

181654

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a favor de Mr. Jean Charles SEAILLES
de nacionalidad francesa
residente en París, rue d'Assas, nº 86,
por:

"PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCEDIMIENTOS DE PUESTA
EN SOLUCIÓN DE LOS ALUMINATOS DE CAL BRUTOS EN EL AGUA
Y APLICACIÓN A LA FABRICACIÓN DE LA ALÚMINA", reivindi-
cándose la prioridad de la patente francesa nº 857.270,
de 22 de Marzo de 1939.

MEMORIA DESCRIPTIVA

En los tratamientos depuradores de los aluminatos de cal
brutos por lavaje, la disolución del aluminato en el agua al-
canza rápidamente un límite más allá del cual los rendimientos
resultan defectuosos, mientras que la inestabilidad de las so-
luciones cada vez mas saturadas, resulta molesta.

La presente invención tiene por objeto los procedimientos
que permiten remediar a estos inconvenientes.

Consiste esencialmente en asegurar en el líquido disol-
vente la presencia de álcali, por ejemplo carbonato de sosa
o sosa cáustica. El inventor ha comprobado que en estas con-
diciones, los rendimientos son más elevados y los licores más
estables.



A esta disposición principal puede añadirse una segunda disposición consistente en asegurar en el líquido disolvente, además de la presencia de álcalí la presencia de ciertas sales que se oponen al paso de la sílice en solución, gracias a lo

5. cual el tenor alcalino del líquido disolvente puede ser aumentado y acrecido su efecto útil.

La invención tiene igualmente por objeto los medios para limitar en las soluciones precedentes, especialmente cuando el líquido disolvente trabaja en circuito cerrado los tenores de los álcalisy de las sales destinadas a combatir la solubilización de la sílice.

10.

La invención tiene igualmente por objeto los medios para obtener, a partir de las soluciones así obtenidas, la precipitación de la alúmina por acción del ácido carbónico bajo formas ventajosas.

15.

En fin ella tiene también por objeto un procedimiento para extraer de tales soluciones, por precipitación con ayuda del ácido carbónico o de la alúmina desembarazada al menos de la mayor parte de la cal, sometiendo la solución antes de su carbonatación a un tratamiento depurador por un carbonato alcalino.

20.

La descripción que sigue dará a comprender la invención y mostrará como puede ser llevada a la práctica.

Debe precisarse ante todo que las operaciones a que se refiere la presente demanda llevan siempre a soluciones muy diluidas, con exclusión de las soluciones más o menos concentradas que se emplean en las operaciones industriales usuales al poner en ejecución aluminatos alcalinos. Las soluciones a que se refiere la invención son siempre soluciones que contienen por litro menos de 5 gramos de alúmina en solución y con mayor frecuencia menos de 1.5 gramos mientras que las soluciones industriales de aluminatos alcalinos, por ejemplo las que se emplean para la fabricación de la alúmina, contienen generalmente más

25.

30.



de 20 gramos de alúmina por litro y más a menudo de 80 a 250 gramos.

- Por lo que respecta a los álcalis o su tenor en las soluciones de que se ocupa esta demanda no traspasa los 5 gramos por litro contados en CO_3Na^2 , y en general queda de preferencia inferior a 1 gramo.
- 5.

- La mejora de rendimiento y de estabilidad debida a la presencia de estos tenores de álcalis en el líquido disolvente parece explicarse de la manera siguiente: en la ausencia del álcali la disolución se hace cada vez más difícil a medida que la solución se enriquece, lo que limita el rendimiento; al mismo tiempo la inestabilidad de las soluciones crece, lo que aparte de los inconvenientes inherentes a esta misma inestabilidad, tiene por efecto disminuir los rendimientos por consecuencia de las reacciones secundarias que hacen pasar una parte del aluminato disuelto al estado poco o nada soluble en las soluciones ya obtenidas.
- 10.
- 15.

- La presencia de álcali tiene por efecto transformar la solución de aluminato de cal sea en una solución de aluminato alcalino muy estable sea en una solución de una mezcla de aluminato alcalino y de aluminato de cal. En este último caso el aluminato de cal disuelto es el mismo más estable porque su concentración más débil lo aleja de la zona de sobresaturación nociva.
- 20.

