

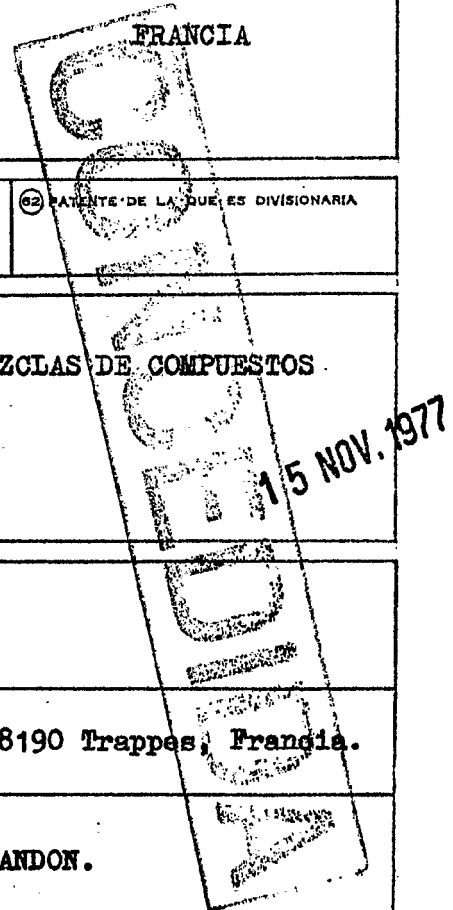


ESPAÑA

| | | |
|---------|--------------------------------------|----------|
| (10) ES | (11) NUMERO 455.649 | (10) A I |
| (21) | (22) FECHA DE PRESENTACION 4-2-77 | |

PATENTE DE INVENCION

| | | | | |
|--|--|--|-------------------------------------|----------------------|
| (30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 76-03 266 | | | (32) FECHA 6 de febrero de 1.976 | (33) PAIS FRANCIA |
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C22B | (52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA | | |
| (54) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO DE DISOLUCION SELECTIVA DE MEZCLAS DE COMPUESTOS OXIGENADOS METALICOS. | | | | |
| (71) SOLICITANTE (S) MINEMET RECHERCHE | | | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1, avenue Albert-Einstein, B.P. 106, Z.I. 78190 Trappes, Francia. | | | | |
| (72) INVENTOR (ES) Jean-Michel DEMARTHE, Paolo FOSSI, Louis GANDON. | | | | |
| (73) TITULAR (ES) | | | | |
| (74) REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET | | | | |



La presente invención se refiere a un procedimiento hidrometalúrgico para disolución selectiva de las mezclas de compuestos oxigenados metálicos; más particularmente se refiere a una puesta en solución selectiva de algunos metales no férreos presentes en estas mezclas de compuestos oxigenados.

Durante la realización de los procedimientos que conducen del mineral al metal puro, el metalurgista a menudo tropieza con mezclas de compuestos oxigenados metálicos. Estas mezclas pueden encontrarse en cualquier estado de la elaboración del metal, desde el mineral, que puede ser una mezcla de óxido, hasta residuos de afinado de los metales. Se puede citar como ejemplos de dichas mezclas los productos de calcinado de las piritas, los productos de calcinado de las matas de níquel, y los carbonatos básicos de níquel (B.N.C) que proceden de una primera reducción del mineral seguida de una lixiviación amoniacal.

Para continuar el proceso de elaboración del o de los metales, es necesario separarlos entre sí, y, en particular, separarlos del hierro que a menudo está presente en los minerales de metales no férreos y que se encuentra por tanto en proporciones variables en los primeros estadios de la purificación de estos metales.

Para efectuar esta separación, se procede, en general, a una puesta en solución de los metales a recuperar; esta puesta en solución se realiza a menudo por medio de los ácidos clorhídricos y sulfúrico; sin embargo, estas disoluciones no son selectivas y se encuentra en las soluciones finales cantidades de hierro que están lejos de ser despreciables.

Es por esta razón que una de las finalidades de la invención es aportar un procedimiento de puesta en solución selectiva de óxidos de metales no férreos que permite separar los me-

tales del hierro, del manganeso y de la sílice.

Más particularmente, una finalidad de la invención es procurar un procedimiento de puesta en solución selectiva del óxido de níquel que permite separarles de los óxidos de cobalto, de plomo y de cobre.

Otra finalidad de la invención es proporcionar un procedimiento de puesta en solución selectiva del óxido de cinc que permita separarlo de los óxidos de cobre y de plomo.

Otra finalidad de la invención es procurar un procedimiento de puesta en solución del óxido de cobre que permita separarlo del óxido de plomo.

Según la invención, estas finalidades, y otras que se pondrán de manifiesto a continuación, se logran por medio de un procedimiento que se describe a continuación.

Este procedimiento consiste en esencial en poner en suspensión en una fase acuosa la mezcla de compuestos oxigenados a tratar y después en someter la suspensión a la acción del cloro.

Bajo el perno de compuestos oxigenados, es preciso comprender una gran cantidad de compuestos tales como los óxidos propiamente dichos, los hidróxidos, los carbonatos, los carbonatos básicos, incluso algunos sulfatos y silicatos.

El cloro necesario para la puesta en práctica de este procedimiento es introducido de cualquier forma conveniente; puede ser, ya sea sintetizado in situ por medios químicos o electroquímicos, o bien introducir en la solución en forma de cloro gaseoso.

Aunque se pueda trabajar a temperaturas superiores es más cómodo efectuar la puesta en solución a una temperatura inferior a la de ebullición del agua y preferentemente, entre 60 y

100°C.

La selectividad de la puesta en solución depende mucho del pH y es importante mantener este último más allá de algunos valores que varían según el óxido del que se desea la puesta en solución procedente; de un modo general, el pH no debe ser inferior a 1-2 y a menudo a 3-4, es por esta razón que puede ser necesario prever sistemas de saneamiento para mantener un pH mínimo. Esto es particularmente importante cuando la mezcla contiene mucho azufre en forma elemental o en forma de sulfuro; la oxidación del azufre por el cloro oxadiona en efecto un desprendimiento importante de acidez.

Igualmente es posible hacer variar la selectividad de la puesta en solución jugando con la composición, con los agentes complejantes tal como ión cloruro y con el pH de la fase acuosa que sirve para la puesta en suspensión de la mezcla o compuestos oxigenados.

Así pues, grandes concentraciones en ión cloruro traen consigo una puesta en solución más fácil de los metales que forman complejos con el ión cloruro.

Igualmente se puede hacer notar que la presencia de iones calcio disminuye en particular la concentración de los iones sulfato y permite así una puesta en solución más fácil de los metales de los que el sulfato es insoluble y más particularmente del plomo; por el contrario, la presencia de los iones sulfato incluye la solubilización de los iones plumbeos.

Este procedimiento de puesta en solución es particularmente notable en virtud de su selectividad. En una primera etapa, solo el cinc y el níquel son puestos en solución y después, insistiendo, el cobre se disuelve a su vez, y por último el plomo no se disuelve más que en fases acuosas a la vez ricas en io-

nes cloruro y en iones alcalino-térreos (calcio, estroncio, bario, radio). Ni el hierro, ni el manganeso, ni el cobalto, ni la sílice, son puestos en solución de forma apreciable.

5 El experto se dará cuenta de los ventajoso de dicho procedimiento de disolución selectiva; en efecto, no solo permite la separación del níquel del cobalto, y la separación del cinc, del cobre y del plomo, sino que incluso permite la purificación del hierro, del cobalto y del manganeso que permanecen insolubles en estas condiciones.

10 La descripción que sigue no presenta ningún carácter limitativo. Está simplemente destinada a poner de manifiesto como las informaciones de la presente solicitud pueden ser puestas en práctica, y debe ser leída con referencia al dibujo anexo.

15 Con referencia a la figura, la mezcla de compuestos oxigenados a tratar llega a 1 en una instalación A de donde es puesta en suspensión en una solución que penetra en 2. La suspensión que sale en 3 de A entra en un reactor B de donde es sometida la acción del cloro gaseoso que penetra allí en 5.

20 La solución obtenida sale de B en 6 y penetra en 7 en un decantador D donde las partículas más gruesas son separadas de la solución y evacuadas en forma de suspensión en 9. La solución así clarificada es enviada a una instalación de filtración C donde las fases sólida y líquida son entonces separadas; 25 la fase sólida es evacuada en 11 mientras que la fase líquida sale en 12 y es enviada a otro tipo de instalación a fin de sufrir los tratamientos ulteriores que conducirán a las sales de metales o a los metales puros.

