

P. - 1476

Caso. 13.



154926

31 OCT. 1941

154926

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

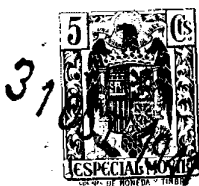
por VEINTE años

a nombre de UNGARISCHE BAUXITGRUBEN AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad húngara, establecida en Gróf Tisza István-utca
8, Budapést, Hungría, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR EL HIERRO DE
MINERALES DE ALUMINIO QUE LO CONTIENEN EN
GRAN CANTIDAD".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

Se ha propuesto diferentes veces solubilizar
con ácidos ciertos minerales de aluminio, como la bau-
xita, la arcilla, el caolín, etc. y preparar luego
alúmina por incandescencia de las sales de aluminio



154926

obtenidas.

5 El inconveniente de estos procedimientos ácidos consiste en que, al solubilizar, pasa a solución no sólo la alúmina, sino también el hierro contenido en el mineral. El separar las sales de hierro de las de aluminio es engorroso, y, especialmente cuando los minerales contienen mucho hierro, implica notables pérdidas de aluminio. Por consiguiente, para la solubilización ácida se emplean como materiales de partida minerales lo más pobres en hierro que sea posible. Pero como precisamente los minerales de aluminio que se dan con más frecuencia tienen un contenido de hierro relativamente alto, que, por ejemplo en las bauxitas, alcanza a menudo hasta el 25-30%, es preciso, antes de la solubilización libertar de hierro los minerales en la mayor medida posible.

10

15

Los procedimientos más conocidos de separación del hierro consisten esencialmente en someter los minerales a un tratamiento con ácidos diluidos, en el cual los ácidos atacan sobre todo al óxido de hierro y lo ponen en solución. Después de filtrar y lavar se obtiene un producto pobre en hierro. Pero esta forma de trabajo no es económica, porque, por una parte, el ácido disuelve alúmina del mineral, además de óxido de hierro, y por otra parte se consumen cantidades de ácido relativamente grandes.

20

25

El procedimiento del invento permite separar el hierro en cantidades de hasta 97% aproximada-



154926

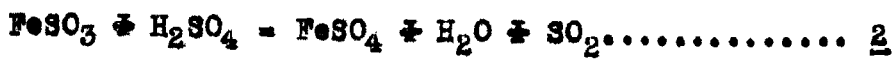
mente de las bauxitas u otros minerales de aluminio con gran contenido de hierro, con un consumo de ácido relativamente pequeño y sin pérdidas de aluminio dignas de mención.

5 El procedimiento del invento consiste esencialmente en realizar la separación del hierro por medio de ácido sulfuroso o de una solución acuosa de dióxido sulfúrico, empleando al propio tiempo ácido sulfúrico para reducir todo lo posible el consumo del SO₂. Con la solución acuosa de SO₂, en condiciones adecuadas de temperatura y presión, se disuelve el óxido de hierro contenido en el mineral, con reducción simultánea del hierro férrico a hierro ferroso;



15 El ácido sulfuroso acuoso ataca también de todos modos a la alúmina con formación de sulfito aluminico. Por lo tanto a consecuencia del sulfito aluminico que pasa a la solución, se produciría una pérdida de aluminio, pero esta pérdida se evita como después se expone.

20 Para disolver 1 mol = 160 g Fe₂O₃ se necesitan según la ecuación de reacción 1, 2 mol = 128 g SO₂. No obstante, la mitad de la cantidad de dióxido sulfúrico consumida en la reacción, esto es, 1 mol SO₂ se recupera gracias al ácido sulfúrico añadido, ya que sobre el FeSO₃ producido según la ecuación 1, el ácido sulfúrico influye con arreglo a la ecuación siguiente:



1549-6

31

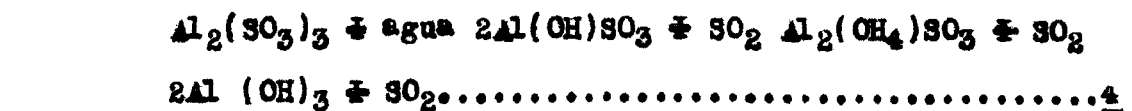


El SO₂ que queda libre de la mezcla de reacción pone después en solución ulteriores cantidades de Fe₂O₃.

