con la presente invención.

25

El cuerpo -30- del aparato de alimentación automática está montado sobre una estructura de viga reforzada -31- a la que está fijada una estructura de bastidor -32- de acero acanalado. Sobre la estructura de bastidor -32- está fijada otra estructura de bastidor

-33- de acero acanalado. Al elemento de bastidor -33- está fijada una tolva -1- provista de un orificio de carga -3- de cinc en polvo, y un conducto en rampa vertedor -6- que forma una prolongación extrema inferior de la tolva -1- está conectado al cuerpo -30- del aparato por medio de una junta flexible -34-. Desde la estructura de viga -31- se prolonga hacia arriba una escalera -35- hasta una posición adecuada por encima de la tolva -1- de manera que un operador puede observar el estado del cinc en polvo -2- en la tolva -1-.

El cuerpo -30- del aparato de alimentación automática está constituido por una pluralidad de elementos de acero acanalado, en cuyo cuerpo está soportada una mesa -10- que es oscilante sobre un elemento de soporte -20-. La mesa -10- está constituida por un par de elementos -36- de acero acanalado que se extienden en paralelo entre sí en la dirección longitudinal del cuerpo -30- y una pluralidad de elementos -37- de acero acanalado se extienden en la dirección lateral para la interconexión de los elementos -36-. Un eje -38- está montado por sus extremos opuestos sobre sendos apoyos -39- montados en una porción posterior de los elementos -36-, y otro eje -40- está apoyado por sus extremos en dos apoyos -41- montados en una porción frontal de los elementos -36-. Una polea motriz -11- y una polea de retorno -12- están montadas sobre los respectivos ejes -40- y -38-, y el alimentador tipo cinta sin fin -13- está guiado alrededor de dichas poleas -11- y -12-. Entre los elementos -36- está dispuesta una polea loca

-42- acoplada con el alimentador tipo cinta sin fin -13-, como se ilustra en la figura 8. En esta figura puede apreciarse que dos elementos separados verticales -43- están fijados a uno de los elementos -44-, que constituyen el cuerpo -30- del aparato, y un elemento horizontal -45- conecta los extremos inferiores de los elementos verticales -43- para constituir medios de soporte -46- para una polea de tensión -47- que aplica una tensión a la cinta sin fin -13-. A través del elemento horizontal -45- se extiende un tornillo de ajuste -48- para ajustar la posición vertical de la polea de tensión -47- que es movable verticalmente a lo largo de la superficie de la pared interna de los elementos verticales -43-.

En la estructura ilustrada en la figura 8, en el cuerpo -30- está dispuesto un transformador diferencial -49- que es apto como medio para medir el peso del cinc en polvo transportado por el alimentador -13-. El transformador diferencial -49- está asociado con una varilla rígida de un material tal como hierro (no ilustrada) fijada a un elemento de conexión -50-. Este elemento de conexión -50- está unido a la mesa -10- por dos elementos de soporte -51- y está conectado también por un muelle helicoidal de tensión -52- a otros dos elementos de soporte -53- fijados al cuerpo -30-.

Un contrapeso adecuado -27- está soportado por un elemento de soporte -26- en la mesa -10- y a la superficie superior del cuerpo -30-, está articulado un elemento de cubierta -54- de manera que puede ser reti-

rado el contrapeso -27-.

5 La polea de tensión -47- y el elemento de soporte de mesa -20- están dispuestos alineados en la misma línea vertical con el fin de que la resistencia aplicada por la polea de tensión -47- a la cinta movable -13- no pueda afectar desfavorablemente al equilibrio de la mesa -10- existiendo el movimiento oscilante de la mesa -10- a la deseada posición horizontal.

10 La porción posterior de la mesa -10- es descendente escalonadamente hacia abajo con relación a la porción frontal extrema como se aprecia en la figura -8- para proporcionar un espacio para el montaje de un motor -15-. El motor -15- está montado sobre la porción extrema posterior escalonada de la mesa -10-. En el eje 15 -18- del motor está montada una polea -17-, y una cinta -16- está guiada alrededor de dicha polea -17- y la polea de retorno -55- montada sobre el eje -38-. Se ha previsto un rodillo tensor -56- para aplicar tensión a la correa -16-. El eje de este rodillo -56- se aloja 20 en disposición deslizante en una ranura -57- formada en una placa de soporte -58- soldada a la mesa -10- de modo que se puede ajustar adecuadamente la tensión aplicada a la correa -16-.

25 Un alimentador electromagnético -9- para alimentar el cinc en polvo suministrado por el conductor vertedor en rampa -6- sobre la cinta -13- está montado a través de un muelle aislante de la vibración -59- a un par de soportes -60- fijados al cuerpo -30- del aparato como se ilustra en la figura 8. La figura 10

representa un sistema de control empleado preferiblemente para el aparato ilustrado en la figura 2.

5 La carga aplicada a la barra -23- es convertida en una señal de voltaje que aparece como salida del circuito en puente ilustrado en la figura 5, o el transformador diferencial. La señal es alimentada a través de un amplificador A a un controlador -61- que es accionado a través de un transformador de energía -62-. El valor de la carga aplicada a la barra -23- es indicado en un indicador de peso instantáneo -64- conectado con el controlador -61- y, al mismo tiempo, registrado en el registrador de peso instantáneo -63- conectado con el controlador -61-. Con el controlador -61- está conectado también un indicador de integración de peso -65- para dar una representación digital a la integración de peso. El alimentador electromagnético -9- está conectado con un panel de control -66- a través del cual se puede ajustar el peso del cinc en polvo suministrado a través de la tolva -1- sobre el alimentador tipo cinta sin fin -13-. Al panel de control -66- es suministrada una señal de control procedente del controlador -61- a través de un indicador que indica el valor del peso predeterminado y el valor de peso del cinc en polvo suministrado a través de la tolva y controla automáticamente el peso del cinc en polvo transportado con objeto de controlar la igualdad con el valor del peso predeterminado.

10

15

20

25

La figura 11 es un gráfico que ilustra los valores de peso que son obtenidos en 24 horas e indicados

por el indicador de peso instantáneo -64- de la figura 6. En la figura 11, el valor predeterminado del peso es cambiado desde 75 kg/hora a 63 kg/hora después de 18 horas.

5 Con referencia a la figura 12, una solución de muestra es suministrada desde una sección de purificación de un sistema de instalación electrolítica de cinc a una cuba de medición -68- a través de un conducto flexible -69-, y a la cuba de medición -68- está

10 yuxtapuesta una cuba de limpieza -70-. Una parte de la solución de muestra suministrada a la cuba de medición -68- es descargada por rebose desde tal cuba, o por medios de descarga adecuados (no ilustrados) dispuestos en el fondo de la cuba de medición -68-. A través

15 de conductos flexibles -72- es suministrado un líquido de limpieza o agua de lavado a la cuba de limpieza -70- y es descargado por rebose desde la cuba de limpieza -70- o por medios apropiados (no ilustrados) dispuestos en el fondo de la citada cuba de limpieza. Se

20 ha previsto otro conducto flexible -71- de suministro de aire comprimido, que se extiende hasta la cuba de limpieza -70-. En esta cuba está dispuesto un cepillo de limpieza -73- montado sobre un eje giratorio -74-. Se ha previsto un motor -75- que está montado sobre un

25 bastidor -76- y que acciona el eje giratorio -74-.

Se ha previsto un elemento de soporte -77- dispuesto adyacente a la cuba de medición -68- y a la cuba de limpieza -70- que soporta un bloque de soporte giratorio -78-. Como se ilustra en la figura 13, una

5 biela -79- conecta la parte inferior del bloque de soporte -78- con un vástago -80- de un cilindro de fluido, tal como un cilindro neumático dispuesto horizontalmente en una caja de cilindro -82-. De este modo, el bloque de soporte -78- oscila alrededor del eje del soporte -77- en respuesta al movimiento horizontal de vaivén o alternativo del vástago -80- del cilindro neumático -81-. En un lado del bloque de soporte -78- está fijado verticalmente otro cilindro de fluido, tal como un cilindro neumático -83-. Desde el cilindro neumático -83- se extiende hacia abajo un vástago -84- que soporta en su extremo inferior un portaelectrodos -86- que soporta los electrodos de un medidor del pH. Al otro lado del bloque de soporte -77- está dispuesto un panel de control -87- que comprende medios para controlar el movimiento alternativo de los vástagos -80- y -84- de los respectivos cilindros -81- y -83- y medios para controlar el movimiento oscilante del bloque de soporte -78- Al panel de control -87- está conectada una unidad neumática -88- que es accionada en respuesta a la alimentación de una señal de control procedente del panel de control -87- y el suministro de aire comprimido al conducto flexible de aire -71- y a los cilindros neumáticos -81- y -83-.

25 El cilindro neumático -83- es accionado de modo que introduce los electrodos del medidor pH en la solución de muestra contenida en la cuba de medición -68- cuando se mide el valor del pH de la solución de muestra en dicha cuba de medición -68-. Después de un predeter-

minado periodo de tiempo dentro del cual los electrodos son empleados para la medición del valor del pH de la solución de muestra en la cuba de medición -68-, es accionado nuevamente el cilindro neumático -83- que empuja los electrodos hacia arriba desde la posición sumergida en la cuba de medición -68-. Entonces el bloque de soporte -78- oscila por la acción del cilindro neumático -81- y dispone los electrodos encima de la cuba de limpieza -70-. El cilindro neumático -83- es accionado nuevamente y sumerge los electrodos en el agua de limpieza contenida en la cuba de limpieza -70- y, en la posición sumergida, el cepillo de limpieza -73- se halla en contacto con la superficie de los electrodos del medidor del pH. El aire comprimido suministrado a través del conducto flexible de aire -71- al agua de lavado contenida en la cuba de limpieza -70- produce burbujas de aire en el agua de lavado para limpiar la superficie de los electrodos, mientras que, al mismo tiempo, la superficie de los electrodos es sometida a un cepillado por el cepillo de limpieza giratorio -73-. La limpieza con las burbujas de aire continúa durante 15 minutos aproximadamente y el cepillado con el cepillo de limpieza dura aproximadamente 2 minutos. Después de terminada la operación de limpieza, es accionado nuevamente el cilindro neumático -83- que empuja los electrodos del medidor del pH hacia arriba desde la posición sumergida en la cuba de limpieza -70- y luego es accionado el cilindro neumático -81- que dispone los electrodos encima de la cuba de medición

-83-, siendo luego accionado el cilindro neumático -83- que provoca de nuevo el descenso de los electrodos y los sitúa en la posición de medición de valor del pH en la cuba de medición -68-.