30 La fase sólida que sale en 11 de C es enviada en 13 en una instalación A' en la que es puesta en suspensión en una

fase acuosa y que penetra allí en 14; esta fase acuosa puede ser o bien agua, o bien una solución procedente de otro nivel de puesta en solución si se desea la realización de una instalación que comprende más de dos niveles. La suspensión sale en 5 15 de A' y penetra en 16 en un reactor B' en el que se mezcla con la suspensión que sale en 9 de D y que penetra en 18 en B'; la mezcla de las dos suspensiones es entonces sometida a un burbujeo de cloro que se introduce en B' en 17.

La solución que sale en 19 de B' se envía en 20 a una 10 instalación de filtración C' donde las fases sólida y líquida se separan; la fase líquida se recupera en 22 y se envía en 2 a A, mientras que la fase sólida es evacuada en 21; puede, o bien ser rechazada o bien sufrir una nueva puesta en solución en el caso de una instalación que tenga más de dos niveles de puesta 15 en solución.

La etapa de decantación puede a veces suprimirse, en cuyo caso la solución que sale en 6 de B es directamente enviada a C en 10.

Los ejemplos no limitativos que siguen tienen por finalidad 20 mostrar a los especialistas incluso a como determinar fácilmente las condiciones operatorias que conviene utilizar en cada caso particular.

A continuación, la sigla "n.d" significa "no determinado".

25 Método operatorio de los ejemplos I a VII.-

En un reactor equipado de un refrigerante a bolas, de un agitador, de un termómetro, y de una válvula de inyección para el cloro, se vierte la cantidad deseada de agua o de solución de cloruro de sodio o de cloruro de calcio y después se 30 añade o bien en una sola vez o bien progresivamente, la mezcla

de compuestos oxigenados.

Se lleva entonces la suspensión, mantenida bajo agitación constante, a la temperatura de trabajo.

5 Se inyecta a continuación el cloro en continuo en el reactor durante toda la duración de la reacción. A intervalos regulares, se toman muestras a fin de seguir la evolución de la reacción.

10 Al final de la reacción, la mezcla reaccional se filtra y las aguas-madre son recuperadas; la torta residual es entonces lavada por medio de agua y después las aguas de lavado son recuperadas. Las aguas-madre, las aguas de lavado y la torta residual son analizadas. La torta puede entonces sufrir una nueva disolución al cloro. Finalmente, se puede calcular el coeficiente de selectividad K:

15

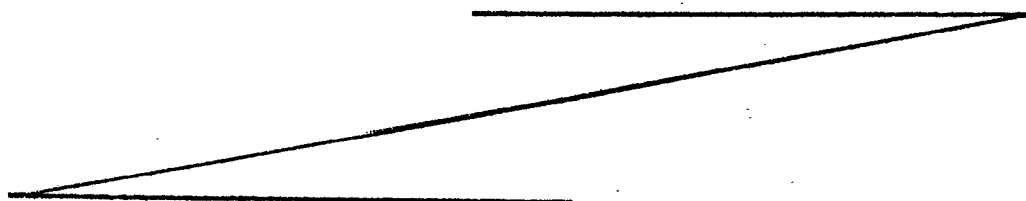
$$\text{con } K = \frac{\text{Metal considerado en la solución}}{\text{Impureza en la solución}} \cdot \frac{\text{Metal considerado en el producto de partida}}$$

EJEMPLO I

20 Mezcla a tratar : 1 Kg de B.N.C. húmedo a 16,89 % de níquel en peso.

Fase acuosa para la puesta en suspensión: 500 ml de agua
Caudal de cloro : 40 g/h
Duración de la reacción : 7 H
Temperatura de trabajo : 75°C

25 a) Evolución del pH y de la proporción en níquel de la solución en función del tiempo.



5

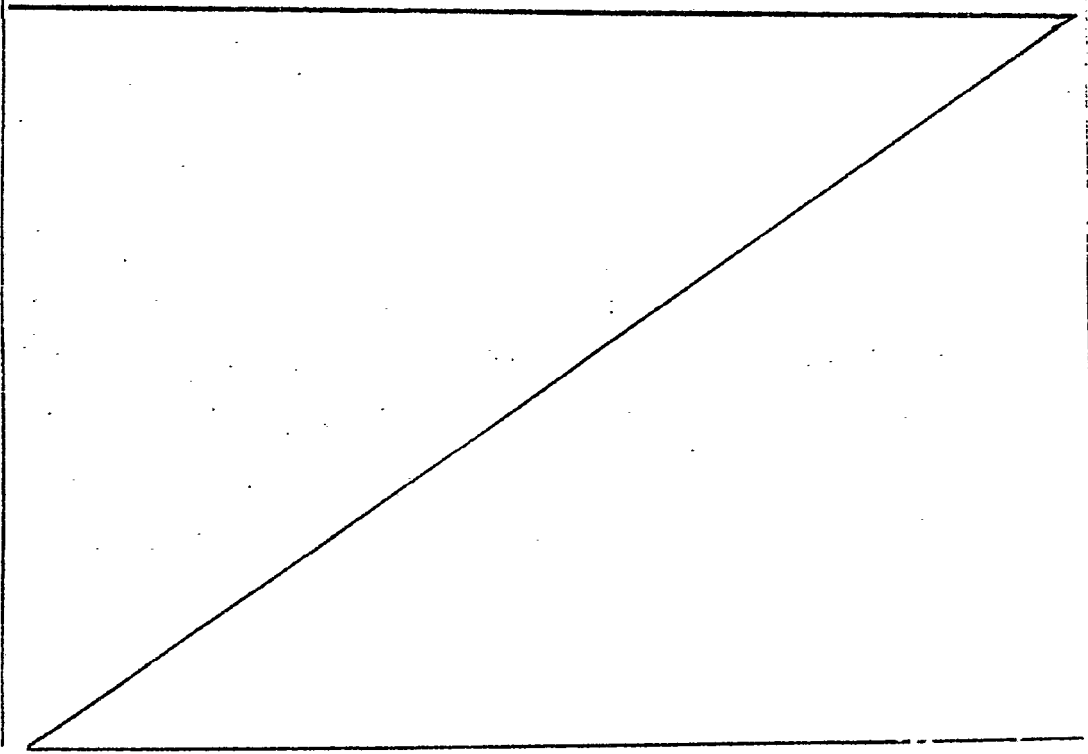
10

| Duración de la reacción (h) | Proporciones en Ni ²⁺ de las Soluciones obtenidas | pH de la mezcla reaccional a 75°C |
|-----------------------------|--|-----------------------------------|
| 0 | 0,040 | 7,5 |
| 1/2 | 6,2 | 6,1 |
| 1 | 15,8 | 5,8 |
| 2 | 36,0 | 5,4 |
| 3 | 54,4 | 4,8 |
| 4 | 73,0 | 4,3 |
| 5 | 84,2 | 4,0 |
| 6 | 87,0 | 3,7 |

15

b) Resultados de la puesta en solución.

Los resultados del análisis de la torta, de las aguas madre y de las aguas de lavado son consignados en el cuadro siguiente así como la composición de la mezcla de partida



| | C o m p o s i c i ó n | | | | K con respecto al hierro (aguas madre) |
|---|--|---------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--|
| | del producto de partida (sec) en % | de las aguas madre en g/l | de las aguas de lavado en g/l | de la torta en % (sobre seco) | |
| Níquel (Ni) | 47,00 | 97 | 52 | 50 | 590 |
| Cobalto (Co) | 0,65 | $3,4 \cdot 10^{-3}$ | $0,6 \cdot 10^{-3}$ | 4,40 | 1,3 |
| Hierro (Fe) | 0,20 | $0,7 \cdot 10^{-3}$ | $0,2 \cdot 10^{-3}$ | 0,95 | |
| Manganeso (Mn) | 0,05 | $0,5 \cdot 10^{-3}$ | $0,1 \cdot 10^{-3}$ | 0,31 | 2,9 |
| Cinc (Zn) | 0,08 | 0,18 | $32 \cdot 10^{-3}$ | nd | 640 |
| Cobre (Cu) | 0,07 | 0,018 | $2,3 \cdot 10^{-3}$ | nd | 72 |
| Plomo (Pb) | 0,001 | nd | nd | nd | |
| Sulfato (SO_4^{--}) | 4,95 | 17,6 | 4,3 | 2,60 | |
| Azufre total (St) | 2,41 | 5,9 | 1,5 | 0,96 | |
| Anhidrido carbónico (CO ₂) | 6,99 | nd | nd | nd | |
| Amoniaco (NH ₃) | 0,51 | $20 \cdot 10^{-3}$ | $20 \cdot 10^{-3}$ | nd | |
| Cromo (Cr) | 0,002 | nd | nd | nd | |
| Aluminio (Al) | 0,005 | nd | nd | nd | |
| Bismuto (Bi) | 0,005 | nd | nd | nd | |
| Estafío (Sn) | 0,005 | nd | nd | nd | |
| Sodio (Na) | 0,01 | nd | nd | nd | |
| Calcio (Ca) | nd | nd | nd | nd | |