- La mejora de la estabilidad, asegurada por la presencia de los álcalis, permite operar la disolución de los aluminatos de cal sin dificultades a una temperatura más elevada que la que se utilizaba hasta ahora; de ello resulta ante todo una nueva mejora del rendimiento, aumentando éste con la temperatura; además la rapidez de la solución es tanto mayor cuanto que la temperatura es más elevada. Las operaciones se encuentran pues aceleradas. Se ha encontrado que en las condiciones indicadas,
- 25.
- 30.



era fácil y sin inconvenientes operar a los alrededores de 60° y aún más arriba sin estar obligado a tomar precauciones particulares.

- Por otra parte limitándose a adiciones alcalinas en el
5. líquido disolvente, no se pueden traspasar para estas adiciones ciertos tenores bastante débiles. Si se procede a ensayos añadiendo cantidades crecientes de álcali se constata en efecto la puesta en solución de cantidades igualmente crecientes de sílice que constituyen una impureza generalmente indeseable sobre todo cuando la alúmina está destinada a la fabricación de aluminio. En estas condiciones puede uno ser llevado a limitar las adiciones alcalinas por ejemplo a tenores del orden de 0.200 á 0.400 gramos (contados en CO^2Na^2) por litro para licores de 1 gramo de alúmina por litro.
- 10.

- 15 El inventor ha comprobado que era posible elevar el tenor de la solución en álcalis o sales alcalinas y por consecuencia el efecto útil de estos cuerpos impidiendo a la sílice de pasar a la solución, asegurando en el líquido disolvente al lado de las sales alcalinas la presencia de ciertas sales,
20. tales como los sulfuros, los sulfatos y los cloruros alcalinos o alcalino-térreos, separadamente o en mezcla. Se notará por otra parte que en razón de los equilibrios que se establecen necesariamente entre las diferentes sales en solución en un medio a la vez alcalino y alcalino-térreo, se tendrá siempre si-
25. multáneamente en proporciones determinadas, la sal alcalina y la sal alcalina-térrea de cada especie.

A título de ejemplo una solución habiendo dado excelentes resultados contenía por litro:

- Alcalis, 0.700 a 0.900 gramos;
30. Azufre de los sulfuros, 0,150 a 0,180 gramos;
- S O ³ de los sulfatos, 0.200 a 2.250.

En general la sílice no se encuentra más que en cantidad prácticamente nula en la solución cuando la cantidad de álcali



capaz de formar aluminato alcalino no traspasa el orden de grandor de 0 gr. 800 a 0 grs. 900 (contados en CO_3Na_2) para soluciones de 1 gr. de alumina por litro por ejemplo. Cuando la cantidad de álcalies más elevada, puede aún llegarse por el

5. procedimiento indicado más arriba a obtener soluciones que no contengan más que aluminatos alcalinos, sin contener sin embargo una cantidad excesiva de sílice.

Para introducir los elementos arriba indicados puede procederse de dos maneras, o bien añadirlas al agua de la disolución o bien hacer de suerte que estén contenidos en el producto sometido a la disolución. Hay que tener en cuenta el hecho de que en la práctica las soluciones obtenidas se utilizan en circuito cerrado después de la precipitación de la alumina que ellas han disuelto (precipitación generalmente efectuada por

10. medio del gas carbónico) y además que las mismas son devueltas al circuito para un nuevo ataque de materia bruta. Si se procede a la adición de los elementos previstos por introducción en el líquido disolvente, éste se empobrecerá poco a poco de dichos elementos; pero bastará corregir en el momento que se quiera, sea

15. el mismo líquido, sean las aguas de exceso, añadiendo los elementos que hiciéran falta. Si por el contrario los elementos de adición son incorporados previamente a la materia bruta, se obtendrá al cabo de cierto tiempo de marcha, las concentraciones deseadas; pero estas irán creciendo poco a poco. Para evitar un

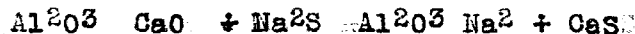
20. aumento no admisible de la concentración, podrá recurrirse a purgas intermitentes.