5 El medidor del pH dotado del aparato automático de limpieza se dispone en la tercera etapa de la sección de purificación en la obtención electrolítica de cinc, como se muestra en la figura 15. Con referencia a la figura 15, esta tercera etapa de sección de purificación de cobalto comprende una primera a una cuarta
10 cubas de purificación, un filtro prensa -89- y una cuba de filtración -90-. Con la referencia numérica -90a- se indica una cuba de un reactivo N-N. La referencia numérica -90b- designa una cuba de un electrólito. La
15 referencia numérica -90c- indica una cuba de carbono activo. La referencia numérica -90d- designa un tubo conectado a la segunda etapa de la sección de purificación. En la tercera etapa de la sección de purificación, la
20 solución purificada de la que se extraen impurezas tales como cobre, cadmio y níquel, en la primera y en la segunda etapas de la sección de purificación por adición de cinc en polvo y otro reactivo, se emple como líquido de partida. El α -nitroso- β -naftol o el denominado reactivo N-N se añade a dicho líquido de partida
25 para extraer de 8 a 18 mg/l de cobalto contenidos en el mismo. En esencia, en el proceso de purificación que se describe, el electrólito se agrega al líquido de partida de la cuba de la primera etapa de la sección de purificación de manera que el valor del pH (aproximi-

madamente pH:6) del líquido de partida es ajustado al valor predeterminado. El reactivo N-N se añade también al líquido de partida de la cuba de la primera etapa de la sección de purificación y reacciona con ion de cobalto de manera que forma un precipitado que es químicamente estable. El medidor del pH dotado del aparato automático de limpieza del electrodo está dispuesto a la salida de la cuba de la primera etapa de la sección de purificación y la solución de muestra se suministra en forma continua por medición de una bomba de muestreo (no representada) a la cuba de medición de manera que se puede medir en forma continua el valor del pH de la solución de muestra que sale de la cuba para la primera etapa de la sección de purificación.

Los resultados de la medición por el medidor del pH dotado del aparato de limpieza automática del electrodo se indican en la figura 16 y se debe comparar con los resultados indicados en la figura 17 que son obtenidos sin limpiar la superficie de los electrodos. En la figura 16 puede apreciarse que la forma de la onda a que representa el valor del pH de la solución de muestra sometida a purificación de cobalto mediante α -nitroso- β -naftol es substancialmente uniforme y exenta de cualquier distorsión incluso después de varios días. La forma de la onda a aparece substancialmente rectangular debido a la repetición alternativa de la medición y la limpieza. Así, mediante el empleo del aparato de limpieza automática del electrodo de la presente invención se lleva a cabo en forma continua

la medición de manera segura durante una semana. En comparación con el caso precedente, el caso ilustrado en la figura -17- que no adopta la limpieza, incrementa el valor del pH a progresivamente con el tiempo aproximadamente en 115% del valor del pH de partida a pesar de un control del pH suficiente.

Por la descripción precedente se comprende que el medidor del pH dotado del aparato de limpieza automática del electrodo es ventajoso porque se puede llevar a cabo de manera segura la medición continua del valor del pH durante una semana sin necesidad de ningún mantenimiento, mientras que la medición continua con el medidor del pH de la técnica conocida ha sido limitada a un corto período de tiempo del orden de varias horas. Además, la presente invención proporciona ventajas adicionales tales como que se puede extraer fácilmente el polvo de los electrodos del medidor del pH y que la prueba tampón (prueba de solución normalizada) durante la sustitución de los electrodos del medidor del pH, así como el mantenimiento del medidor del pH, se pueden llevar a cabo fácilmente dentro de un corto período de tiempo.

Con referencia a la figura 18, una parte de una solución acuosa de sulfato de cinc purificada es muestreada desde el recorrido de circulación de la solución de sulfato de cinc acuosa purificada hacia cubas electrolíticas industriales (no ilustradas) y su acidez se ajusta de manera que es constante, añadiéndole para ello cantidades adecuadas de ácido sulfúrico

y agua o soluciones acuosas de sulfato de cinc que contienen ácido sulfúrico libre. Tal electrólito de muestra -91- (solución de sulfato de cinc purificada) se ilustra contenida en una cuba electrolítica de pequeño tamaño -92- utilizada para la medición de la pureza de la solución acuosa de sulfato de cinc purificada -91-.

Un ánodo -93- constituido por una placa de 10 mm. de espesor de plomo que contiene plata y un cátodo -94- constituido por una placa de 4 mm de espesor de aluminio se sumergen en el electrólito -91- contenido en la cuba -92- de pequeño tamaño para electrolizar el electrólito de muestra -91- (solución de sulfato de cinc purificada). Esta cuba electrolítica de pequeño tamaño -92- está dispuesta en una tina -95- y se halla cubierta por un elemento de cubierta o tapa -96- que define entre el mismo y la cuba electrolítica -92- un espacio cerrado -97-. En la tina -95- se coloca agua de manera que se puede mantener substancialmente constante la temperatura del electrólito -91- en la cuba electrolítica -92- y se pueden aislar del aire atmosférico los gases generados en la electrólisis.

Desde la pared superior de la cubierta -96- se prolonga un conducto -99- que conecta el espacio cerrado -97- formado encima de la cuba electrolítica -92- con una cámara de combustión -100-, de manera que una mezcla gaseosa de gas hidrógeno y gas oxígeno generada por la electrólisis del electrólito -91- en la cuba electrolítica -92- puede ser alimentada por el conducto -99- a la cámara de combustión -100-. En el

compuerto -99- está dispuesta una válvula de solenoide de tres vías -101-. Esta válvula se apoya sobre una placa de soporte -102- montada en el cuerpo de la cámara de combustión -100- como se aprecia en las figuras 19 y 20. Dicha válvula de solenoide de tres vías -101- tiene tres posiciones de funcionamiento. En la primera posición, permite la circulación de la mezcla gaseosa generada en la cuba electrolítica -92- hacia la cámara de combustión -100- y en la segunda posición, interrumpe la circulación de mezcla gaseosa hacia la cámara de combustión -100-, mientras que en la tercera posición, actúa de modo que descarga la mezcla gaseosa a la atmósfera.

Se ha previsto un conducto -103- de conexión en forma de U que por un extremo está conectado con una cuba de rebose -104- dotada de un orificio de rebose -105-, en tanto que por el extremo opuesto está conectado con la pared inferior de la cámara de combustión -100-. Con el conducto de conexión en U -103- está conectado un tubo de desagüe -106- provisto de una válvula de solenoide -107-. Se ha previsto un conducto de suministro de líquido -108- dotado de una válvula de solenoide -109- y que termina encima de la cuba de rebose -104- para el suministro de un líquido a la misma, luego, a través del conducto de conexión -103-, a la cámara de combustión -100- hasta un nivel de líquido que viene determinado por el nivel de rebose -L- en la cuba de rebose -104-. Así, la mezcla gaseosa generada por la electrólisis en la cuba electrolítica -92- y que

ocupa el espacio cerrado -97- formado debajo de la cubierta -96- es conducida (aspirada) a la cámara de combustión -100- cuando es descargado el líquido con que está llena la cámara de combustión -100- hasta que el nivel del líquido de esta cámara desciende hasta el nivel inferior.

Se ha previsto una válvula de solenoide -110- que está dispuesta en el conducto de conexión en U -103- adyacente al extremo del mismo conectado a la cámara de combustión -100- y coopera con la válvula de solenoide -107- dispuesta en el tubo de desagüe -106- para controlar la carga y descarga del líquido al interior y al exterior de la cámara de combustión -100-. La válvula de solenoide -107- está dispuesta a un nivel inferior al de la válvula de solenoide -110-. En el conducto de conexión en U -103- está dispuesto un detector de nivel -111- en un nivel ligeramente situado por encima de la válvula de solenoide -107-, pero por debajo de la posición de la válvula de solenoide -110- para detectar si el líquido de la cámara de combustión -100- está o no completamente descargado. La válvula de solenoide -109- dispuesta en el conducto de suministro de líquido -108- es controlada por un temporizador para dar el suministro de líquido en la cuba de rebose -104- desde el conducto -108-. Cualquier exceso del líquido suministrado a la cuba de rebose -104- después de la obtención del nivel de rebose -L- en la cuba -104- es descargado por el orificio de rebose -105-. Así, es mantenido el nivel de líquido constante en la cuba de

rebose -104-. Desde la pared superior de la cámara de combustión -100- se prolonga un tubo de salida de gas provisto de una válvula de solenoide -113- para dar salida a los gases a la atmósfera. Dicha válvula de solenoide está asimismo montada sobre la placa de soporte -102- como se aprecia en las figuras 19 y 20. La válvula de solenoide -113- es empujada hacia la posición abierta cuando se desea dar salida a los gases desde la cámara de combustión -100- a la atmósfera. En este momento, la válvula de solenoide -110- se halla también en la posición abierta, mientras que la válvula de solenoide -107- se encuentra en la posición cerrada.

La válvula de solenoide -113- es cerrada mientras se mantiene la válvula de solenoide -110- en la posición abierta después de que la válvula de solenoide -109- controlada por el temporizador es empujada a la posición cerrada para cesar el suministro de líquido a la cuba de rebose -104- desde el conducto de suministro de líquido -108-. Luego se abre la válvula de solenoide -107- para descargar el líquido de la cámara de combustión -100- a través de la válvula de solenoide -110- y la porción asociada del conducto de conexión en -103-. Después, la mezcla gaseosa alojada en el espacio cerrado -97- es conducida (aspirada) a la cámara de combustión -100- debido a la descarga del líquido desde dicha cámara. La válvula de solenoide de tres vías -101- es cambiada a la posición en la que interrumpe la circulación de gas a través del conducto -99-. La válvula de solenoide -110- es empujada a la posición cerrada

para cerrar completamente la cámara de combustión -100-.

En la superficie interna de la pared superior de la cámara de combustión -100- está montado un medio de encendido o calefactor -114- para inflamar la mezcla gaseosa contenida dentro de la cámara de combustión -100-. Se ha previsto un agitador -115- constituido por una barra imantada dispuesto en la cámara de combustión -100- adyacente a la pared inferior de la misma para agitar la mezcla gaseosa sometida a combustión, acortar el tiempo requerido para la combustión de la mezcla gaseosa y asegurar la completa combustión del gas hidrógeno. Debajo de la pared inferior de la cámara de combustión -100- está dispuesto un motor -116-. Se ha previsto un imán montado en el extremo superior del eje del motor opuesto al agitador de barra imantada -115- de la cámara de combustión -100- para determinar el giro del agitador -115-. Un detector de presión -117- está soportado con un elemento de soporte -118- y está conectado a la cámara de combustión -100- por un conducto -119- que se extiende a través de la pared superior de la cámara de combustión -100- por el interior de la misma para detectar la presión interna en tal cámara de combustión -100-. La diferencia de presión en la cámara de combustión entre antes y después de la combustión del gas hidrógeno es medida por el detector de presión -117- para conocer el contenido del gas hidrógeno en la mezcla gaseosa, y luego es calculada la pureza de la solución acuosa de sulfato de cinc purificada sobre la base del contenido de gas hidrógeno de-

tectado. Como se aprecia en la figura -19- en el detector de presión -117- está dispuesto un transmisor de diferencia de presión -120- para transmitir la diferencia de presión a un registrador (no ilustrado).

5 En el funcionamiento, la cuba electrolítica -92- se ajusta en condiciones electrolíticas predeterminadas. Por ejemplo, la densidad de corriente se ajusta a 600 A/m², la distancia entre los ánodos -93- y el cátodo -94- es de 34 mm., la composición del electrólito: 91,70 g/l de cinc y 90 g/l de ácido sulfúrico, y la temperatura del electrólito -91- 35°C. Luego se suministra corriente a los electrodos para iniciar la electrólisis con lo que se genera gas hidrógeno en el cátodo -94- y gas oxígeno en los ánodos -93-. El aire o los gases presentes con anterioridad en el espacio -97- son purgados a través de la válvula de solenoide de tres vías -101- hasta que el espacio -97- queda totalmente ocupado por la mezcla gaseosa generada a través de la electrólisis. Esto se obtiene cuando la electrólisis se lleva a cabo en forma continua durante varios minutos.