| | Composición | | | de (s) |
|--------------------------------|--|---------------------------------|-------------------------------------|-----------|
| | del producto de partida (sec) en % | de las aguas madre en g/l | de las aguas de lavado en g/l | |
| Niquel (Ni) | 47,00 | 97 | 52 | |
| Cobalto (Co) | 0,65 | $3,4 \cdot 10^{-3}$ | $0,6 \cdot 10^{-3}$ | |
| Hierro (Fe) | 0,20 | $0,7 \cdot 10^{-3}$ | $0,2 \cdot 10^{-3}$ | |
| Manganeso (Mn) | 0,05 | $0,5 \cdot 10^{-3}$ | $0,1 \cdot 10^{-3}$ | |
| Cinc (Zn) | 0,08 | 0,18 | $32 \cdot 10^{-3}$ | |
| Cobre (Cu) | 0,07 | 0,018 | $2,3 \cdot 10^{-3}$ | |
| Plomo (Pb) | 0,001 | nd | nd | |
| Sulfato (SO_4^{--}) | 4,95 | 17,8 | 4,3 | |
| Azufre total (St) | 2,41 | 5,9 | 1,5 | |
| Anhidrido carbónico (CO_2) | 6,99 | nd | nd | |
| Amoniaco (NH_3) | 0,51 | $20 \cdot 10^{-3}$ | $20 \cdot 10^{-3}$ | |
| Cromo (Cr) | 0,002 | nd | nd | |
| Aluminio (Al) | 0,005 | nd | nd | |
| Bismuto (Bi) | 0,005 | nd | nd | |
| Estafío (Sn) | 0,005 | nd | nd | |
| Sodio (Na) | 0,01 | nd | nd | |
| Calcio (Ca) | nd | nd | nd | |

pH final : 3,7
Volumen de aguas-madre recogidas : 760 ml
Peso de agua de lavado recuperado : 1240 ml
Rendimiento de la puesta en solución del níquel : 85 %

5

EJEMPLO II

Mezcla a tratar : 1000 g B.N.C. a 16,89 % de níquel;

Fase acuosa para la puesta en suspensión: 500 ml de solución de cloruro de sodio 1 M;

Caudal de cloro: 40 g/hora;

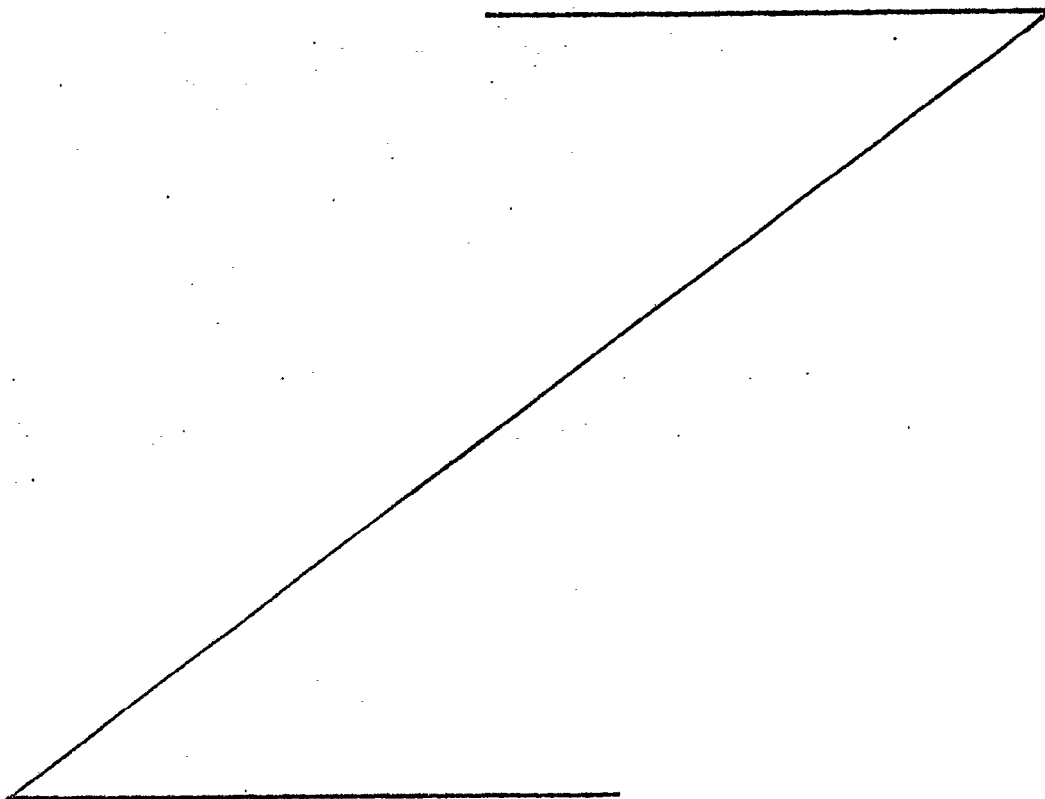
10

Duración de la reacción: 5 horas;

Temperatura de trabajo: 75°C.

Los resultados del análisis de la torta, de las aguas madre y de las aguas de lavado son consignados en el cuadro siguiente así como la composición de la mezcla (sobre seco) de partida:

15



| | C O M P O S I C I Ó N | | | K con respecto al hierro (aguas-ma- dre) |
|---|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---|
| | de la torta en % (sobre seco) | de las aguas madre en g/l | de las aguas de lavado en g/l | |
| Níquel (Ni) | 47,00 | 105 | 36,5 | 110 |
| Cobalto (Co) | 0,65 | 0,013 | 0,004 | 1 |
| Hierro (Fe) | 0,70 | 0,004 | 0,002 | - |
| Manganeso (Mn) | 0,05 | 0,0001 | 0,0001 | 1 |
| Cinc (Zn) | 0,08 | 0,150 | 0,049 | 108 |
| Cobre (Cu) | 0,07 | 0,025 | 0,0046 | 18 |
| Plomo (Pb) | 0,001 | 0,001 | 0,0001 | 50 |
| Sulfato (SO ₄ ⁻⁻⁻) | 4,95 | 20,0 | | 1,95 |
| Azufre total (St) | 2,41 | 6,6 | | 1,30 |
| Anhidrido carbóni- co (CO ₂) | 6,99 | nd | | |
| Amoniaco (NH ₃) | 0,51 | nd | | |
| Cromo (Cr) | 0,002 | nd | | |
| Aluminio (Al) | 0,005 | nd | | |
| Bismuto (Bi) | 0,005 | nd | | |
| Estañó (Sn) | 0,005 | nd | | |
| Sodio (Na) | 0,01 | 15 | | |

| | <u>Composición</u> | | | de (so |
|--|---|---------------------------------|-------------------------------------|-----------|
| | del producto de partida (seco) en % | de las aguas madre en g/l | de las aguas de lavado en g/l | |
| Niquel (Ni) | 47,00 | 105 | 36,5 | |
| Cobalto (Co) | 0,65 | 0,013 | 0,004 | |
| Hierro (Fe) | 0,70 | 0,004 | 0,002 | |
| Manganeso (Mn) | 0,05 | 0,0001 | 0,0001 | |
| Cinc (Zn) | 0,08 | 0,150 | 0,049 | |
| Cobre (Cu) | 0,07 | 0,025 | 0,0046 | |
| Plomo (Pb) | 0,001 | 0,001 | 0,0001 | |
| Sulfato (SO ₄ ⁻⁻) | 4,95 | 20,0 | | |
| Azufre total (St) | 2,41 | 6,6 | | |
| Anhídrido carbónico (CO ₂) | 6,99 | nd | | |
| Amoniaco (NH ₃) | 0,51 | nd | | |
| Cromo (Cr) | 0,002 | nd | | |
| Aluminio (Al) | 0,005 | nd | | |
| Bismuto (Bi) | 0,005 | nd | | |
| Estaño (Sn) | 0,005 | nd | | |
| Sodio (Na) | 0,01 | 15 | | |