Pero en muchos casos, será posible y ventajoso dirigir las operaciones de manera que se realice una auto-limitación de las concentraciones.

30. Para los sulfuros y los sulfatos el reglaje de la concentración se obtiene automáticamente. En efecto el sulfuro de calcio y el sulfato de calcio tienen cada uno una solubilidad determinada; por otra parte los sulfuros y los sulfatos alcalinos



reaccionan cada uno sobre los aluminatos de cal según las ecuaciones de equilibrio:



5. La solubilidad es pues limitada y su tenor en sulfuro o sulfato de calcio no puede crecer; por encima del límite de equilibrio sulfuro o sulfato de calcio se precipitan y pasan a los residuos insolubles.

10. Por lo que respecta a los álcalis su concentración puede ser limitada automáticamente en el caso de tratarse la solución por CO² para precipitar la alúmina; se ha comprobado en efecto que en este caso se puede conducir la precipitación de manera tal que el álcali precipita parcialmente al mismo tiempo que la alúmina.

15. Por ejemplo en un licor industrial que contenga por litro 0.600 gramos de potasa y 0.100 gramos de sosa (contados en álcali cáustico K²O y Na²O), se tenía con un licor de 1 gramo de alúmina por litro una precipitación de 100 gramos de álcali por 1 kilogramo de alúmina efectuando entre 50 y 60° C. el tratamiento de la solución por CO². La precipitación parece efectuarse al estado de carbonato doble de alúmina y de álcali (o de bicarbonato alcalino, según el tenor del precipitado en CO²). Cualquiera que sea la explicación del fenómeno, hay en ello un método extremadamente interesante para limitar el tenor de los licores en álcali; además cuando los productos brutos contienen álcalis, este método suministra un medio de re-
25. enperarlos.

30. La concentración dañosa de los alcalinos puede evitarse todavía por otro sistema. Se ha comprobado que la puesta en solución de la sílice bajo el efecto de los alcalinos era debido a la presencia de éstos sea en el estado de álcali libre, sea en el estado de sales ionizables, en particular en el de carbonato. Las sales alcalinas nada o poco ionizables no solu-



- bilizan la sílice más que cuando alcanzan concentraciones elevadas. Se pueden pues evitar las concentraciones dañosas añadiendo a la solución en el momento deseado cuerpos capaces de transformar el álcali en sales neutras, nada o poco ionizables,
5. tales como cloruros, o sulfatos. El resultado deseado será fácilmente obtenido añadiendo sea los ácidos correspondientes, sean sus sales alcalino-térreas las cuales dan por doble descomposición la sal alcalina deseada y el carbonato alcalino-térreo insoluble. En general se utilizarán con preferencia las
10. sales de cal.

- Como se ha dicho ya, las soluciones obtenidas por los procedimientos que acaban de describirse son destinadas a la precipitación de la alúmina la cual se efectúa lo más frecuentemente por la acción del ácido carbónico. El inventor ha observado que en el caso de utilizarse las soluciones de esta invención el tratamiento por el ácido carbónico da un licor en el cual la reacción al principio alcalina se atenúa progresivamente para pasar enseguida a la acidez; ha comprobado además que había interés en detener la carbonatación en las proximidades del punto de neutralidad acusado por el viraje de la fta-
15. leina. El líquido residual se encuentra entonces en las condiciones más favorables para una buena extracción de los aluminatos de la materia bruta a tratar en la operación de colada ulterior. Es esto lo que demuestra el experimento siguiente. Se
20. ha partido de un clinker pulverizado teniendo la siguiente composición:

30. SiO_2 , 21,95;
 Fe_2O_3 , 5,57;
 Al_2O_3 , 11,74;
 CaO , 56,97;
 SO_3 , 0,60;
S, 1,59;



181654

Alcalis en Na_2O , 0,15;

Alcalis en K_2O , 0,55.

Se ha hecho un experimento de puesta en solución comparado de una parte en una solución (I) de Na_2S , sólo, o sea en solución alcalina y de otra en una solución (II) de Na_2S neutralizada por CO_2 al viraje de la ftaleina. Los resultados han sido los siguientes:

Cantidades de Na_2S por litro en las soluciones I y II, 0,203 grs., 0,406 grs., 0,609 grs.

