



MEMOR. DE INVENCION

B.767.-

251260

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de alumina"

=====

Solicitante: SCUMIN, Compagnie de Produits Chimiques et
Electrometallurgiques, entidad Francesa, domiciliada
en 25 Rue Balzac, PARIS, Francia.

=====

La presente invención, resultado de las investigaciones de Paul SCUMIN, se relaciona con un procedimiento de preparación de alumina pura, a partir de minerales aluminosos ricos además en sílice; se refiere más especialmente a la fabricación de una especie de composición definida y rica en alumina, por tratamiento de tales minerales por la cual a temperatura elevada y en medio reductor y a la extracción de la alumina pura de la referida especie.



Es bien conocido, por una parte que el procedimiento más utilizado por lo general, para la preparación de la alúmina a partir de minerales aluminosos, convenientemente denominado "procedimiento Bayer", consiste en atacar las "bauritas" por una lejía de sosa, a temperatura elevada y a presión; pero, en el curso de este tratamiento, la sílice contenida en los minerales, se transforma en sílice-aluminato de sodio insoluble, cuya fórmula comúnmente admitida hasta hoy sería: $5 \text{SiO}_2 \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $5 \text{H}_2\text{O}$. Es fácil de ver que la presencia de sílice en los minerales aluminosos con respecto prácticamente a una pérdida de SiO_2 y de sosa y en alúmina. Con consecuencia, esta fórmula en la actualidad, que tal procedimiento no puede aplicarse económicamente más que para minerales que a proporción en sílice es inferior a 7% en peso; ahora bien, tales minerales comienzan a hacerse raras en ciertos países y resultaría conveniente poder utilizar minerales cuyas proporciones en sílice sean superiores a 7% y del orden de 10% más.

Por otra parte, ya se conoce tratar los minerales aluminosos ricos en sílice, por cal; y esto con objeto de reemplazar la sosa por una base menos onerosa. Tales procedimientos tienen por objeto la preparación de aluminatos de calcio, transformados después en aluminatos de sodio por doble descomposición en presencia de soluciones acuosas diluidas de carbonato de sodio; a consecuencia de lo cual la alúmina se precipitará por reacción del



anhídrido carbónico gaseoso. Los referidos aluminatos de calcio se obtendrán, según las técnicas conocidas de clinkerización o de vitrificación, por ejemplo, por cocción de minerales aluminosos ricos en sílice, en

5. presencia de calcarea o de cal. También se pueden tratar dichas mezclas de minerales, de calcarea o de cal por fusión en medio reductor, por ejemplo, en horno eléctrico, según el procedimiento denominado "Pedersen" o en alto horno; en este caso, se obtendrá además de los referidos aluminatos de calcio, en forma de escorias, fundición de sílice.
- 10.

Si los procedimientos presentan mayores inconvenientes económicos. En el caso de la clinkerización y de la vitrificación, en primer lugar, es necesario

15. suministrar cantidades muy importantes de materias para reaccionar en aluminatos reducidos, lo cual da lugar a gastos de energía considerable. Por otra parte; estos procedimientos dan lugar a la obtención de aluminatos de calcio ricos en calcio, a base principalmente de aluminato monocalcico y de tri-aluminato pentacalcico, lo
20. cual corresponde, por término medio, a relaciones ponderales $\frac{Al_2O_3}{CaO}$ inferiores a 1,5. Entre los referidos aluminatos, la sílice se halla, por lo

- general, en forma de silicato bicalcico, capaz de reaccionar en parte con las soluciones diluidas de carbonato de sodio, empleadas, así como se ha explicado anteriormente, en la preparación de aluminato de sodio; lo cual necesita una fase de desilicantación consecutiva a la doble descomposición del aluminato de calcio en
- 25.

30. aluminato de sodio por tratamiento húmedo. Además, el



251260

ejemplo de soluciones diluidas de carbonato de sodio lleva consigo la utilización industrial de volúmenes importantes de líquidos y de gases suplementarios de energía.

5. La sociedad solicitante ha descubierto un procedimiento de tratamiento de minerales aluminosos, ricos en sílice, para la preparación de la alúmina pura, suprimiendo, en parte o en su totalidad, los inconvenientes inherentes a los procedimientos con que se tropieza en el estado de la técnica.

10.

La presente invención tiene pues por objeto un procedimiento de fabricación de una escoria aluminocálcica de composición definida y rica en alúmina por tratamiento de los minerales aluminosos ricos en sílice, en presencia de óxido de calcio, en medio reductor y a temperatura superior a 1.600° C.

15.

La invención abarca igualmente la preparación de alúmina pura, por tratamiento de la referida escoria con una solución acuosa cáustica.

20.

Otros ventajas de la invención irán poniéndose de manifiesto en el curso del desarrollo y puestas a punto que siguen:

25.