10

15

20

Después de la citada etapa, se abren las válvulas de solenoide -110- y -113-. Mientras la válvula de solenoide -107- es mantenida en la posición cerrada, se abre la válvula de solenoide -109- para suministrar el líquido a la cuba de rebose -104- a través del conducto de suministro de líquido -108-. El líquido suministrado a la cuba de rebose -104- circula a través del conducto de conexión en U -103- al interior de la cámara de combustión -100- para ocupar el nivel de rebose -L- de la

25

5 cuba de rebose -104-. Así, los gases innecesarios presentes con anterioridad de la cámara de combustión -100- son descargados a través del tubo -112- y de la válvula -113-. La purga de los gases innecesarios de la cámara de combustión -100- se puede obtener también conmutando la válvula de solenoide de tres vías -101- a la posición en la que establece comunicación entre la cámara de combustión -100- y el espacio -97- y suministra la mezcla gaseosa generada por la electrólisis a la cámara de combustión -100-. Por tanto, en tal caso, la electrólisis puede ser iniciada después de que el líquido es alimentado a la cámara de combustión -100-. En este caso, los gases y el aire innecesarios presentes con anterioridad en la cámara de combustión -100- son purgados a través del tubo de descarga -112- y/o la mezcla gaseosa suministrada a través de la válvula -101-.

20 A continuación, se detiene el suministro del líquido a la cuba de rebose -104- a través del conducto de suministro de líquido -108-, y la válvula -107- es empujada a la posición abierta mientras se cierra la válvula -113- para descargar el líquido de la cámara de combustión -100- a través del conducto -103- y del tubo de desagüe -106-. Como consecuencia de la descarga del líquido de la cámara de combustión -100- por gravedad, la mezcla de gas hidrógeno y gas oxígeno generada por la electrólisis continua es conducida a la cámara de combustión -100- de manera que llena el espacio anteriormente ocupado por el líquido.

El detector de nivel -111- detecta la completa
descarga del líquido de la cámara de combustión -100-.
Luego, se cierra la válvula -110-. Ahora la presión in-
terna de la cámara de combustión -100- es negativa de-
5 bido a la completa descarga del líquido de la citada cá-
mara de combustión. Las cantidades de las mezclas ga-
seosas introducidas en forma continua en la cámara de
combustión -100- son preferiblemente lo más grande po-
sible para mejorar la exactitud de la medición. Por
10 tanto, la válvula de solenoide de tres vías -101- es
mantenida en la posición en que permite la comunicación
entre el espacio -97- y la cámara de combustión -100-,
y la mezcla gaseosa generada progresivamente por la
electrólisis continua es introducida en la cámara de
15 combustión -100- y en consecuencia la presión interna
de tal cámara se aproxima gradualmente a cero (presión
relativa) para establecer finalmente una presión posi-
tiva en la cámara de combustión -100-. Sin embargo, es
indeseable una presión interna positiva excesivamente
20 elevada porque de ello resulta la pérdida del efecto
de cierre con el agua -98- para la mezcla gaseosa ge-
nerada por electrólisis. Por tanto, es deseable cerrar
la válvula -110- disponiendo para ello la cámara de
combustión -100- en el estado completamente cerrado
25 después de que el detector de nivel -111- detecta la
descarga completa del líquido de la cámara de combus-
tión -100-. Por tanto, el detector de presión -117-
detecta la presión diferencial cero en la cámara de
combustión -100-. Luego, la mezcla gaseosa cargada en

la cámara de combustión -100- es inflamada por el calefactor de ignición -114- para medir el contenido de gas hidrógeno en la mezcla gaseosa con objeto de determinar la pureza de la solución de sulfato de cinc purificada.

5

La relación de gas hidrógeno y gas oxígeno generados a través de la electrólisis es aproximadamente 1 : 99. En la presente invención, el gas hidrógeno es inflamado en la cámara de combustión -100- del predeterminado volumen en el estado completamente cerrado de la misma. Por tanto, la combustión del gas hidrógeno da por resultado una disminución de la cantidad de la mezcla gaseosa y una reducción de la presión interna de la cámara de combustión. Suponiendo, por ejemplo que la cantidad de la mezcla gaseosa disminuya en un 1%, la temperatura de la mezcla gaseosa es constante, y la presión inicial de la mezcla gaseosa es aproximadamente igual a la presión atmosférica. Luego, la presión interna de la cámara de combustión -100- es reducida hasta aproximadamente 100 mm H₂O. Así, se produce una gran variación de la presión interna de la cámara de combustión -100- por combustión de muy pequeña cantidad del gas hidrógeno. Esta variación de la presión es detectada por el detector de presión -117-.

10

15

20

25

De acuerdo con el método de la presente invención, no es necesaria la comprobación con empleo de un medio tal como gas normalizado. Así, el método de la presente invención es más ventajoso que el otro método porque la medición se efectúa de manera mucho más fá-

5 cil que con un proceso de cromatografía de gases común-
mente utilizado para la medición automática. Además,
la combustión del gas hidrógeno no determina ninguna
elevación apreciable de la temperatura del gas debido
a que el calefactor -114- utilizado para inflamar el
gas hidrógeno tiene un valor calorífico muy bajo y no
genera calor apreciable puesto que es activado por un
período de tiempo muy corto y porque el calor generado
por la combustión del gas hidrógeno es también muy pe-
10 queño dado que la cantidad del gas hidrógeno es muy
pequeña. La temperatura de los gases de la cámara de
combustión -100- se incrementa ligeramente, debido a
la combustión del gas hidrógeno por el calefactor -114-.
La temperatura es reducida substancialmente igual a
15 la temperatura atmosférica en un corto tiempo después
de la desactivación del calefactor -114- en virtud del
efecto de agitación del agitador -115- que produce la
descarga o liberación del calor de la cámara de com-
bustión -100- a través de sus paredes. Además, se pue-
20 de medir exactamente la presión gaseosa real de la cá-
mara de combustión porque después la combustión del
gas hidrógeno es medida en un predeterminado período
de tiempo después de la desactivación del calefactor
-114-.

25 De acuerdo con la presente invención, el gas
hidrógeno de la mezcla gaseosa introducida en la cá-
mara de combustión -100- es quemado completamente de
modo que se forman gotas de agua que están libres de
una variación de la presión interna de la cámara de

combustión -100-. Por lo tanto, la presión interna de la cámara de combustión -100- antes y después de la combustión del gas hidrógeno puede ser detectada con exactitud y rapidez, y la cantidad de gas hidrógeno generada por electrólisis puede ser detectada fácilmente sobre la base de la reducción de presión correspondiente al contenido de gas hidrógeno. El contenido de gas hidrógeno detectado de la manera descrita puede luego ser aplicado a una tabla de conversión o a una fórmula que convierte o indica la relación entre la pureza del electrolito y el contenido de gas hidrógeno en un porcentaje previamente calculado. De este modo, se puede determinar fácilmente la pureza del electrolito.

Después de la medición del contenido de gas hidrógeno en la mezcla gaseosa, se extrae el cinc depositado en el cátodo, invirtiendo para ello la dirección de la corriente en la electrólisis. La terminación es detectada fácilmente por una elevación súbita del voltaje. Así, puede ser extraído en forma fácil y automáticamente el cinc depositado en el cátodo.

La tabla siguiente indica una relación entre la eficiencia de la corriente y un contenido de gas hidrógeno de una mezcla gaseosa y la diferencia de presión en la cámara de combustión antes y después de la combustión del gas hidrógeno en correspondencia con varios contenidos de gas hidrógeno.

TABLA

variación de presión mmH ₂ O	218	450	598	800
% contenido de gas hidrógeno	1,4	2,9	3,85	5,2
% eficiencia de la corriente	92,5	91,5	90,5	89,0

La citada pureza P se calcula mediante la siguiente fórmula cuando el contenido de gas hidrógeno es V. (%) .

$$P = \frac{100-V}{5V}$$

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

1. Método para la purificación de una solución acuosa de sulfato de cinc empleada como electrólito en la obtención electrolítica de cinc, que comprende controlar exactamente el peso de cinc en polvo suministrado por un aparato de alimentación automática de cinc en polvo en la primera y en las sucesivas etapas de purificación para extraer las impurezas procedentes de dichas etapas de purificación, medir en forma continua por medio de un medidor del pH los valores del pH de soluciones de muestra muestreadas de la etapa de purificación final, controlar exactamente con di-

chos valores del pH medidos la cantidad de α -nitroso- β -
naftol a añadir en correspondencia con el ion de cobal-
to contenido en dicha solución acuosa de sulfato de cinc
de dicha etapa de purificación final, muestrear una par-
5 te de dicha solución acuosa de sulfato de cinc purifi-
cada procedente de dicha etapa de purificación final
para someterla a electrólisis, y medir el contenido de
gas hidrógeno generado en la electrólisis, con lo que
se determina el grado de pureza de dicha solución acuo-
10 sa de sulfato de cinc purificada.

2. Metodo según la reivindicación 1, según el
cual para medir el contenido de gas hidrógeno de la mez-
cla de gas hidrógeno y gas oxígeno resultante de la elec-
trólisis de la parte muestreada de dicha solución, se
15 introduce dicha mezcla gaseosa en una cámara de combus-
tión cerrada, se inflama el gas hidrógeno de dicha mez-
cla gaseosa mediante un calefactor de encendido, y se
mide la diferencia entre las presiones internas de di-
cha cámara de combustión antes y después de la com-
20 bustión del gas hidrógeno de dicha cámara.

3. Aparato, según el método de las reivindica-
ciones anteriores, que comprende una mesa, un alimenta-
dor tipo cinta sin fin guiado sobre una polea motriz y
una polea de retorno montadas separadas sobre la super-
25 ficie superior de dicha mesa, una base dispuesta debajo
de dicha mesa, un elemento de soporte montado sobre di-
cha base y conectado a la superficie inferior de dicha
mesa mediante un eje para soportar la mesa con movimien-
to oscilante, medios para medir el peso del material

pulverulento montados en dicha mesa para detectar la carga aplicada a la misma con lo que se mide el peso de cinc en polvo que es transportado por dicho alimentador tipo cinta sin fin, una tolva dispuesta encima de dicho alimentador tipo cinta sin fin para el almacenamiento del cinc en polvo, y un alimentador electromagnético dispuesto debajo de la abertura del extremo inferior de dicha tolva para suministrar sobre dicho alimentador tipo cinta sin fin el cinc en polvo descargado desde la abertura del extremo inferior de dicha tolva y alimentarlo a las sucesivas etapas de purificación de la solución acuosa de sulfato de cinc.

4. Aparato, según la reivindicación 3, en el que dichos medios para medir el peso del cinc en polvo comprenden una barra rígida fijada a dicha mesa en una posición hacia adelante respecto de dicho elemento de soporte, y una pila piezoeléctrica prevista sobre dicha base, opuesta a dicha barra, y que comprende por lo menos un medidor de deformación, acoplado a presión a dicha barra.

5. Aparato, según la reivindicación 3, en el que dichos medios para medir el peso de cinc en polvo comprenden un muelle interpuesto entre dicha mesa y dicha base para recibir la carga aplicada por dicha mesa, una barra rígida de material magnético montada en dicha mesa, y un transformador diferencial dispuesto adyacente a dicha barra, con lo que es detectada la variación de la inductancia de dicho transformador diferencial debido al movimiento vertical de dicha barra pa-

ra medir el peso de cinc en polvo que es transportado.

5 6. Aparato, según la reivindicación 3, en el que entre dicha tolva y dicho alimentador electromagnético está dispuesto un conducto en rampa vertedor que tiene una capacidad de almacenamiento de cinc en polvo menor que la de dicha tolva.