Volumen de aguas madre recogidas : 850 ml
Volumen de agua de lavado recuperado : 1200 ml
Peso seco de una torta residual : 68 g
Rendimiento de la puesta en solución
del níquel : 79,3 %

5

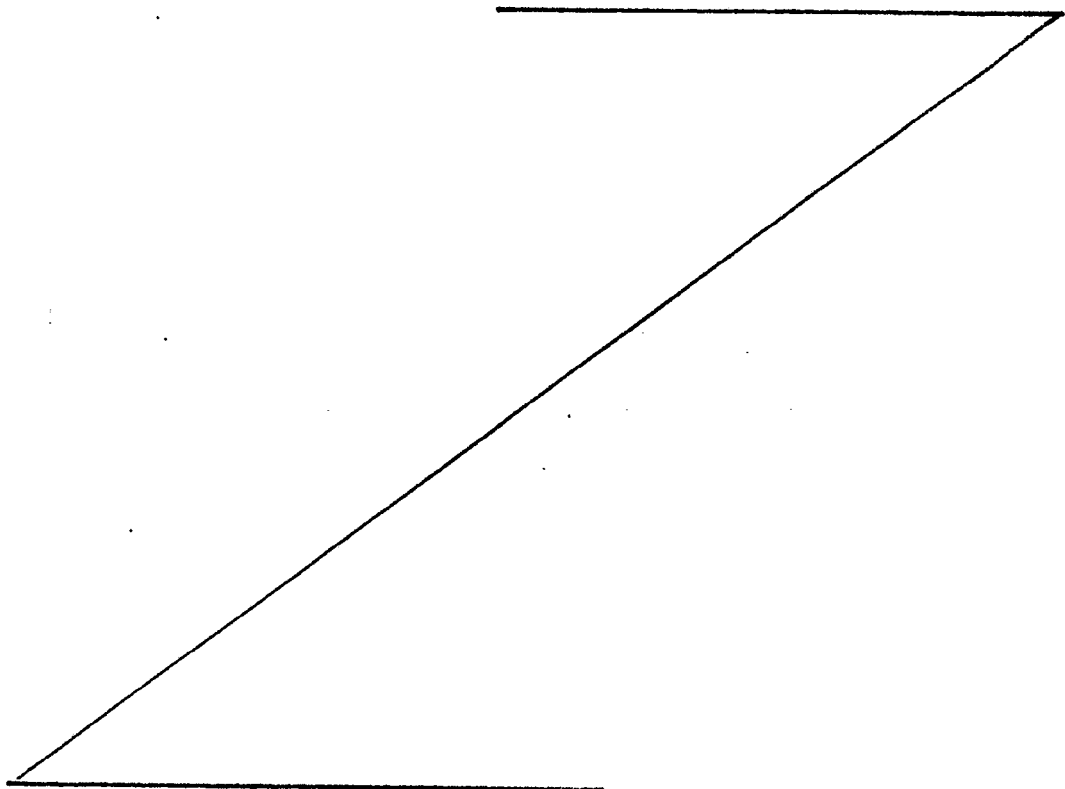
EJEMPLO III

Mezcla a tratar: 1000 g de B.N.C. a 16,89 % de níquel;
Fase acuosa para la puesta en suspensión: 500 ml de solución de
cloruro de calcio: 1,3 M;
Caudal de cloro : 1,3 M
Duración de la reacción : 6 horas
Temperatura de trabajo : 75°C

10

Los resultados del análisis de la torta, de las aguas
-madre y de las aguas de lavado son consignados en el cuadro si-
guiente así como la composición de la mezcla de partida:

15



| | C O M P O S I C I O N | | | K con respecto al hierro (aguas madre) |
|--|---|---------------------------------|-------------------------------------|---|
| | del producto de partida (seco) en % | de las aguas madre en g/l | de las aguas de lavado en g/l | |
| Niquel (Ni) | 47,00 | 91 | 48 | 38,8 |
| Cobalto (Co) | 0,65 | 0,01 | 0,005 | 2,9 |
| Hierro (Fe) | 0,70 | 0,001 | 0,0007 | 0,47 |
| Manganeso (Mn) | 0,05 | 0,002 | 0,0008 | 1,56 |
| Cinc (Zn) | 0,08 | 0,120 | 0,066 | 0,018 |
| Cobre (Cu) | 0,07 | 0,044 | 0,015 | 0,15 |
| Plomo (Pb) | 0,001 | 0,026 | 0,008 | 0,0005 |
| Sulfato (SO ₄ ⁻⁻⁻) | 4,95 | 1,9 | 2,2 | 18,23 |
| Azufre total (St) | 2,41 | nd | | |
| Anhidrido carbóni co (CO ₂) | 6,99 | nd | | |
| Amoniaco (NH ₃) | 0,51 | nd | | |
| Cromo (Cr) | 0,002 | nd | | |
| Aluminio (Al) | 0,005 | nd | | |
| Bismuto (Bi) | 0,005 | nd | | |
| Estaño (Sn) | 0,01 | nd | | |
| Calcio (Ca) | | 13,8 | | |

...

| | Composición | | | de l |
|--|---|---------------------------------|-------------------------------------|------|
| | del producto de partida (seco) en % | de las aguas madre en g/l | de las aguas de lavado en g/l | |
| Niquel (Ni) | 47,00 | 91 | 48 | |
| Cobalto (Co) | 0,65 | 0,01 | 0,005 | |
| Hierro (Fe) | 0,70 | 0,001 | 0,0007 | |
| Manganeso (Mn) | 0,05 | 0,002 | 0,0008 | |
| Cinc (Zn) | 0,08 | 0,120 | 0,066 | |
| Cobre (Cu) | 0,07 | 0,044 | 0,015 | |
| Plomo (Pb) | 0,001 | 0,026 | 0,008 | |
| Sulfato (SO ₄ ⁻⁻⁻) | 4,95 | 1,9 | 2,2 | 1 |
| Azufre total (St) | 2,41 | nd | | |
| Anhídrido carbóni co (CO ₂) | 6,99 | nd | | |
| Amoniaco (NH ₃) | 0,51 | nd | | |
| Cromo (Cr) | 0,002 | nd | | |
| Aluminio (Al) | 0,005 | nd | | |
| Bismuto (Bi) | 0,005 | nd | | |
| Estaño (Sn) | 0,01 | nd | | |
| Calcio (Ca) | | 13,8 | | |

Volumen de aguas madre recogidas : 820 ml
 Volumen de aguas de lavado recuperado : 1060 ml
 Peso seco de la torta residual : 94,5 g
 Rendimiento de la puesta en solución del níquel : 77,2 %.

5 EJEMPLO IV

Mezcla de óxidos a tratar: 300 g de residuo al 80 % de agua que procede de un primer ataque de B.N.C.;

Fase acuosa para la puesta en suspensión: 300 ml de agua;

Caudal de cloro: 40 g/l;

10 Duración de la reacción: 5 horas;

Temperatura de trabajo: 75°C.

Los resultados del análisis de la torta, de las aguas-madre y de las aguas de lavado son consignados en el cuadro siguiente así como la composición de la mezcla de partida:

15

| | <u>Composición</u> | | | |
|----------------|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|------------------|
| | del producto de partida (seco) en % | de las aguas-madre en g/l | de las aguas de lavado en g/l | de la torta en % |
| 20 Níquel (Ni) | 45 | 65,80 | 21,10 | 45,5 |
| Cobalto (Co) | 2,63 | 0,003 | 0,03 | 9,95 |
| Hierro (Fe) | 0,67 | 0,0001 | 0,0002 | 1,90 |
| Manganeso (Mn) | 0,24 | 0,004 | 0,0002 | 0,63 |
| 25 Cinc (Zn) | 0,040 | 0,110 | 0,037 | 0,025 |
| Cobre (Cu) | 0,27 | 0,170 | 0,046 | 0,31 |
| 30 Plomo (Pb) | nd | 0,0003 | 0,0003 | 0,010 |

Continuación CUADRO

| | <u>Composición</u> | | | |
|---------------------------|--|--------------------------------------|--|--------------------------|
| | del produc- to de parti- da (seco) en % | de las aguas-ma- dre en g/l | de las aguas de lavado en g/l | de la tor- ta en % |
| 5 Sulfato (SO_4^{--}) | nd | 5,50 | 1,80 | 1,14 |
| Azufre total (St) | nd | 1,80 | 0,62 | 0,40 |