10. Alúmina pasada en solución en la solución I, 69,30 %, 63,60 %, 60 %.

Alúmina pasada en solución en la solución II, 77,30%, 84,80 %, 86,107 %.

Se ha comprobado también que si se lleva la carbonatación demasiado lejos, más allá del punto de neutralidad, el rendimiento de la extracción baja de nuevo. Lo mismo ocurre con los carbonatos alcalinos.

La utilización de los procedimientos de la invención, permite como se ve, obtener soluciones, que contienen además de diversas sales alcalinas y alcalino-férreas, la alúmina generalmente en el estado de mezcla de aluminato alcalino y de aluminato de cal a veces aún en el estado de aluminato alcalino sólo. La precipitación de la alúmina, de estas soluciones se efectúa enseguida generalmente por CO_2 . Es sabido que la precipitación de los aluminatos alcalinos por CO_2 a temperaturas inferiores a 75 o 80° C. da incluso en presencia de activador, precipitaciones gelatinosas difíciles de filtrar y utilizar, Pues bien, se ha descubierto que contrariamente a este hecho admitido y considerado como inconcuso, es posible por carbonatación

de los licores diluidos, obtenidos por los procedimientos de esta invención, obtener sin recalentamiento especial precipitados fáciles de filtrar y del todo manejables.



Este resultado se obtiene procediendo a la precipitación en presencia de un activador conveniente agitado con el licor durante la precipitación. Como activador se utilizará ventajosamente un precipitado precipitado previo, obtenido tratando una

5. porción de licor por CO_2 en un recipiente apropiado, decantando, sifonando el líquido decantado, luego admitiendo una nueva cantidad de licor que se trata a su vez por CO_2 en presencia del primer precipitado convenientemente agitado y así sucesivamente. El tamaño de los granos del activador se regula a voluntad multiplicando de una manera adecuada, las precipitaciones sucesivas sobre el primer precipitado, antes de sacar el activador.

Con ayuda de un tal activador se obtiene un precipitado granuloso, fácil de filtrar y que en lugar de estar constituido por hidrato está formado de alúmina anhidra dotada de propiedades extremadamente interesantes bajo el punto de vista industrial (particularmente en razón de su gran actividad química). Esta alúmina se seca mucho más fácilmente que el trihidrato que además pierde por la deshidratación una gran parte de su actividad química.

15. El precipitado obtenido a partir de las soluciones indicadas más arriba estará naturalmente compuesto de una mezcla de alúmina y de carbonato de cal si se ha partido de solución conteniendo cal, porque toda la cal en solución es precipitada por CO_2 .

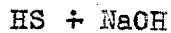
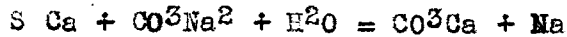
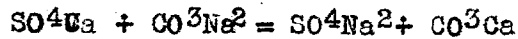
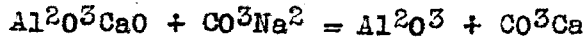
En esta situación el inventor ha encontrado que es posible, a partir de tales soluciones, obtener precipitados desprovistos de cal, o no conteniéndola más que en pequeña proporción, lo que simplifica considerablemente el ciclo de las operaciones que conducen a la alúmina pura.

A este efecto según la invención, se precipita previamente la cal de estas soluciones, antes de precipitar de la misma



la alúmina, añadiendo a la solución una cantidad apropiada de carbonato alcalino, con o sin bicarbonato.

En estas condiciones las sales de cal presentes en la solución son precipitadas al estado de carbonato de cal y reemplazadas por sales alcalinas solubles. Por ejemplo:



- 10. El licor así previamente desembarazado de su cal dará enseguida, al ser tratado por CO², alúmina que naturalmente no contendrá más cal o cuando menos contendrá muy poca.

El carbonato alcalino necesario para esta depuración podrá obtenerse sin gastos volviendo a tomar a la salida del carbonatador una fracción apropiada del licor carbonatado y mezclándolo a la solución a depurar.

- 15.