10 7. Aparato, según la reivindicación 3, que comprende una cuba de medición para contener una parte del electrólito purificado extraído desde la etapa de purificación final, una cuba de limpieza yuxtapuesta a dicha cuba de medición y provista de un cepillo de limpieza montado sobre un eje giratorio, medios para soportar con movimiento vertical los electrodos del medidor del pH para disponer tales electrodos en una posición de medición en dicha cuba de medición en la que
15 el valor del pH de dicho electrólito purificado de dicha cuba de medición es medido por dicho medidor del pH y en una posición de limpieza en dicha cuba de medición en la que dichos electrodos son limpiados por
20 dicho cepillo de limpieza, y medios para soportar dichos medios de soporte del electrodo para mover dichos electrodos de dicho medidor del pH a la posición de medición del valor del pH en dicha cuba de medición y la posición de limpieza en dicha cuba de limpieza.

25 8. Aparato, según la reivindicación 3, que comprende una cuba electrolítica para efectuar la electrólisis de una parte de la solución acuosa de sulfato de cinc purificada muestreada desde la etapa de purificación final con lo que se produce una mezcla de gas

hidrógeno y gas oxígeno, un elemento de tapa que cubre dicha cuba electrolítica para definir un espacio cerrado entre la tapa y la cuba, una cámara de combustión conectada a dicho espacio cerrado por un conducto que está provisto de una válvula de apertura y cierre de manera que el gas hidrógeno contenido en la mezcla gaseosa producida por la electrólisis de dicha cuba electrolítica puede ser inflamado cuando dicha cámara de combustión está completamente cerrada, medios para conducir a dicha cámara la mezcla gaseosa producida por la electrólisis de dicha cuba electrolítica y llenar dicho espacio cerrado, un calefactor de encendido dispuesto en dicha cámara de combustión para inflamar el gas hidrógeno, y un detector de presión conectado a dicha cámara de combustión para medir la diferencia entre las presiones internas de dicha cámara de combustión antes y después de la combustión del gas hidrógeno en dicha cámara, con lo que se mide el contenido del gas hidrógeno contenido en dicha mezcla gaseosa.

9. Aparato, según la reivindicación 8, en el que dichos medios para conducir dicha mezcla de gas hidrógeno y gas oxígeno a dicha cámara de combustión comprenden un conducto de conexión en U que por un extremo está conectado a una cuba de rebose, en tanto que por el otro extremo está conectado a la pared de fondo de dicha cámara de combustión para suministrar un líquido a dicha cámara desde dicha cuba de rebose hasta un nivel de líquido determinado por el nivel de rebose de dicha cuba de rebose, un tubo de desagüe conectado

a la parte inferior de dicho conducto de conexión y provisto de una válvula para hacer el desagüe del líquido procedente de dicha cámara de combustión, un indicador del nivel dispuesto en dicho conducto de conexión para detectar la descarga completa del líquido procedente de dicha cámara de combustión cuando el líquido es descargado de la misma, una válvula dispuesta en dicho conducto de conexión en una posición adyacente al otro extremo de dicho conducto de conexión conectado a dicha cámara de combustión para permitir e interrumpir la circulación del líquido a través de dicho conducto de conexión, y un tubo de ventilación conectado a la pared superior de dicha cámara de combustión y provisto de una válvula para dar salida a los gases quemados a la atmósfera desde dicha cámara de combustión.

10. Aparato, según la reivindicación 8, que además comprende un primer elemento de imán dispuesto en el interior de dicha cámara de combustión para agitar la mezcla gaseosa introducida en dicha cámara de combustión, un segundo elemento de imán dispuesto al exterior de dicha cámara en posición opuesta a dicho primer elemento de imán, y un motor que soporta dicho segundo elemento de imán en un extremo de su eje giratorio.

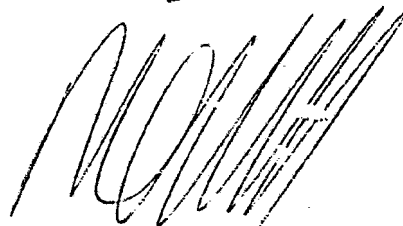
11. Aparato, según la reivindicación 8, que además comprende un transmisor de presión diferencial para transmitir a un registro la señal representativa de la presión diferencial de dicha cámara de combustión detectada por dicho detector de presión.

12. Metodo y aparato para la purificación de una solución acuosa de sulfato de cinc empleada como electrólito en la obtención electrolítica de cinc.

Esta memoria consta de cincuenta y cinco hojas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 23 JUN. 1975

P.A.

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and strokes, positioned below the typed text.

FP 7536

FIG 1

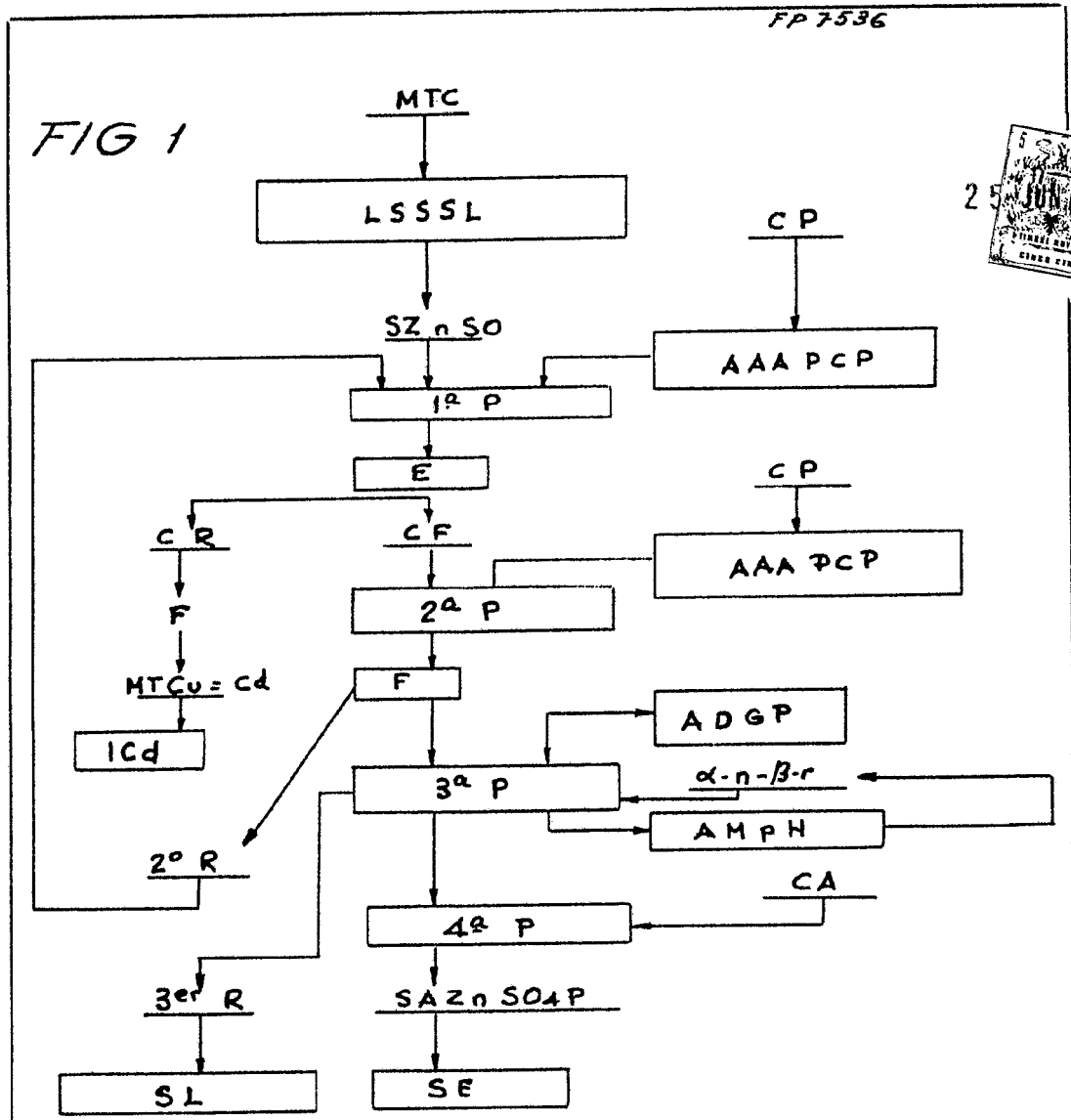
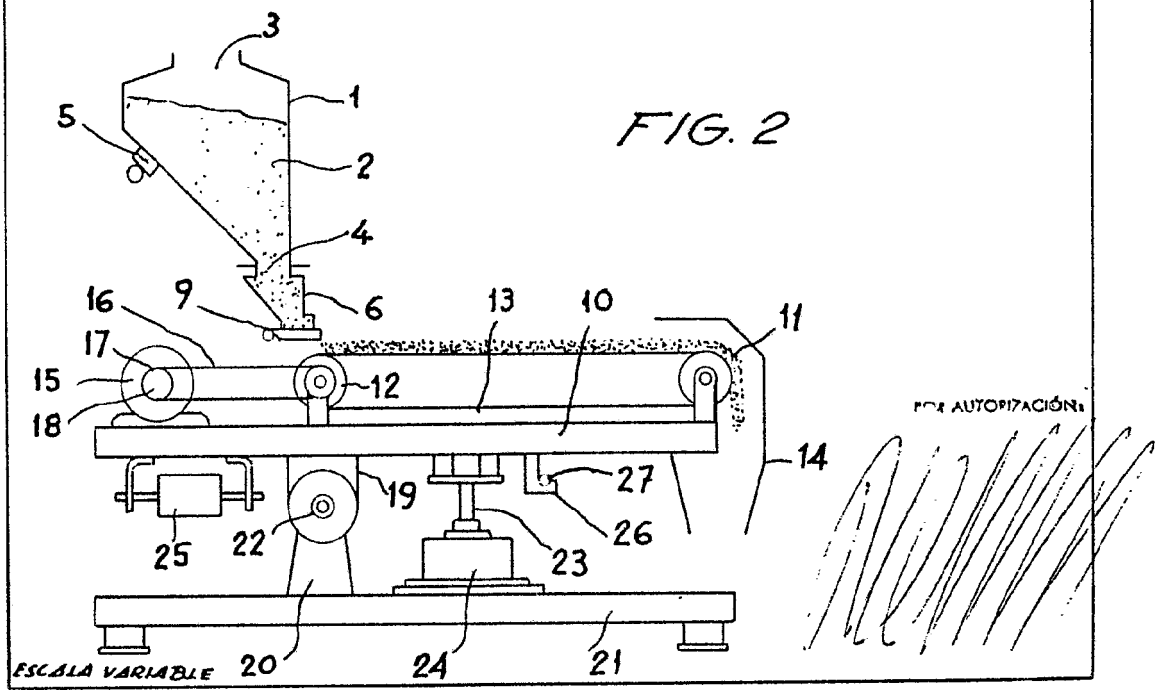
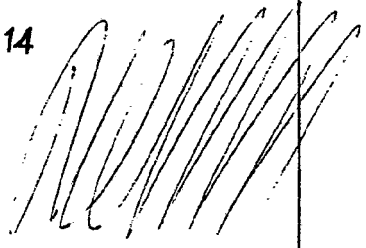