10 Volumen de aguas-madre recogidas: : 450 ml
 Volumen de agua de lavado recuperado : 430 ml
 Peso seco de la torta residual : 22 g
 Rendimiento de la puesta en solución del níquel : 68,5 %
 Ph final : 3,3

15 EJEMPLO V

Mezcla a tratar: 134 g de un residuo de B.N.C. después de los dos ataques sucesivos;

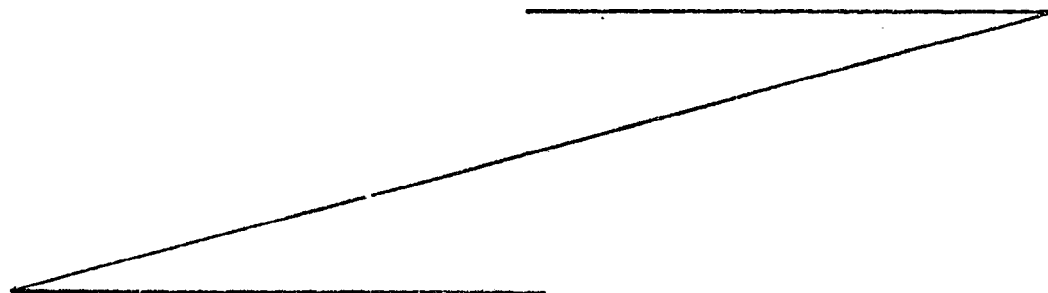
Fase acuosa para la puesta en suspensión: 180 ml de agua;

Caudal del cloro: 40 g/hora;

20 Duración de la reacción: 5 horas;

Temperatura de trabajo: 75°C.

Los resultados del análisis de la torta, de las aguas-madre y de las aguas de lavado son consignados en el cuadro siguiente, así como la composición de la mezcla de partida:



| | <u>Composición</u> | | | |
|---|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|------------------|
| | del producto de partida (seco) en % | de las aguas madre en g/l | de las aguas de lavado en g/l | de la torta en % |
| 5 Niquel (Ni) | 51 | 2,5 | 8,3 | 43 |
| Cobalto (Co) | 6,3 | 0,27 | 0,0007 | 11,30 |
| Hierro (Fe) | 1,1 | 0,0009 | 0,0005 | 2,30 |
| 10 Manganeso (Mn) | 0,40 | 0,0002 | 0,0002 | 0,70 |
| Cinc (Zn) | 0,06 | 0,065 | 0,022 | 0,04 |
| Cobre (Cu) | 0,38 | 0,20 | 0,059 | 0,34 |
| 15 Plomo (Pb) | nd | 0,0002 | 0,0002 | 0,18 |
| Sulfato (SO ₄ ⁻⁻⁻) | nd | 1,20 | 0,58 | 1,13 |
| Azufre total (St) | nd | 0,46 | 0,20 | nd |

Volumen de aguas-madre recogidas : 175 ml

20 Volumen de aguas de lavado recuperado : 220 ml

Peso seco de la torta residual : 10,5 g

Rendimiento de la puesta en solución del níquel : 57 %

Ph final: 2,2

EJEMPLO VI

25 Mezcla de óxidos a tratar: 125 g de un óxido que procede del calcinado moderado hacia los 700°-800°C de una mata;

Fase acuosa para la puesta en suspensión: 1 litro de agua;

Duración de la introducción del óxido: 5 horas (6,25 g todos los cuarto de hora);

30 Caudal de cloro: 37 g/h;

Duración de la adición de cloro: 6 horas;

Temperatura de trabajo: 95°C.

Se deja la reacción que continúe durante una hora después del final de la adición de cloro.

Los resultados del análisis de la torta, de las aguas-madre y de las aguas de lavado se consignan, así como la composición de la mezcla de partida, en el cuadro siguiente:

| | <u>Composición</u> | |
|---|-------------------------------------|--|
| | del producto de partida (seco) en % | de las aguas madre + de las aguas de lavado en g/l |
| Niquel (Ni) | 72,23 | 42 |
| Cobalto (Co) | 1,75 | 0,002 |
| Hierro (Fe) | 3,25 | 0,002 |
| Sulfato (SO ₄ ⁻⁻⁻) | nd | 9,7 |
| Azufre total (St) | 2,70 | nd |

Volumen de aguas-madre recogidas + volumen de aguas de lavado recuperadas : 110 ml;

Rendimiento de la puesta en solución del níquel: 45,5 %;

pH final: 5,0 (95°C).

EjemPlo VII

Mezcla de óxidos a tratar: 125 g de un óxido que procede del calcinado moderado hacia 700°-800°C de una mata;

Fase acuosa para la puesta en suspensión: 1 litro de agua;

Duración de la introducción del ácido: 5 horas (6,25 g todos los cuarto de hora)

Caudal de cloro: 19 g/h;

Duración de la introducción del cloro: 12 horas;

Temperatura de trabajo: 95°C.

Se deja la reacción que continúe durante 7 horas después del final de la adición de cloro.

5 Los resultados del análisis de la torta, de las aguas-madre y de las aguas de lavado se consignan en el cuadro siguiente así como la composición de la mezcla de partida:

| | <u>Composición</u> | | | | |
|--|-------------------------------------|---------------------------|------------------------|------------|-------------------------------------|
| | del producto de partida (seco) en % | de las aguas madre en g/l | de las aguas de lavado | torta en % | K Con respecto al Hierro Cobalto |
| 10 Niquel (Ni) | 72,23 | 53,6 | 46 | 1227 | 658 |
| 15 Cobalto (Co) | 1,75 | 0,002 | 4,7 | | |
| Hierro (Fe) | 3,25 | 0,002 | 9 | | |
| Sulfato (SO ₄ ⁻⁻) | nd | 10,8 | nd | | |
| 20 Azufre total (St) | 2,70 | nd | | | |

Volumen de aguas-madre recogidas + volumen de aguas de lavado recuperado: 1100 ml;

Peso seco de la torta residual: 36 g;

25 Rendimiento de la puesta en solución del níquel: 78 %;

pH final : 3,4.

EJEMPLO VIII

Ensayo de puesta en solución en continuo de un óxido de níquel.

30 Un ensayo de una duración de cinco días en continuo ha

5 sido llevado a escala micropiloto según el esquema representado en la figura 1. Como pone de manifiesto esta figura, la lixiviación del óxido ha sido efectuada en dos reactores en cascada de aproximadamente 2 litros, siendo alimentado el primero por óxido de partida previamente puesto en suspensión en el filtra- do obtenido a la salida del segundo reactor que, por su parte es alimentado por una suspensión en agua del residuo que sale del primer reactor.

10 Las temperaturas y duraciones de lixiviación son idénticas en cada reactor y respectivamente iguales a 95°C y 12 horas. El caudal de alimentación del óxido es de 25 g/h y el del agua que entra de 170 ml/h. El caudal de cloro es igual a 2 veces la cantidad estequiométrica con respecto al níquel, es decir 41 g/h.

15 Después de una duración de marcha en continuo de 100 horas aproximadamente, se obtiene una solución de cloruro de níquel y un residuo.

20 Los resultados del análisis del residuo, de la solución de lixiviación, se consignan en el cuadro siguiente así como la composición de partida:

| | C o m p o s i c i ó n | | | | |
|-------------------------|---|---|------------------|----------------------|---------|
| | del pro- ducto de partida seco en % | de la so- lución lixivia- ción en g/l | del resi- duo | K Con respecto al | |
| | | | | hierro | cobalto |
| Níquel (Ni) | 68,8 | 84 | 52 | 1830 | 220 |
| Cobalto (Co) | 1,8 | 0,010 | 5,3 | | |
| Hierro (Fe) | 3,0 | 0,003 | 10,3 | | |
| 25 Azufre total (St) | 2,30 | 2,9 | 0,17 | | |

Rendimiento de puesta en solución del níquel: 84 %;

pH de la solución de lixiviación: 4,3.

EJEMPLO IX

Ataque de un mineral oxidado de cinc procedente de los desechos de la Papelera (Francia).

El mineral atacado se compone esencialmente de arcillas ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$), de carbonatos ($\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$), de óxido de hierro (limonitas), de óxido de plomo y de carbonato natural de cinc (ZnCO_3).

Mezcla a tratar : 129,4 g;

Fase acuosa para la puesta en suspensión: 1000 ml de agua;

Caudal de cloro : 20 g/hora;

Duración de la reacción : 6 horas;

Temperatura de trabajo : 85°C.