En efecto a la salida del carbonatador, alimentado el mismo con solución depurada, se tiene un licor que no contiene mas que sales alcalinas en solución con preponderancia de los carbonatos alcalinos (con o sin bicarbonato). Este licor enviado de nuevo parcialmente al tratamiento de depuración dará por consiguiente sin dificultad y sin gastos el resultado apetecido.

- 20.

Para evitar un reglaje preciso de la inyección de purante se podrá utilizar un exceso de licor carbonatado pero en este caso será preferible asegurarse de que el licor es bien neutro y no contiene bicarbonato en proporción excesiva. En caso necesario será fácil neutralizarlo antes de su empleo.

- 25.

Los esquemas anexos muestran a título de ejemplo diversos modos de realización del ciclo de las operaciones partiendo del aluminato de cal bruto y conduciendo a la alúmina.

- 30.

El esquema de la figura 1 se refiere al caso en que el



aluminato bruto a poner en solución no lleva consigo las sales necesarias y en particular no contiene el álcali o no contiene bastante.

- A designa el recipiente de disolución del aluminato bruto; B filtro o decantadores, C el recipiente de depuración previa por el carbonato alcalino; D el recipiente de carbonatación. El aluminato bruto molido es introducido por 1 en el recipiente A; las sales destinadas a facilitar la solución se introducen periódicamente en 2; el licor que sale por 3 es filtrado en B, los barros son evacuados por 4; el licor claro alcanza por 5 el recipiente C alimentado por solución de carbonato alcalino por una toma efectuada en el líquido del del carbonatador D por medio del conducto de retorno 10; las sales de cal precipitadas por C son evacuadas por 7; la solución depurada que sale por C alcanza por 6 el carbonatador D, que recibe por 8 su CO₂; la alúmina precipitada es extraída por 9 mientras que la hez es devuelta por el conducto 11 al recipiente de disolución A. El conducto 12 ramificado en 11 sirve para llevar el agua de exceso a este recipiente.
20. El esquema de la figura 2 corresponde al caso en que el aluminato bruto contiene álcali; las heces van enriqueciéndose continuamente en álcali; siguiendo uno de los procedimientos explicados más arriba, se regula la carbonatación en D de manera que se precipite el exceso de álcali verosimilmente en el estado de carbonato doble de alúmina y de álcali. El precipitado cargado de líquido que sale por 9 del carbonatador es enviado a un hervidor, E donde el carbonato alcalino se separa de la alúmina; se extrae por 13 la alúmina y por 14 una solución concentrada de carbonato alcalino; se tiene en este caso una recuperación continua de carbonato alcalino que es un producto de valor. Como en el caso de la figura 1, se saca por 10 en el carbonatador una fracción de la solución acrecentada de



181654

carbonato alcalino para conducirla al depurador C. Sales de exceso, sulfuros y otros pueden ser introducidos por 2 en el recipiente de disolución cuando ello proceda.

El esquema de la figura 3 no difiere del de la figura 5. 2 más que por el hecho de que el carbonato alcalino destinado al depurador C es sacado por 15 sobre la solución concentrada que sale del hervidor E.

Se puede también como se ha indicado con anterioridad, añadir al agua de retorno una sal o un ácido destinado a limitar la cantidad de álcali ionizable presente en esta hez, por ejemplo H Cl o SO_4H_2 o sin sales de cal. Pueden combinarse igualmente ambos procedimientos y también recurrir a purgas apropiadas.

Se comprende que los precipitados que salen del carbonatador conteniendo ya sea Al_2O_3 y CO_3Ca , ya sea Al_2O_3 , CO_3Ca y carbonato alcalino ya sea en fin Al_2O_3 solo podrán ser utilizados tal cual para todos los usos industriales, por ejemplo para la fabricación de productos químicos diversos o para la preparación de alúmina bajo diferentes estados físicos o físico-químicos. En cada caso particular se escogerá la mezcla ventajosa.