FIG. 2



ESCALA VARIABLE 20

FOR AUTORIZACION



FP7536

FIG.3

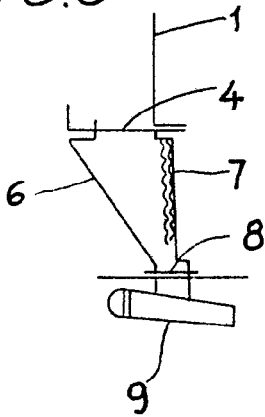


FIG.4

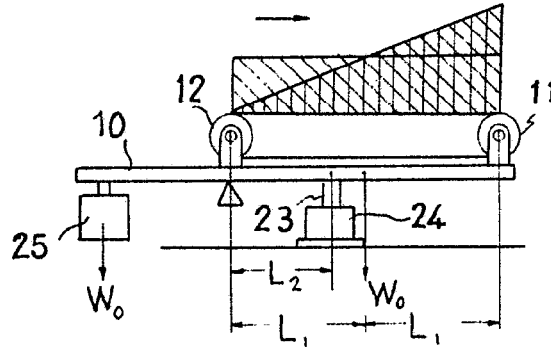


FIG.5

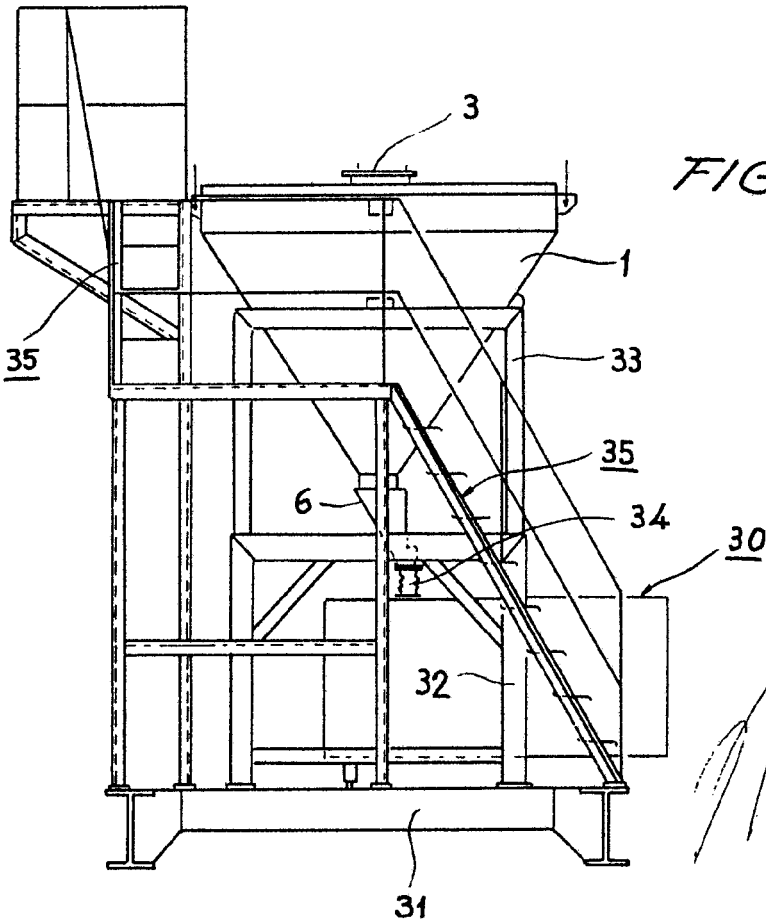
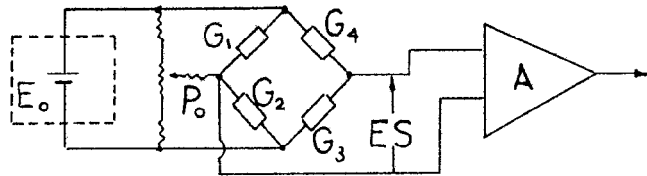


FIG.6.

FOR AUTOMATION

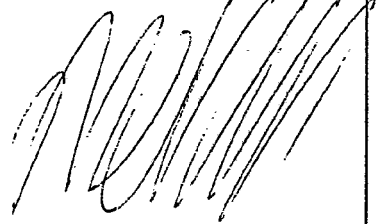


FIG 7

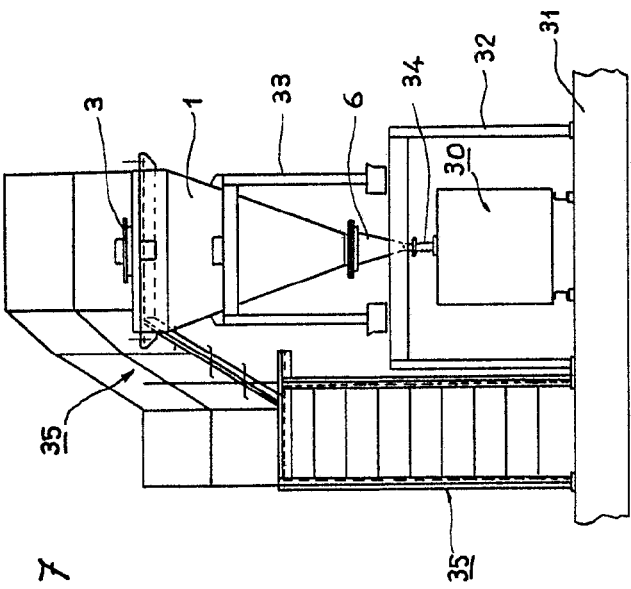
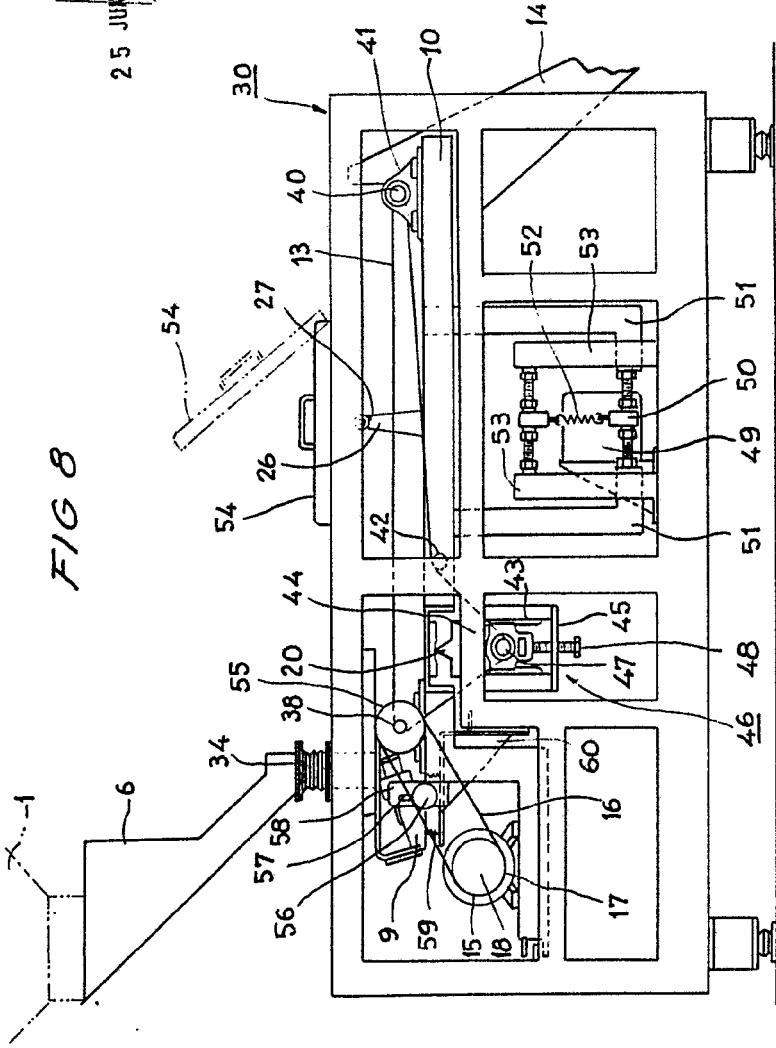


FIG 8



25 JUN 1958

FIG 9

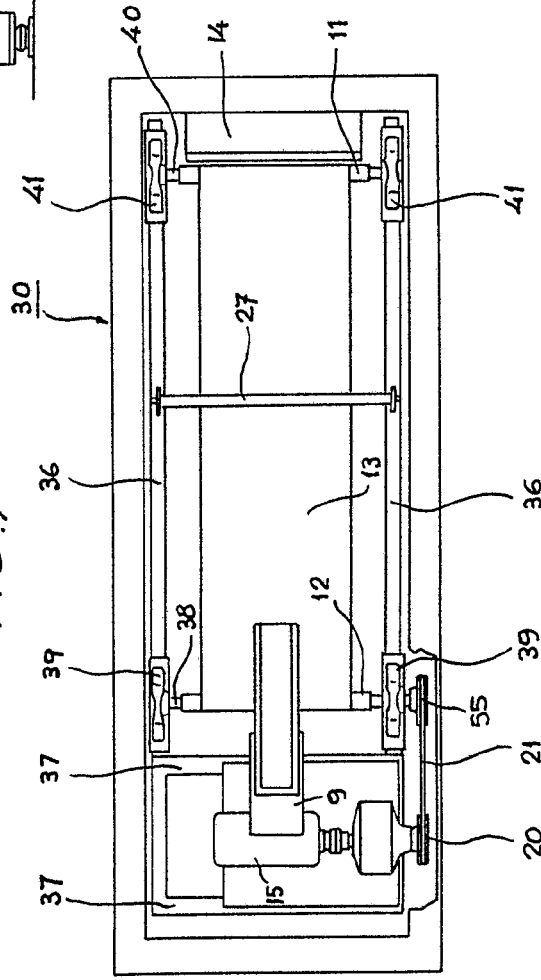
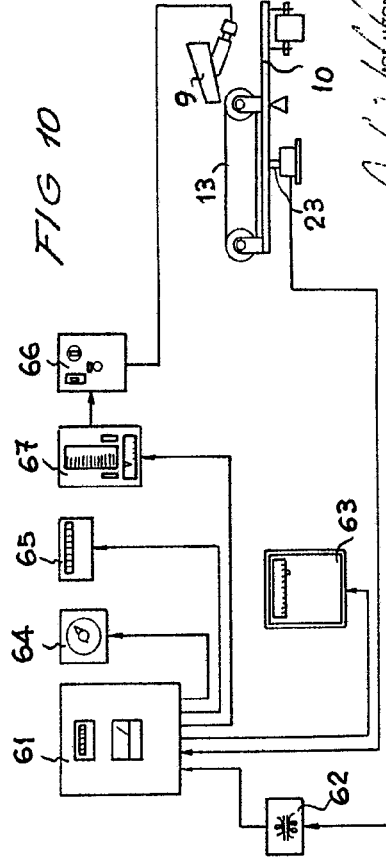