CINETICA DEL ATAQUE

| Elemento | Composición en sobre seco del producto de partida en % | Composición de la solución en g/l des pués de | | | | | |
|---------------------------|--|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 h. | 2 h. | 3 h. | 4 h. | 5 h. | 6 h. |
| Cinc (Zn) | 8,2 | 6,70 | 7,04 | 7,56 | 7,64 | 7,68 | 7,72 |
| Plomo (Pb) | 4,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,1 |
| Magnesio (Mg) | 2,5 | 2,18 | 3,02 | 3,16 | 3,16 | 3,16 | 3,16 |
| Calcio (Ca) | 5,1 | 3,76 | 4,88 | 4,95 | 5,15 | 5,20 | 5,20 |
| Hierro (Fe) | 6,25 | | | | | | |
| pH | | 3,5 | 2,9 | 2,35 | 2,32 | 1,9 | 2,1 |
| Cloruro (Cl^-) | nd | 20,15 | 33,02 | 32,84 | 34,79 | 34,26 | 32,84 |

BALANCE DEL ATAQUE

| | <u>Composición</u> | | | | | |
|------------------|---|--|--|--|-----------------------------|---|
| | del pro- ducto de par- tida so- bre se- co y en % | de la solu- ción de par- tida en g/l | de las aguas- madre en g/l | de las aguas de la- vado en g/l | del re- síduo en % | rendimien- to del ata- que con respecto al produc- to introdu- cido |
| 5 Cinc (Zn) | 8,2 | 0 | 7,95 | 0,78 | 1,8 | 85,9 |
| 10 Plomo (Pb) | 4,5 | 0 | 0,12 | 0 | 6,3 | 2,5 |
| Magnesio (Mg) | 2,5 | 0 | 3,2 | 0,32 | 0,08 | 98,4 |
| Calcio (Ca) | 5,1 | 0 | 5,1 | 0,55 | 0,22 | 97 |
| 15 Hierro (Fe) | 6,25 | 0 | - | - | 8 | - |

Volumen de las aguas-madre recogidas: 1050 ml;

Volumen de las aguas de lavado recuperado: 500 ml;

Peso de la torta residual: 79,8 g.

20 EJEMPLO X

Mazcla a tratar: 123 g de mineral procedente de los desechos de la Papelera;

Fase acuosa para la puesta en suspensión: 1000 ml de una solu-
ción que contiene 180,8 g de cloro de magnesio y 1786,7 g de clo-
25 ruro de calcio hexahidratado;

Caudal de cloro: 8,6 g/hora;

Duración de la reacción: 7 horas;

Temperatura de trabajo: 85°C.

CINETICA DEL ATAQUE

5

10

| Elemento | Composi- ción en sobre se- co del producto de parti- da en % | Composición de la solución en g/l des- pués de | | | | | | |
|------------|--|---|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 h. | 2 h. | 3 h. | 4 h. | 5 h. | 6 h. | 7 h. |
| Cinc (Zn) | 8,2 | 6,70 | 7,10 | 7,15 | 7,20 | 7,25 | 7,30 | 7,36 |
| Plomo (Pb) | 4,5 | 5,1 | 5,2 | 5,0 | 4,7 | 4,3 | 4,4 | 4,2 |
| pH | | 3,2 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 3,3 | 3,1 | 3,1 |

BALANCE DEL ATAQUE

15

20

25

| Elemento | Composición | | | | | |
|---------------|--|---|--|--|-----------------------------|--|
| | del pro- ducto de partida en seco y en % | de la solu- ción de par- tida en g/l | de las aguas- madre en g/l | de las aguas de la- vado en g/l | del re- siduo en % | rendi- miento del atq que con respec- to al produc- to intro- ducido |
| Cinc (Zn) | 8,2 | 0 | 7,30 | 0,09 | 2,13 | 78,5 |
| Plomo (Pb) | 4,5 | 0 | 4,35 | 0,23 | 1,25 | 78,8 |
| Magnesio (Mg) | 2,5 | | | | 0,49 | 84,8 |
| Calcio (Ca) | 5,1 | | | | 4,25 | 35,5 |
| Hierro (Fe) | 6,25 | 0 | | | 6,65 | |

Volumen de aguas-madre recogidas : 1010 ml;

Volumen de aguas de lavado recuperado : 500 ml;

Peso de la torta residual : 95,5 g.

30

EJEMPLO XI

Ataque de las materias en polvo de los humos de los al
tos hornos de Anzin.

Mezcla a tratar : 100. g de materias en polvo de humo;

5 Fase acuosa para la puesta en suspensión: 1000 ml de agua;

Caudal de cloro : 8 g/nora;

Duración de la reacción : 5 h.30 mn;

Temperatura : 85°C.

CINETICA DEL ATAQUE

| Elemento | Composi- ción en sobre se co del producto de parti da en % | Composición de la solución en g/l después de | | | | | | | |
|-------------------------|--|--|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-----|
| | | 30 mn | 1 h. | 2 h. | 3 h. | 4 h. | 5 h. | 5h.30 | 7 h |
| Cinc (Zn) | 10,08 | 1 | 1,4 | 4 | 6,1 | 6,9 | 7,2 | 7,7 | |
| Plomo (Pb) | 6,88 | - | - | - | - | - | 0,37 | 0,45 | |
| Magnesio (Mg) | 2,32 | 0,05 | 0,4 | 1 | 1,45 | 1,5 | 1,55 | 1,6 | |
| Calcio (Ca) | 8,8 | 2,1 | 2,1 | 2,8 | 3,3 | 4,1 | 4,1 | 4,1 | |
| Hierro (Fe) | 27 | 0,001 | 0,001 | 0,0015 | 0,002 | 0,009 | 0,076 | 0,056 | |
| pH | | 6,9 | 6,85 | 4,8 | 2,9 | 2,5 | 2,4 | 2,4 | |
| Cloruro Cl ⁻ | | 4 | 5,7 | 12,8 | 17,8 | 20,6 | 22,2 | 22,3 | |

BALANCE DEL ATAQUE

| Elemento | <u>Composición</u> | | | | rendimiento del ataque con respecto al producto introducido |
|---|---|---------------------------|-------------------------------|------------------|---|
| | del producto de partida sobre seco y en % | de las aguas-madre en g/l | de las aguas de lavado en g/l | del residuo en % | |
| Cinc (Zn) | 10,08 | 5,38 | 0,34 | 5,57 | 50,7 |
| Plomo (Pb) | 6,88 | 0,31 | 0,008 | 6,93 | 4,5 |
| Magnesio (Mg) | 2,32 | 1,67 | 0,09 | 0,76 | 70,2 |
| Calcio (Ca) | 8,8 | 5,65 | 0,81 | 2,80 | 69,3 |
| Hierro (Fe) | 27 | 0,015 | 0,002 | 22,43 | |
| Cadmio (Cd) | 0,05 | | | | |
| Manganeso (Mn) | 3,96 | | | | |
| Plata (Ag) | 88 p.p.m. | | | | |
| Silice (SiO ₂) | 3,68 a 3,76 | | | | |
| Alúmina (Al ₂ O ₃) | 0,91 | | | | |

EJEMPLO XII

25 Mezcla a tratar: 100 g de materia en polvo de altos hornos;
 Fase acuosa para la puesta en suspensión: 1000 ml de una solución que contiene 180,8 g de cloruro de magnesio y 1786,7 g de cloruro de calcio hexahidratado;
 Caudal de cloro : 8 g/h;

30 Duración de la reacción : 7 horas;

Temperatura de trabajo : 85°C.