Por ejemplo, para fabricar bayerita por cristalización lenta, se podrá utilizar uno cualquiera de los precipitados indicados más arriba y atacarla directamente hasta la ebullición por un licor alcalino cáustico. Es evidente que en este caso particular se podrán utilizar ya sea los precipitados de alúmina y de carbonato de cal, pues CO_3Ca queda insoluble, ya sea los precipitados que contienen alúmina, carbonato de cal y carbonato alcalino, o mejor todavía los precipitados que contienen solamente alúmina y carbonato alcalino; en estos últimos casos el álcali será recuperado durante el curso del tratamiento y será por consiguiente inútil separarlo previamente



mientras que la ausencia de carbonato de cal simplificará considerablemente las operaciones.

N O T A

REIVINDICACIONES

5. Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:
- 1ª.- Procedimiento de puesta en solución de los aluminatos de cal brutos en el agua o los líquidos acuosos consistente en asegurar la presencia de álcali diluido, en estado libre o en estado de sal en el líquido disolvente y pudiendo presentarse además las particularidades siguientes tomadas separadamente o en combinación:
- a) Se asegura la presencia en el líquido de sales que se oponen a la solubilización de la sílice, tales como sulfuros, sulfatos o cloruros alcalinos o alcalinos-térreos.
15. b) Para limitar la concentración de los alcalis en el líquido destinado a disolver los aluminatos brutos, se precipita en las soluciones obtenidas el exceso de álcali, por un tratamiento por medio de gas carbónico dispuesto en forma para precipitar al mismo tiempo que la alúmina una fracción conveniente de álcali, o bien se añade en proporciones convenientes un ácido tal como el HCl o SO_4H_2 o una sal alcalino-térrea de estos ácidos, en particular una sal de cal.
20. c) Se mantiene o lleva a las proximidades del punto de neutralidad la solución destinada a obrar como disolvente del aluminato bruto.
- 2ª.- Procedimiento de utilización de las soluciones obtenidas por los medios precedentes en el cual la precipitación de la alúmina de las soluciones se efectúa con ayuda de CO_2 en presencia de un activador sin recalentamiento especial.
30. 3ª.- Otro procedimiento de utilización de dichas soluciones en el cual, antes de la precipitación por medio del CO_2 , la



solución clara se somete a un tratamiento por una solución de carbonato alcalino, con vista a precipitar y separar previamente la cal.

- La solución de carbonato alcalino puede ser sacada del
5. licor obtenido después de la carbonatación.

- El tratamiento de la solución por CO_2 puede llevarse de manera que se precipite una parte del álcali al mismo tiempo que la alúmina, después de lo cual el carbonato alcalino es separado de la alúmina en un hervidor y recuperado al estado de
10. solución concentrada. En este caso la solución de carbonato alcalino necesario para separar la cal puede ser sacado de la solución de carbonato alcalino recuperado a la salida del hervidor.



- 4.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCEDIMIENTOS DE PUESTA
15. EN SOLUCIÓN DE LOS ALUMINATOS DE CAL BRUTOS, EN EL AGUA Y APLICACIÓN A LA FABRICACIÓN DE LA ALÚMINA"

Sean cuales fueren las circunstancias que concurren con la esencialidad propia de la misma.

- Consta la presente Memoria descriptiva de catorce páginas foliadas y mecanografiadas por una sola cara y va acompañada de dibujos aclarativos en una hoja.
20.

Barcelona, 31 de Diciembre de 1947.

p. a.