FIG 10



ESCALE VARIABLE

ANTONYACONE

FIG 7

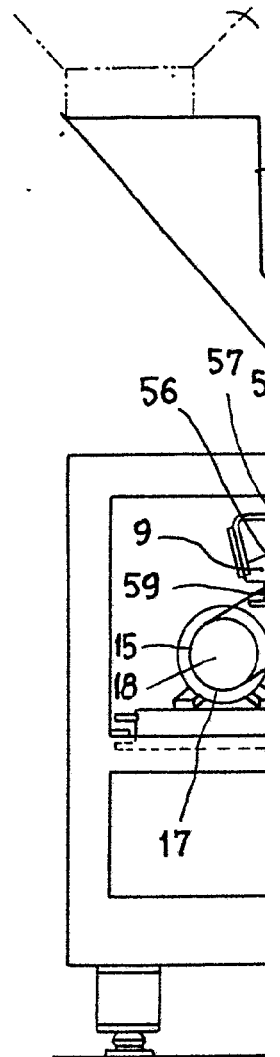
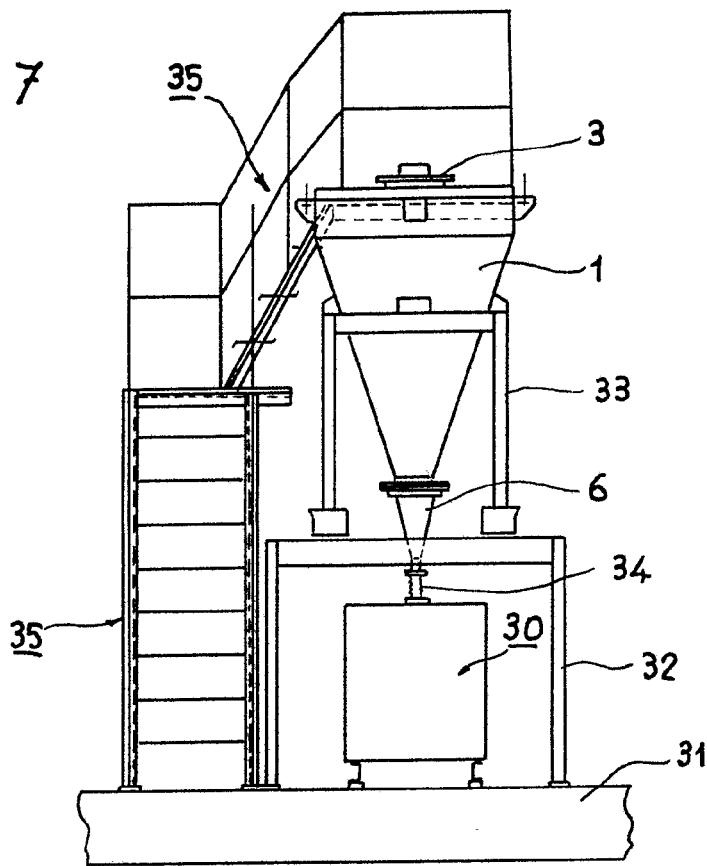
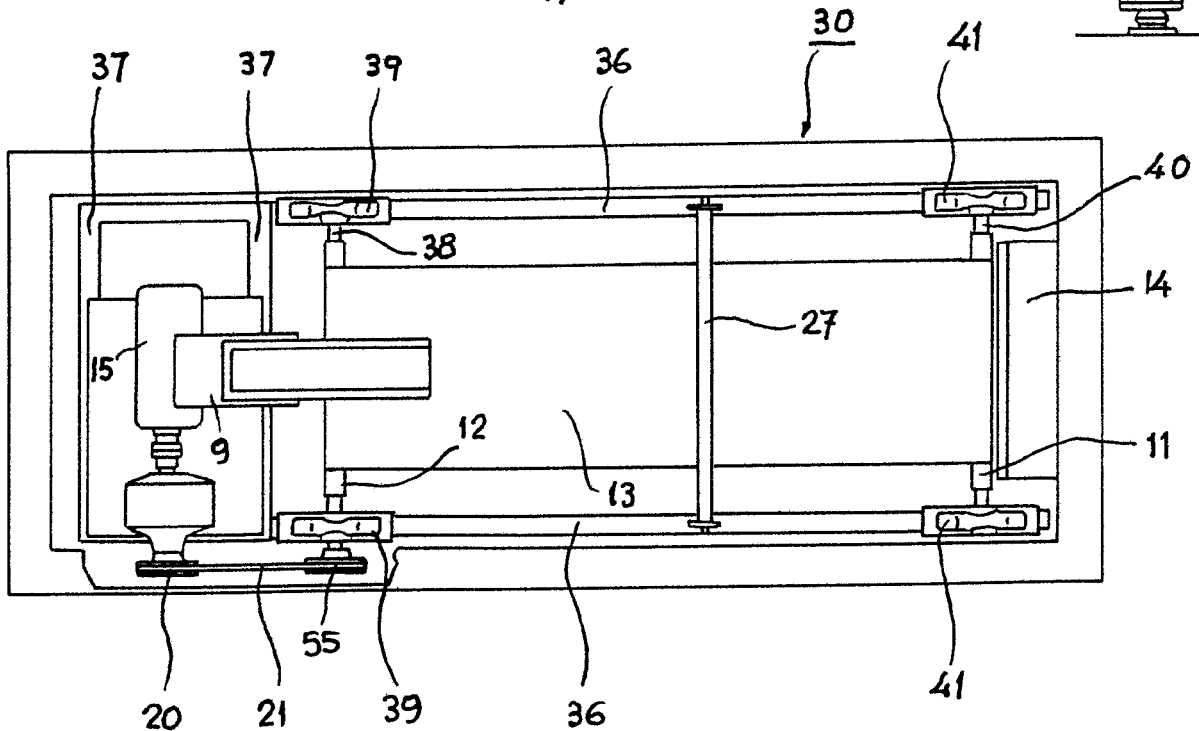


FIG. 9



ESCALA VARIABLE

FIG 8

25 JUN 1975
OFFICE OF THE
COMPTROLLER GENERAL OF THE
UNITED STATES OF AMERICA

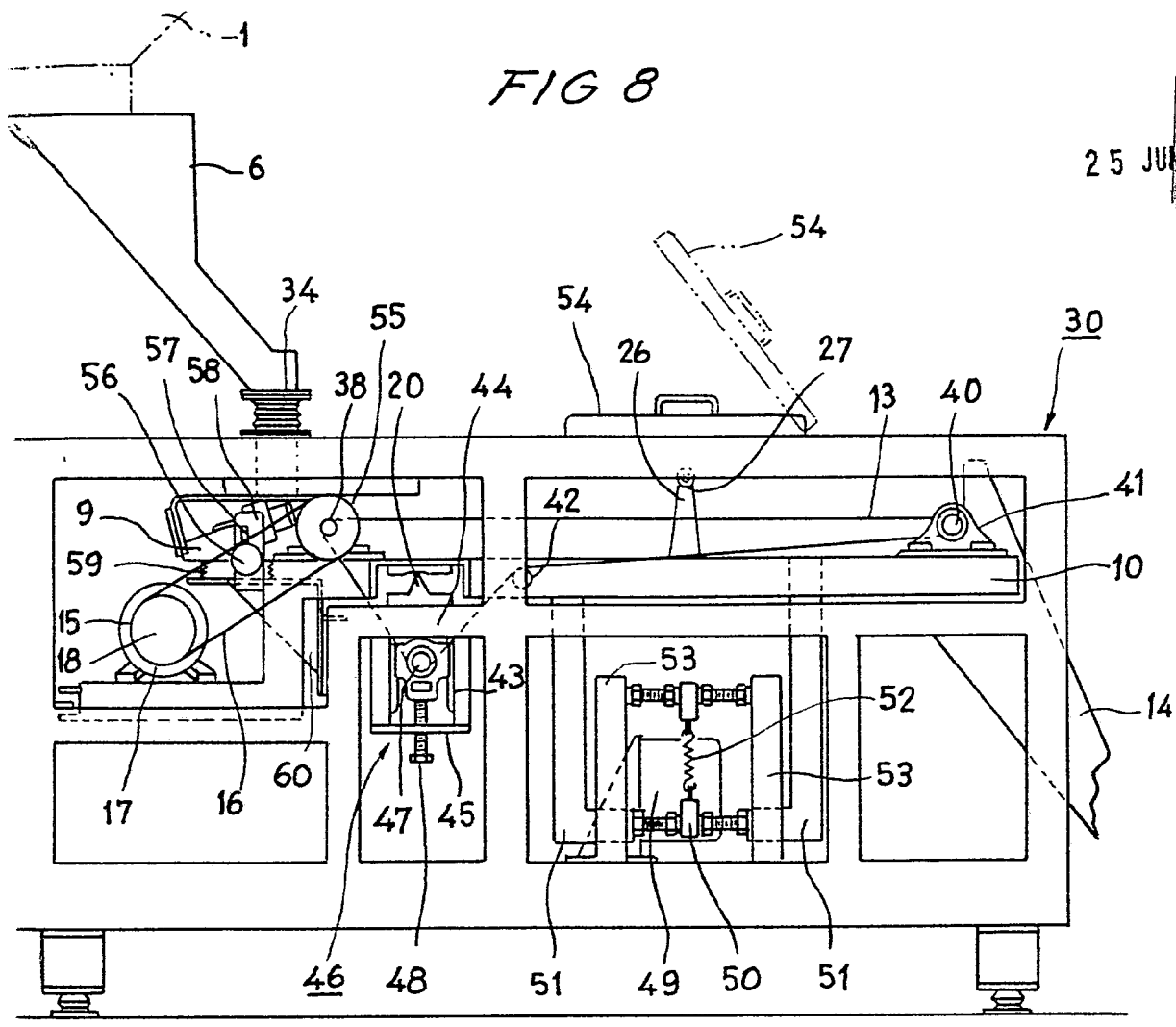
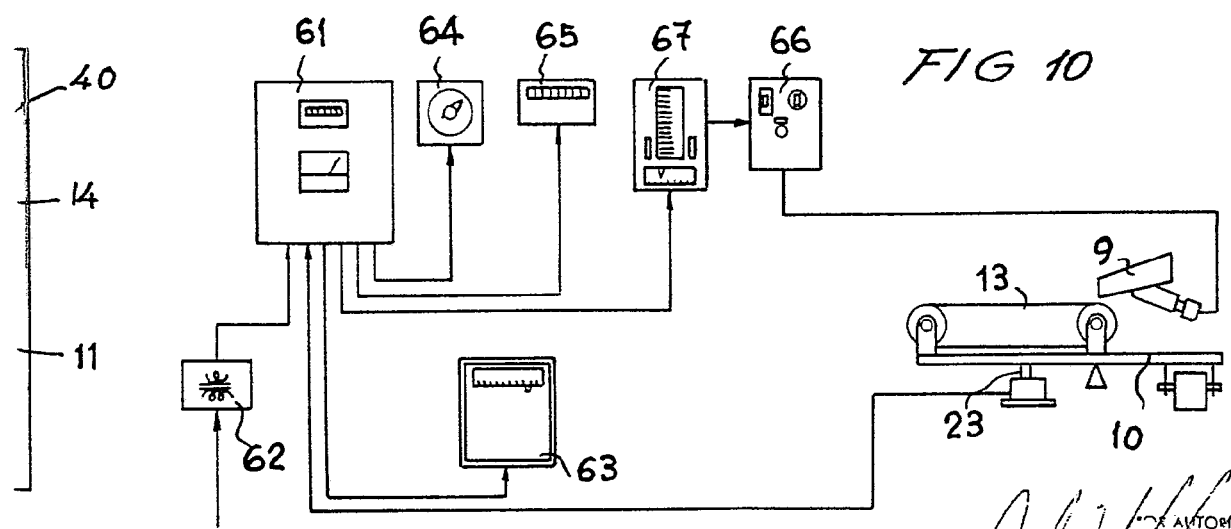