CINETICA DEL ATAQUE

| Elemento | Composición en sobre seco del producto de partida en % | Composición de la solución en g/l después de | | | | | | | |
|-------------|--|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 30 mn | 1h. | 2h. | 3h. | 4h. | 5h. | 6h. | 7h. |
| Cinc (Zn) | 10,08 | 2,6 | 3,6 | 4,25 | 5,3 | 5,75 | 5,9 | 7 | 5,3 |
| Plomo (Pb) | 6,88 | 0,02 | 0,013 | 0,45 | 0,80 | 1 | 1,15 | 1,50 | 1,85 |
| Hierro (Fe) | 27 | 0,0095 | 0,0095 | 0,0095 | 0,0095 | 0,0095 | 0,0095 | 0,0095 | 0,0095 |
| pH | | 5,8 | 5,2 | 4,1 | 3,8 | 3,7 | 3,6 | 3,4 | 3,3 |

BALANCE DEL ATAQUE

| Elemento | Composición | | | | |
|---------------|---|---------------------------|-------------------------------|------------------|---|
| | del producto de partida sobre seco en % | de las aguas-madre en g/l | de las aguas de lavado en g/l | del residuo en % | rendimiento del ataque con respecto al producto introducido |
| Cinc (Zn) | 10,08 | 5,6 | 0,4 | 5,31 | 51,1 |
| Plomo (Pb) | 6,88 | 1,9 | 0,082 | 5,50 | 25,2 |
| Magnesio (Mg) | 2,32 | | | 1,15 | 52,5 |
| Calcio (Ca) | 8,8 | | | 5,11 | 44,8 |
| Hierro (Fe) | 27 | 0,01 | 0,004 | 20,38 | 0,06 |

Continuación (BALANCE DEL ATAQUE)

| Elemento | Composición | | | | |
|---|---|---------------------------|-------------------------------|------------------|---|
| | del producto de partida sobre seco en % | de las aguas-madre en g/l | de las aguas de lavado en g/l | del residuo en % | rendimiento del ataque con respecto al producto introducido |
| Cadmio (Cd) | 0,05 | | | | |
| Manganeso (Mn) | 3,96 | | | | |
| Plata (Ag) | 88 p.p.m. | | | | |
| Silice (SiO ₂) | 3,68 a 3,76 | | | | |
| Alúmina (Al ₂ O ₃) | 0,91 | | | | |

Volumen de aguas-madre recogidas: 900 ml;

Volumen de aguas de lavado recuperado : 600 ml;

Peso de la torta residual : 95 g.

EJEMPLO XIII

Las mezclas de óxidos tratados en los ejemplos XIII a XVI son residuos que proceden de una fabrica de producción de cinc situada en Crotona (Italia). Las fases principalmente encontradas en estos residuos son:

ZnFe₂O₄ - CaSO₄ · 2H₂O - ZnS - PbSO₄ - ZnSO₄ · H₂O CaSO₄ · 1/2 H₂O;

Mezcla a tratar : 80 g de residuo;

Fase acuosa para la puesta en suspensión: 1000 ml de agua;

Caudal de cloro : 8 g/hora;

Duración de la reacción: 6 horas;

Temperatura de trabajo : 85°C.

CINETICA DEL ATAQUE

| Elemento | Composi- ción en % del produc- to de partida | Composición de la solución en g/l después de | | | | | |
|----------------------------|---|---|---------|--------|-------|--------|--------|
| | | 1h. | 2h. | 3h. | 4h. | 5h. | 6h. |
| Cinc (Zn) | 13,5 | 3,5 | 3,7 | 3,7 | 4,2 | 4,3 | 4,6 |
| Plomo (Pb) | 5,20 | 0,0058 | 0,00625 | 0,0074 | 0,008 | 0,0095 | 0,0106 |
| Magnesio (Mg) | 0,83 | 0,375 | 0,375 | 0,475 | 0,325 | 0,325 | 0,325 |
| Calcio (Ca) | 5,60 | 0,510 | 0,520 | 0,500 | 0,370 | 0,360 | 0,390 |
| Hierro (Fe) | 15,6 | 0,083 | 0,104 | 0,115 | 0,225 | 0,275 | 0,350 |
| pH | | 1,6 | 1,5 | 1,35 | 1,2 | 1,1 | 1,1 |
| Cloruro (Cl ⁻) | - | 3,7 | 5 | 5,6 | 7,3 | 7,9 | 8,7 |

BALANCE DEL ATAQUE

| Elemento | C o m p o s i c i ó n | | | | |
|---------------|---|-------------------------------------|---|-----------------------------|---|
| | del pro- ducto de partida en % | de las aguas- madre en g/l | de las aguas de la- vado en g/l | del re- siduo en % | rendimiento del ataque con respecto al producto introducido |
| Cinc (Zn) | 13,5 | 5 | 0,5 | 8,97 | 41,5 |
| Plomo (Pb) | 5,20 | 0,0105 | 0,0025 | 5,55 | 0,24 |
| Magnesio (Mg) | 0,83 | 0,425 | 0,047 | 0,13 | 80,4 |
| Calcio (Ca) | 5,50 | 0,520 | 0,440 | 3,64 | 20,9 |
| Hierro (Fe) | 15,6 | 0,4 | 0,030 | 13,61 | 3,6 |

Volumen de aguas-madre recogidas : 900 ml;
 Volumen de aguas de lavado recuperado : 560 ml;
 Peso de la torta residual : 75 g.

EJEMPLO XIV

5 Mezcla a tratar: 80 g de residuo;
 Fase acuosa para la puesta en suspensión: 1000 ml de agua;
 Caudal de cloro : 8 g/hora;
 Duración de la reacción : 6 horas;
 Temperatura de trabajo : 85°C.

10 CINETICA DEL ATAQUE

| Elemento | Composición en % del producto de partida | Composición de la solución en g/l después de | | | | | |
|----------------------------|--|--|--------|--------|--------|-------|---------|
| | | 1h. | 2h. | 3h. | 4h. | 5h. | 6h. |
| Cinc (Zn) | 11,3 | 0,9 | 1,2 | 1,3 | 1,3 | 1,8 | 1,8 |
| Plomo (Pb) | 7,25 | 0,0045 | 0,0048 | 0,0056 | 0,0058 | 0,006 | 0,00625 |
| Magnesio (Mg) | 0,47 | 0,030 | 0,0325 | 0,034 | 0,035 | 0,036 | 0,037 |
| Calcio (Ca) | 5,68 | 0,420 | 0,440 | 0,440 | 0,390 | 0,440 | 0,450 |
| Hierro (Fe) | 19,1 | 0,140 | 0,144 | 0,146 | 0,147 | 0,151 | 0,151 |
| pH | | 1,75 | 1,70 | 1,65 | 1,60 | 1,55 | 1,50 |
| Cloruro (Cl ⁻) | | 2,3 | 2,5 | 2,8 | 3 | 3,2 | 3,4 |

15

20

25

BALANCE DEL ATAQUE

| Elemento | <u>Composición</u> | | | | |
|---------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------------|------------------|---|
| | del producto de partida en % | de las aguas-madre en g/l | de las aguas de lavado en g/l | del residuo en % | rendimiento del ataque con respecto al producto introducido |
| Cinc (Zn) | 11,3 | 1,7 | 0,16 | 9,52 | 18 |
| Plomo (Pb) | 7,25 | 0,007 | 0,0025 | 6,95 | 0,2 |
| Magnesio (Mg) | 0,47 | 0,037 | 0,00004 | 0,41 | 8,6 |
| Calcio (Ca) | 5,68 | 0,590 | 0,360 | 3,69 | 21,1 |
| Hierro (Fe) | 19,1 | 0,125 | 0,031 | 15,50 | 1,1 |

Volumen de aguas-madre recogidas: 890 ml;