De las ecuaciones 1 y 2 resulta que, para recuperar la mitad del bióxido sulfurico necesario para la solución del óxido de hierro, debe añadirse a la mezcla de reacción tanto ácido sulfurico que a 1 mol = 160 g Fe₂O₃ corresponda también 1 mol = 98 g H₂SO₄. Pero el ácido sulfurico añadido a la mezcla de reacción disuelve del mineral no sólo óxido de hierro, sino también alúmina. El sulfato aluminico que así se forma representa, sin embargo, sólo un producto de transición, pues se transforma con el sulfito ferroso que se produce según la reacción 1:



Por consiguiente la parte de ácido sulfurico que no reacciona según la ecuación 2, sino que disuelve alúmina del mineral con formación de sulfato aluminico, sirve también en el producto final para transformar en sulfato ferroso el hierro contenido en el mineral. El sulfito de aluminio soluble que se produce según la reacción 3, pasa, en cambio, en el curso del procedimiento a sulfito básico insoluble, cuya basicidad aumenta cada vez más al subir la temperatura, dejando libre SO₂:



De lo dicho se desprende que al mineral a elaborar sólo necesita añadirse tanto ácido sulfurico



que a 1 mol Fe_2O_3 corresponda también 1 mol H_2SO_4 .
Un exceso de ácido sulfúrico supondría un remanente de efectos perjudiciales, ya que disolvería ulteriores cantidades de alúmina. Pero para la reacción 3 se dispone de sulfito ferroso solamente en cantidad limitada dada por la reacción 1, y por tanto la cantidad de sulfato de alúmina que se forma con exceso no se transformaría en sulfito, sino que quedaría como tal en solución y con ello se perdería aluminio. En cambio añadiendo demasiado poco ácido sulfúrico, el sulfito ferroso formado según la reacción 1 no se convertiría en totalidad en sulfato ferroso, esto es, que en la solución quedaría también sulfito ferroso, y con ello se perdería bióxido sulfúrico y por tanto aumentaría el consumo del mismo.

Como es natural, en la explotación industrial no se puede contar con un curso cuantitativo de las reacciones. Además la separación de hierro del mineral sólo es posible hasta cierto grado. Al calcular la cantidad del ácido sulfúrico a añadir es preciso tener esto en cuenta. También las condiciones de temperatura y presión se modifican según la calidad de la materia primera a elaborar. Las condiciones de trabajo en cada caso se determinan por ensayos previos, y no resulta difícil conseguir una amplia separación del hierro en forma muy económica y sin pérdidas de aluminio dignas de mención.

La separación del hierro por medio de ácido sulfúrico exige a temperaturas inferiores a 90°

1549 '6

3100



5 un tiempo considerable, pero a unos 60° la solubili-
zación se realiza muy lentamente, de manera que el
procedimiento, prescindiendo de algunas materias pri-
mas, por ejemplo de ciertas clases de caolín, no se
puede ya realizar industrialmente. Aumentando la tem-
peratura, especialmente a más de 90°, la solubilizaci-
ón es cada vez más rápida, pero entonces hay que
tener en cuenta que el bióxido sulfúrico a presión
tiende ya a descomponerse a unos 120°. El consumo de
10 bióxido sulfúrico aumenta, pues, a temperaturas su-
periores a 120°, de manera que el uso de temperaturas
superiores sólo es aconsejable cuando se trate de ma-
terias primeras de difícil solubilización. La tempe-
ratura máxima es la de 156°, esto es, la temperatura
15 crítica del bióxido sulfúrico.

Para la elaboración de la mayor parte de
las materias primeras ha resultado adecuado el campo
de temperaturas entre 90 y 120°, pero para muchos mi-
nerales, incluso teniendo en cuenta el tiempo de que se
20 dispone para la separación del hierro, así como los
aparatos existentes etc., puede estar indicado elegir
temperaturas inferiores o superiores a las citadas.

Lo mismo puede decirse de la presión a em-
plear. A la presión ordinaria, la solubilidad en agua
del bióxido sulfúrico ya es muy pequeña a 90°, y a
25 100° es igual a cero. Para la realización práctica de
la separación del hierro por medio de bióxido sulfúri-
co se necesita, por tanto, una sobrepresión. El valor
máximo de esta sobrepresión es determinado, a una tem-



1540-5

peratura dada, por la presión del vapor saturado del bióxido sulfúrico a dicha temperatura, pero en la mayoría de los casos basta ya una presión como de 3 a 11 atmósferas.

5 Como ya se ha dicho, el ácido sulfúrico añadido ataca también a la alúmina. El sulfato aluminico que se forma se convierte en sulfito aluminico soluble según la ecuación 3. Para evitar pérdidas de aluminio se expulsa el bióxido sulfúrico remanente tan pronto como ha terminado la solubili-
10 zación, y luego se hace pasar vapor de agua por el autoclave; de este modo se expulsa primero el bióxido sulfúrico no combinado químicamente, y luego, por lo menos en parte, el que queda libre a conse-
15 cuencia de la descomposición gradual del sulfito aluminico, y se separan los productos de descomposi-
 ción del sulfito aluminico insolubles en agua que se han formado. Si la solubilización de la primera
 materia se ha realizado a temperaturas de más de
20 100°, no se necesita hacer pasar vapor, porque la mezcla de reacción, al expulsar el bióxido sulfúrico restante que está a presión, desarrolla una cantidad de vapor de agua suficiente para descomponer el sulfito aluminico.