FIG 10



ANTONIO ACONE

FIG 11

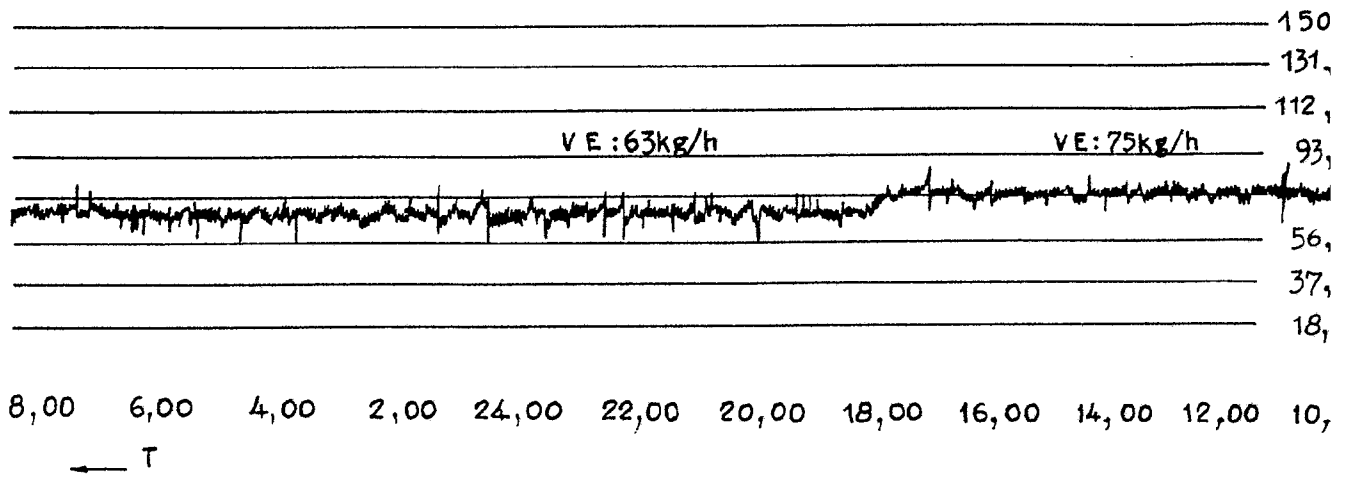


FIG. 16

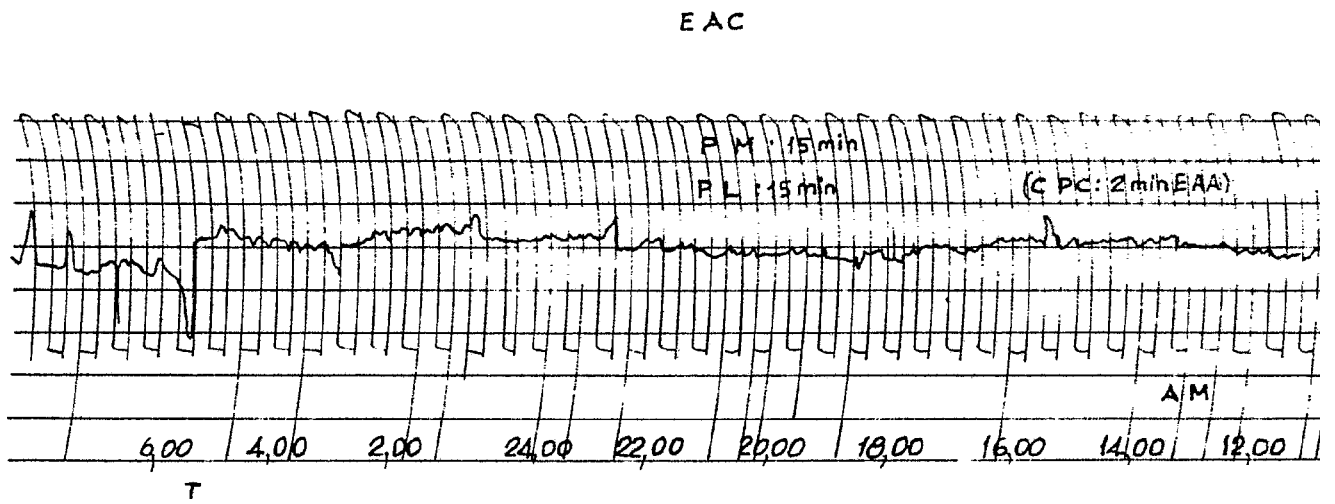


FIG 17

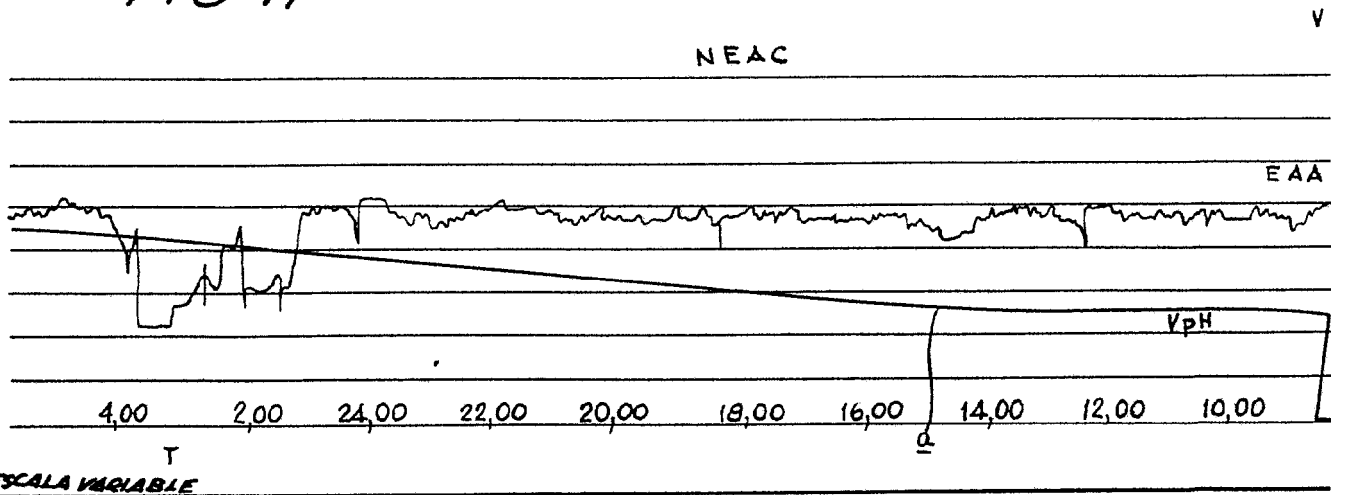
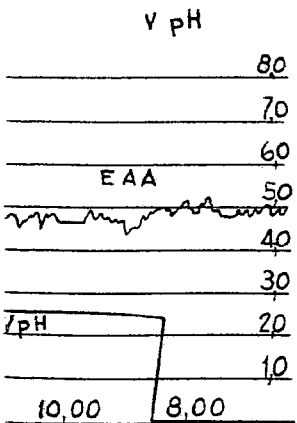
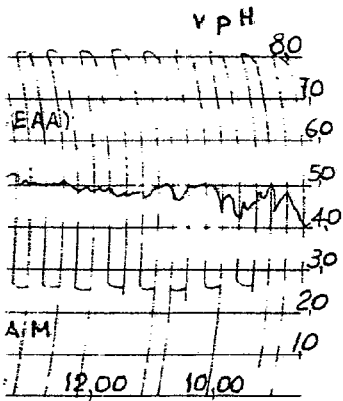
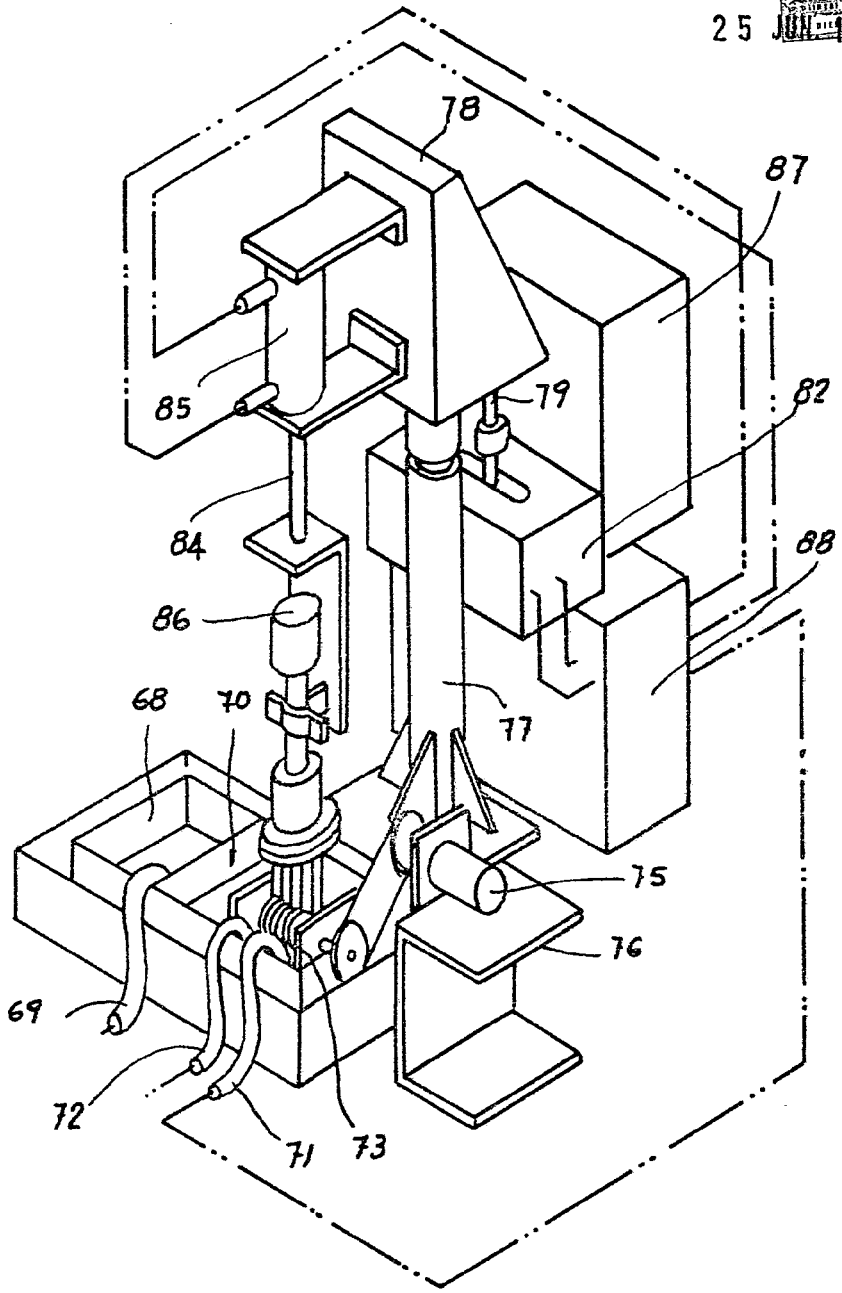
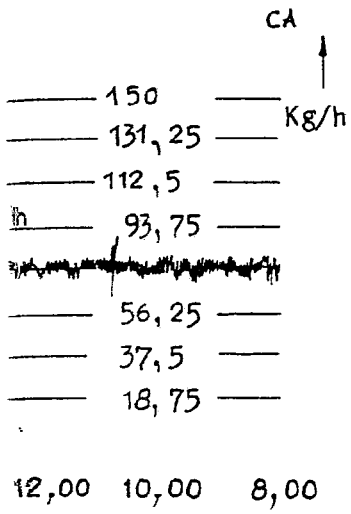