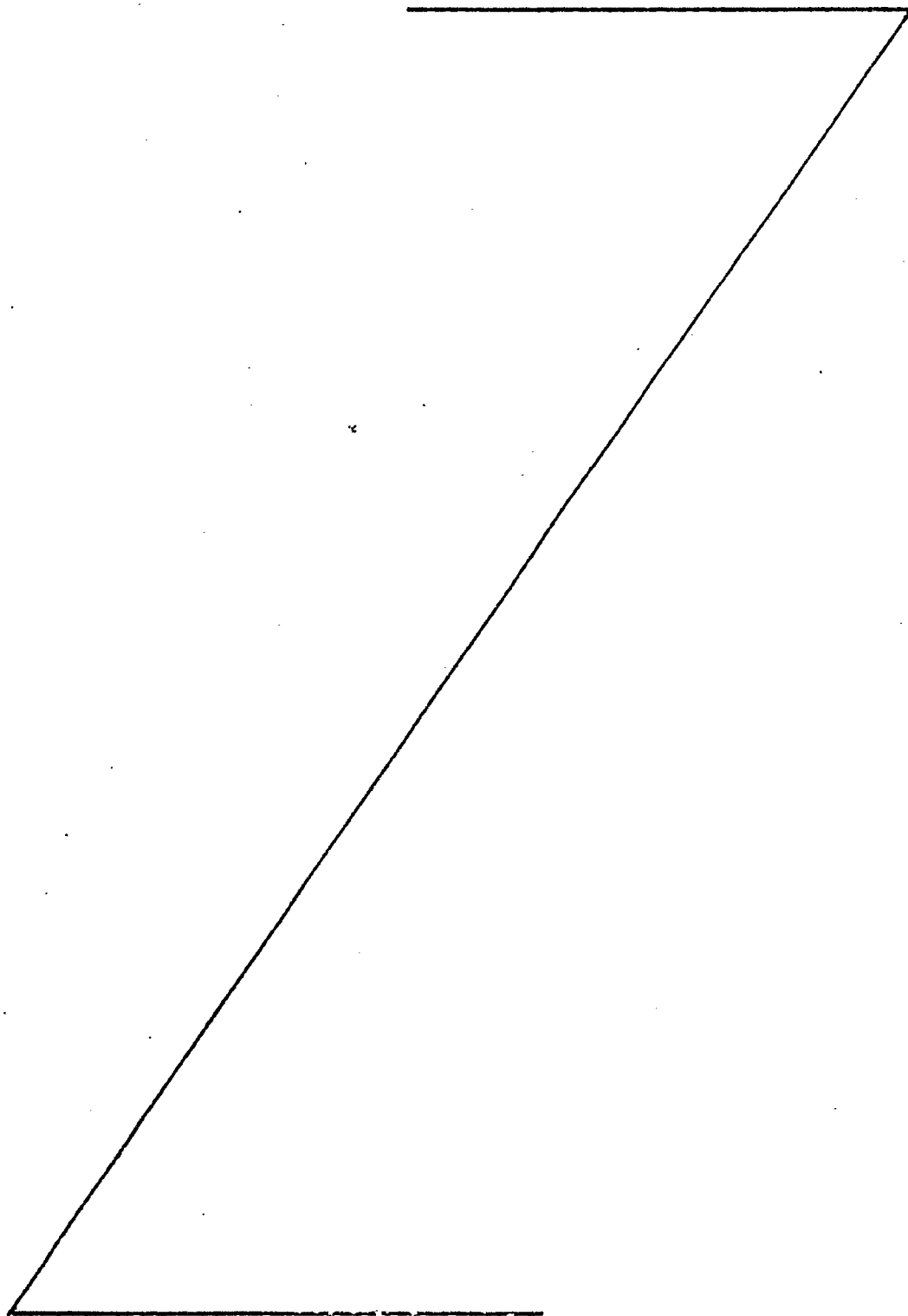
Volumen de aguas de lavado recuperado: 630 ml;

Peso de la torta residual: 77 g.

La descripción y los ejemplos que anteceden permitirán a los especialistas en la materia darse cuenta del interés y de la flexibilidad del procedimiento descrito más arriba y elegir las condiciones operatorias propias para resolver sus problemas. Observarán, además, el interés particular que existe en utilizar este procedimiento para separar el níquel del cobalto y el hierro contenido en los carbonatos básicos del níquel y en los óxidos impuros del níquel que proceden del calcinado de las matas.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-

ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento de disolución selectiva de mezclas de compuestos oxigenados metálicos, caracterizados porque comprenden en sucesión las etapas siguientes: a) poner la mezcla de compuestos oxigenados en suspensión en una fase acuosa; b) Someter a reacción mediante ataque por cloro, siendo mantenido el pH de la suspensión a un valor superior a 1.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el pH de la suspensión es mantenido a un valor superior a 3.

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la temperatura de la suspensión es mantenida a un valor comprendido entre 60^oC y la temperatura de ebullición.

4^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la fase acuosa de puesta en suspensión contiene iones cloruro.

5^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la fase acuosa contiene iones alcalinos-térreos.

6^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla de compuestos oxigenados es el producto del calcinado de una mata de níquel y porque el pH de la suspensión es mantenido a un valor superior a 3.

7^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla de compuestos oxigenados es un carbonato básico de níquel y porque el pH de la solución es mantenido a un valor superior a 2.

8^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la mezcla de compuestos oxigenados

es un mineral oxidado de cinc.

9^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la mezcla de compuestos oxigenados es formada por materias en polvo de altos hornos.

5 10^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la mezcla de compuestos oxigenados contiene plomo y porque la fase acuosa de puesta en suspensión contiene al menos 0,5 moles por litro de cloruro de calcio.

10 11^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la mezcla de compuestos oxigenados contiene cobre y porque la concentración en iones cloruro de la fase acuosa de puesta en suspensión es al menos igual a un equivalente gramo por litro.

15 12^a.- Procedimiento de disolución selectiva de mezclas de compuestos oxigenados metálicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

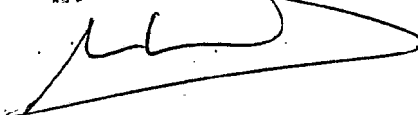
Esta Memoria consta de 31 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

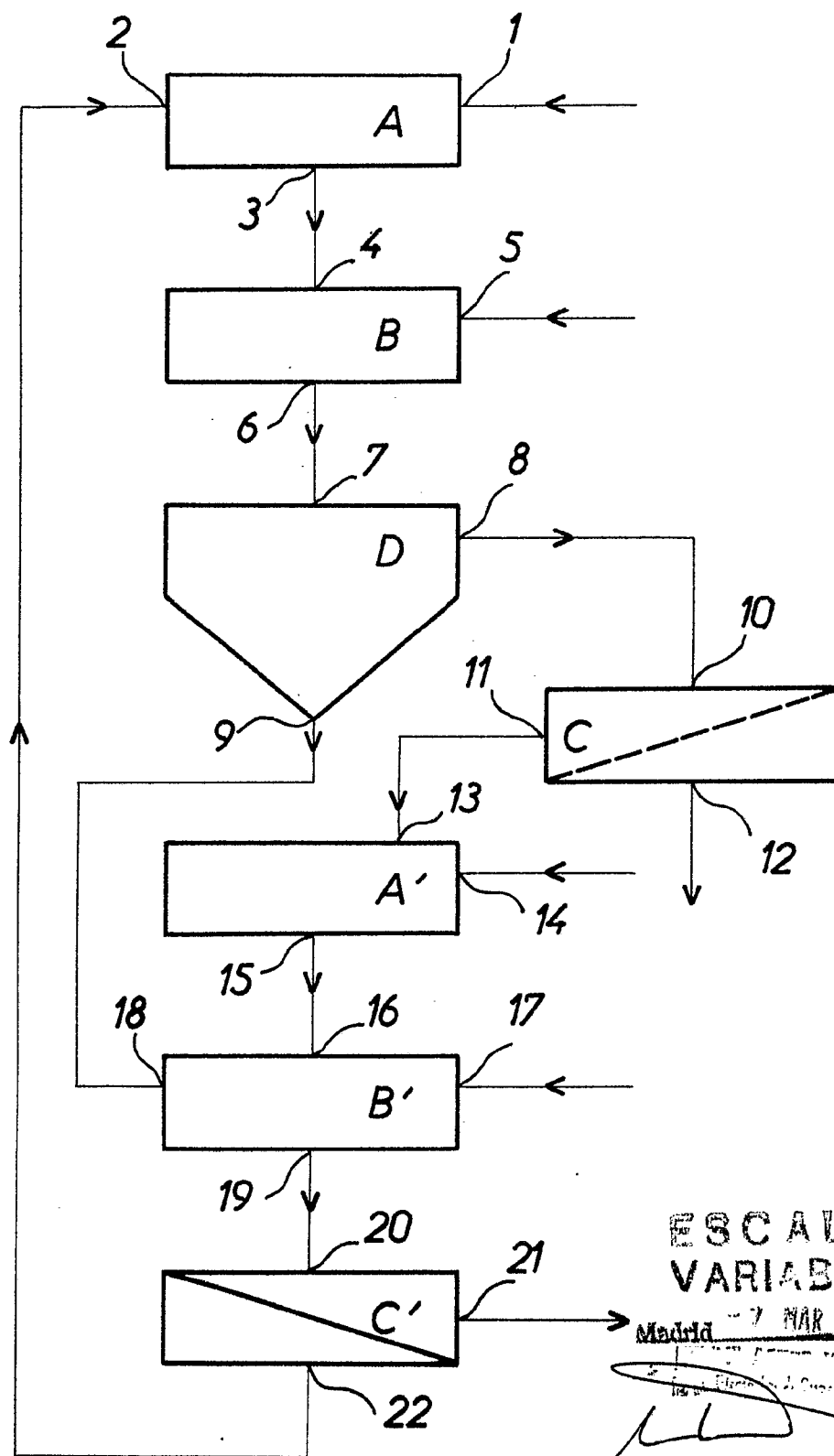
20 Madrid 7 MAR 1977

MINIMET RECHERCHE.

GOMEZ AGERO Y MUÑOZ

A. P. Firmado: J. S. 1977





ESCALA
VARIABLE

Madrid - 7 MAR 1972

[Handwritten signature]