25 Luego la mezcla de reacción se filtra, se lava con agua y el mineral ampliamente libertado de hierro de este modo se elabora, por ejemplo, para obtener alúmina o sulfato aluminico. La solución de sulfato ferroso resultante, bastante concentrada



15
3100
1941
puede utilizarse en diversas formas.

El ácido sulfúrico empleado según la ecuación 2 puede reemplazarse por la cantidad equivalente de sulfato aluminico, esto es, se puede emplear
5 por cada mol de óxido de hierro $1/3$ mol de sulfato aluminico.

El ácido sulfúrico o el sulfato aluminico, este último ventajosamente en forma de solución concentrada, pueden añadirse a la mezcla de reacción
10 tanto antes de la solubilización como durante la misma, siendo esto último aconsejable en ciertos casos. También el mineral molido se puede mezclar, en vez de agua, con ácido sulfuroso disuelto, añadiendo ulterior gas dióxido sulfúrico sólo en proporción del
15 consumo.

Ejemplo de ejecución:

1.000 Kg. de bauxita de la composición siguiente:
26% Fe_2O_3 , 60% Al_2O_3 , 7% SiO_2 , 3% TiO_2 y 15% H_2O
20 se mezclan, después de molidos, con 1.500 litros de agua y 150 Kg. de H_2SO_4 en un autoclave con revestimiento de plomo. La mezcla se calienta a 95° y esta temperatura se mantiene constante en lo sucesivo. Luego se introduce a presión gas dióxido sulfúrico en el autoclave, en cantidades tales que en éste exista
25 constantemente una presión de 5 at. La introducción del dióxido sulfúrico se continúa hasta que finalmente dicha presión subsista en el autoclave sin introducción de ulteriores cantidades de gas, esto es, cuando ha terminado la solución del óxido de hierro.



Luego se expulsa el gas bióxido sulfúrico sobrante y por el autoclave o sea por la mezcla de reacción se hace pasar vapor de agua a tres atmósferas. Tan pronto como el vapor de agua introducido está libre de bióxido sulfúrico, el contenido del autoclave se prensa en un filtro-prensa y se lava con agua. Las tortas de filtro contienen 1,2% de óxido férrico, esto es, que se han separado un 95% en números redondos del contenido primitivo de dicho óxido. El filtrado representa una solución de 15 a 20% de unos 430 Kg. de sulfato ferroso.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Hungría el 29 de Octubre de 1940, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

1ª. - Un procedimiento para separar hierro de minerales de aluminio, especialmente de bauxita, ricos en él, caracterizado porque la mezcla del mineral molido con agua, con adición simultánea o posterior de ácido sulfúrico, se calienta en un recipiente a presión hasta unos 90-120°, pero por lo menos a 60 y a lo sumo a 156° y se hace pasar gas bió-

154926

3700



xido sulfúrico a presión, y luego, una vez que el
hierro se ha disuelto, se expulsa el bióxido sulfú-
rico remanente y por la mezcla de reacción se hace
pasar vapor de agua hasta que se separa por lo menos
una parte del bióxido sulfúrico combinado en forma
de sulfato aluminico, y finalmente el mineral se se-
para por filtración de la solución de sulfato ferro-
so y se lava.

2º. - Una modificación del procedimiento
reivindicado en el punto 1º, caracterizada porque el
mineral molido se mezcla, en vez de agua, con ácido
sulfuroso disuelto y se añade más gas bióxido sulfú-
rico sólo en proporción al consumo del mismo.

3º. - Un procedimiento según se reivindica
en los puntos 1º ó 2º, caracterizado porque el ácido
sulfúrico se añade a la mezcla de reacción en tales
cantidades que a 1 mol de Fe_2O_3 contenido en el mi-
neral corresponda también 1 mol de H_2O_4 .

4º. - Un procedimiento según se reivindica
en los puntos 1º a 3º, caracterizado porque a la mez-
cla de reacción, para transformar el sulfato ferroso
en sulfato ferroso y bióxido sulfúrico, se le añade
en vez de ácido sulfúrico, sulfato aluminico en can-
tidad equivalente.

5º. - Un procedimiento para eliminar el hie-
rro de minerales de aluminio que lo contienen en gran
cantidad.

tal y como se ha descrito en la Memoria que

154926

3103



antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas y la presente escritas por una sola cara.

Madrid, 31 OCT. 1941

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Orden