FIG 12



POR AUTORIZACIÓN

FIG 13

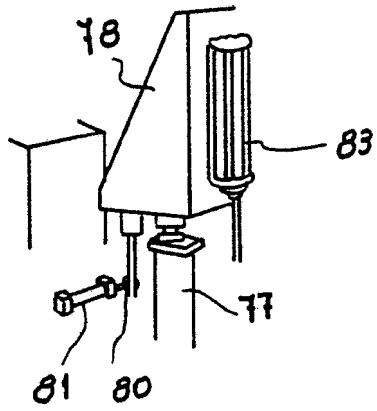


FIG 14

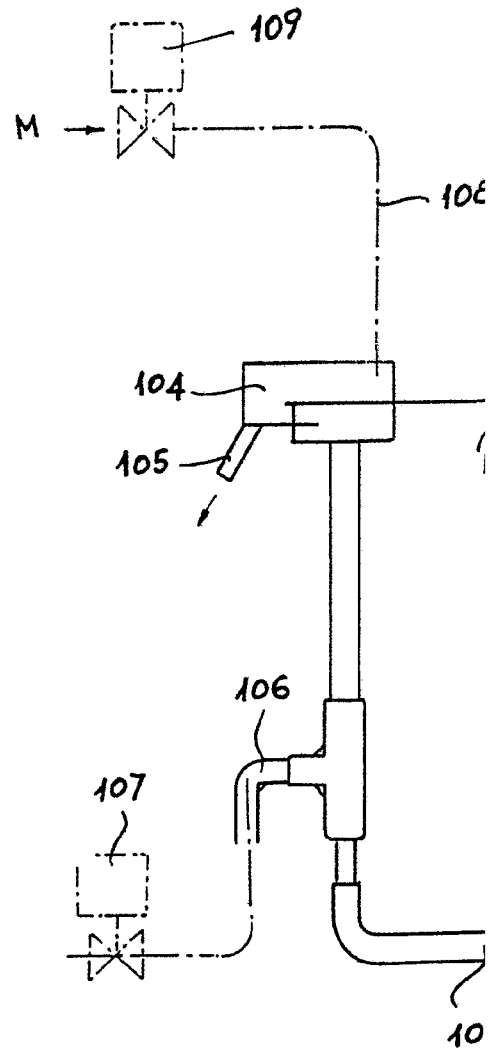
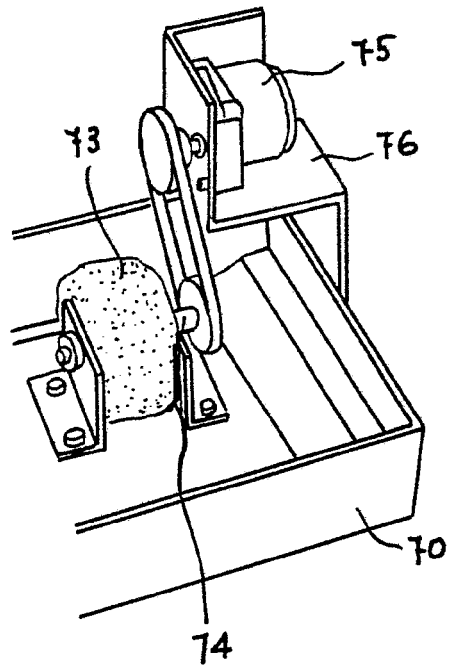




FIG. 20

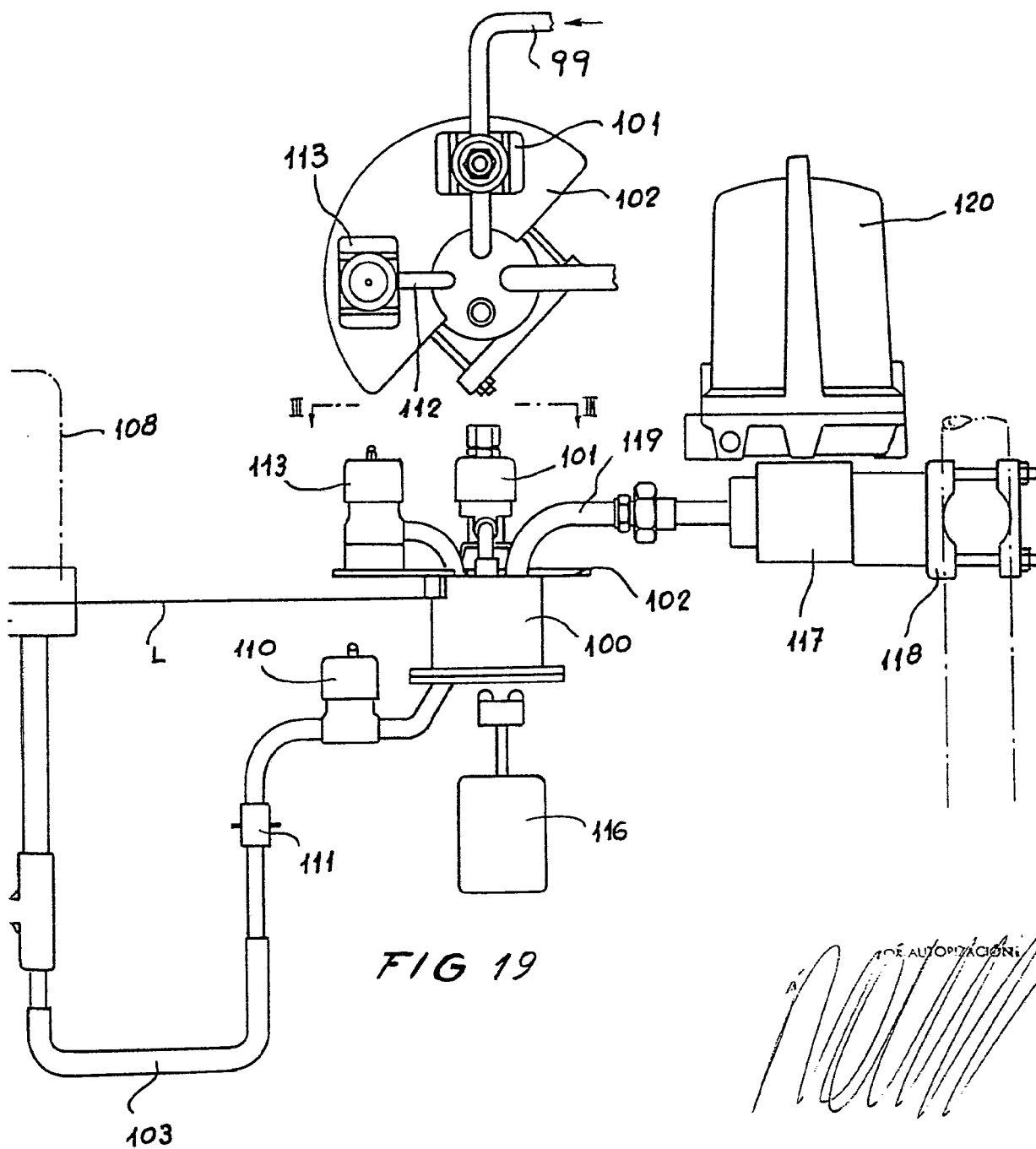


FIG 19

DE AUTOPROTECCIÓN

FP 7536

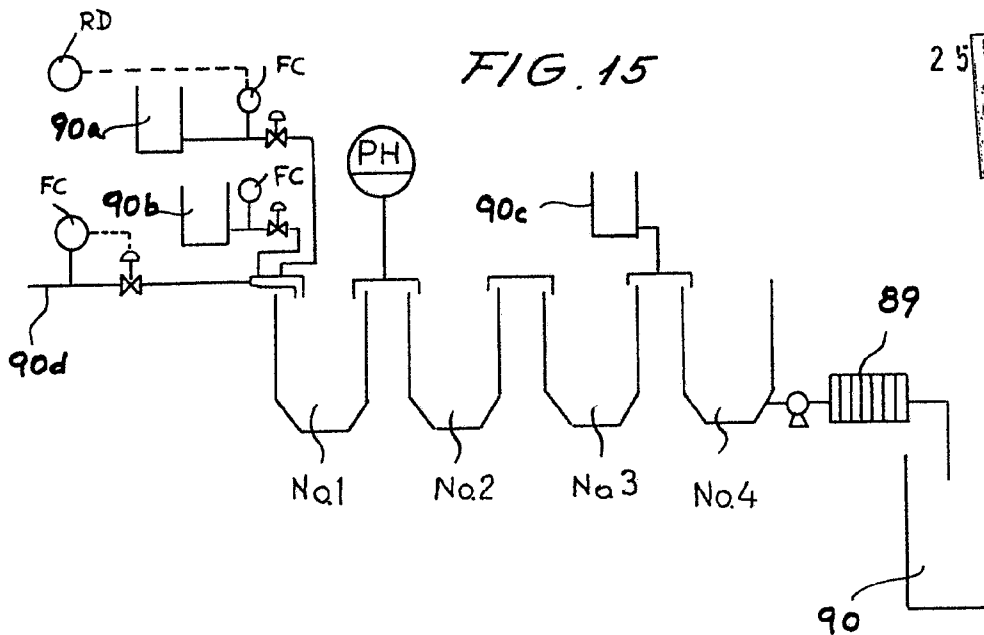
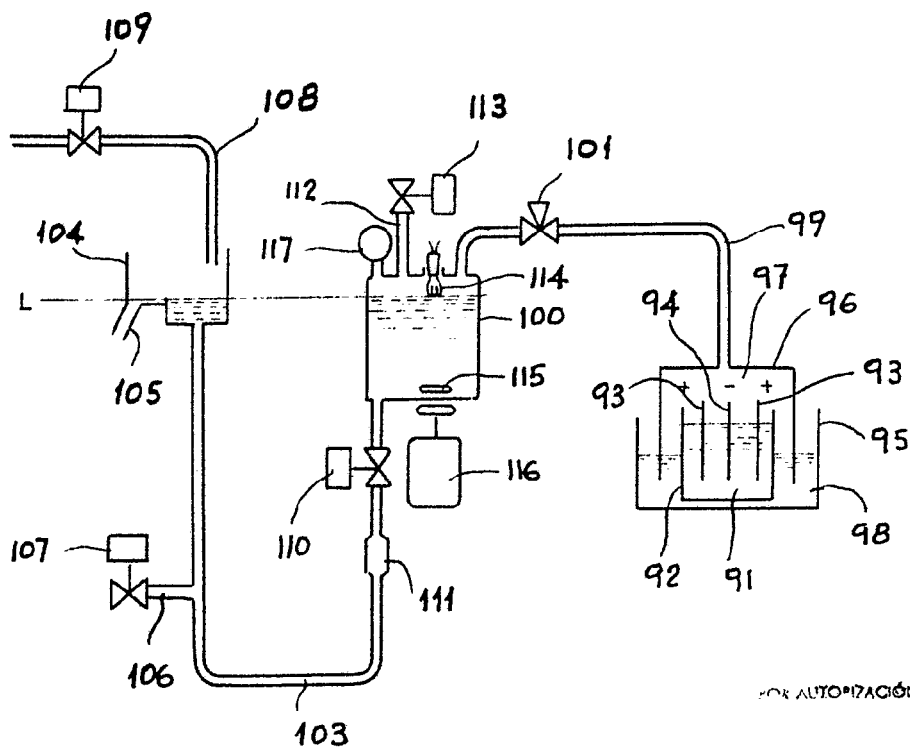


FIG 18



FOR AUTOMATIZACIÓN