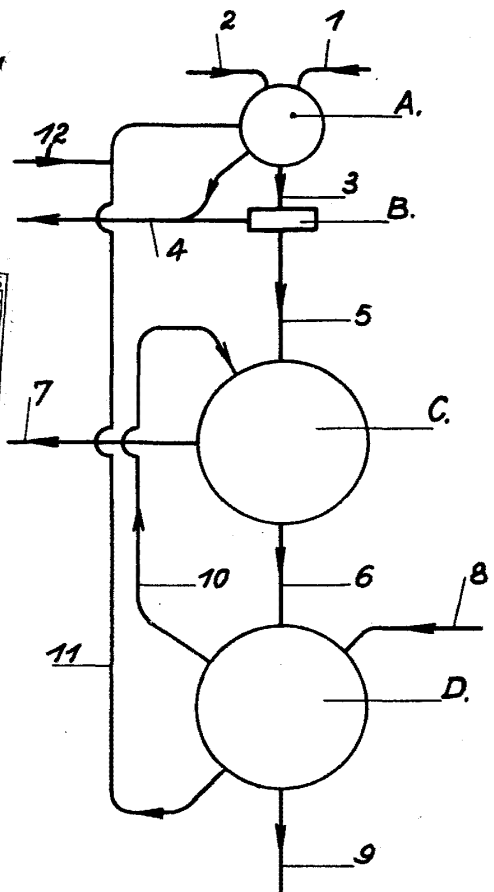


Fig. 1

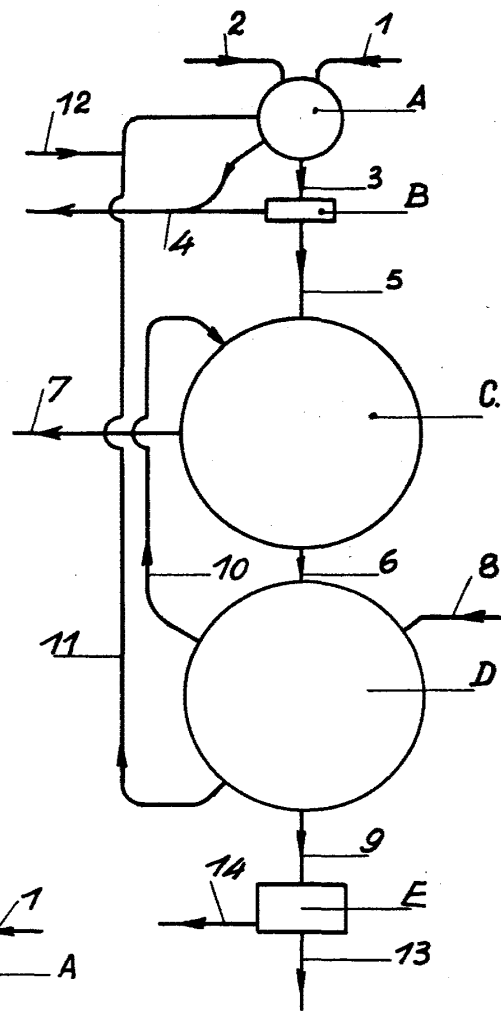


Fig. 2

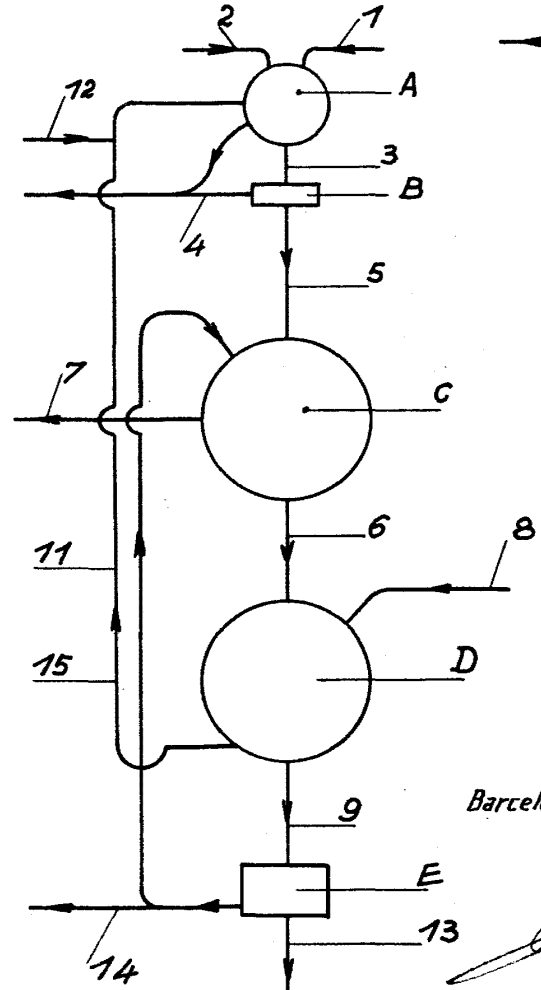


Fig. 3

Barcelona 31 diciembre de 1947

P. A.

[Handwritten signature]

Escala variable