La sociedad solicitante ha establecido que en primer lugar, si se tratan minerales aluminosos cuya proporción en sílice es superior a 75 en peso, en presencia de calcarca y/o de cal, a temperatura elevada y en atmósfera reductora, se obtendrá, por una parte, una escoria alúmino-cálcica de composición definida y rica en alúmina y, por otra parte, un



- 4 -

- 3 -

251260

ferro-silicio rico en silicio, si se trabaja en condiciones tales que la temperatura de tratamiento sea superior a 1.600° C. y de preferencia, superior a 1.700° C. y del orden de 1.750° C. y más. Las escorias

5. Las escorias tendrán una composición media tal que sus relaciones ponderales $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$ sean superiores a 2,9.

La Sociedad solicitante ha definido así que, según, la invención, se obtiene ya sea una escoria que corresponde principalmente al penta-

10. aluminate tricálcico, de fórmula $5 \text{Al}_2\text{O}_3, 5 \text{CaO}$, ya sea una escoria aluminio-cálcica, más rica aun en aluminio, cuya composición media es tal que su

relación ponderal $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$ es próxima a 3,5 - 3,6 que corresponde principalmente a la composición definida

15. del bi-aluminato monocálcico, de fórmula $2 \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}$.

Estas dos escorias pueden, según el presente procedimiento, obtenerse solas o en combinación.

De acuerdo, según una forma de ejecución preferente de la presente invención, se prepara una escoria

20. aluminio-cálcica en su mayor parte o en su totalidad a base de bi-aluminato monocálcico. El referido ferro-silicio contendrá de 15 a 45% en peso de silicio, según los productos de partida.

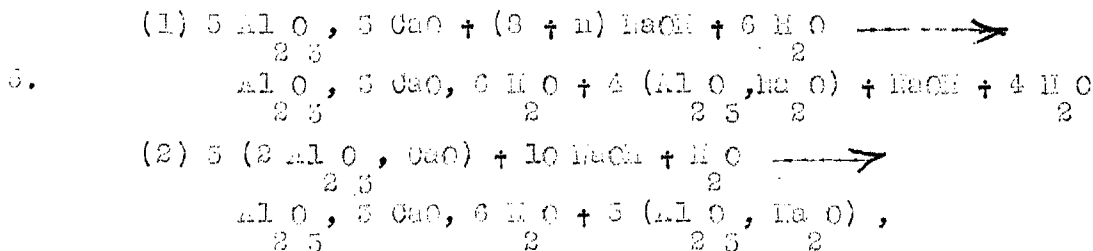
Por otra parte, los trabajos de la sociedad solicitante, han permitido poner a punto la extracción de la alumina contenida en tales escorias, con un rendimiento del orden del 80% (moles Al_2O_3 atacadas sobre moles de Al_2O_3 total) en el caso del penta-

35. aluminate tricálcico o de 83,5% en el del bi-aluminato



251260

mono-cálcico, por reacción de soluciones acuosas cáusticas concentradas y calientes de hidróxido de sodio por ejemplo y esto, según las fórmulas



que dan lugar a la formación, por una parte, de aluminato monosódico soluble, y, por otra parte, de aluminato

10. tricálcico hexahidratado, del cual puede, por otra parte, extraerse la alumina con un rendimiento del orden de 80 a 90% por ejemplo por cualquier procedimiento conocido en sí y, entre otros, por tratamiento mismo con las soluciones acuosas diluidas de carbonato
15. de sodio.

Sin embargo, según una forma de ejecución particular del presente invento, se extrae, ya parcial mente esta alumina, en el curso del tratamiento de la referida escoria por una solución de sosa, utilizando tal solución en parte carbonatada, lo cual permite obtener directamente una proporción de extracción superior a 90% y del orden de 95%.

20. Según una forma preferente, pero no limitativa, se tratan, según el presente invento, las referidas escorias con un licor acuoso de aluminato de sodio, del tipo denominado "layer"; se utiliza, por lo general, para proceder de este modo, soluciones cuyo concentración, evaluada en Na_2O por litro, es del orden de, o superior a 100 g/l y, más particular-
- 25.



mente, comprendida entre 100 y 250 g/l. El tratamiento
elástico se realiza entonces a temperatura elevada del
orden de 100° C. y más y hasta 200° C. a presión atmosférica
o superior; se obtienen directamente en este caso,
5. cantidades de extracción en alúmina, próximas a 90%
y más.

La sociedad solicitante ha puesto a punto, por
otra parte, la posibilidad de descender sensible-
mente la temperatura de fusión de las referidas escorias,
10. añadiendo a los productos de partida materiales **sódicos**;
así pasa, se puede añadir a la carga cierta cantidad
de "lodos rojos", bien conocidos de toda persona entendida
en la materia como productos residuales obtenidos en el
tratamiento de las leucitas silíceas por el procedimien-
to denominado "Laxer". Sin embargo, es preciso en
15. este caso, descender suficientemente la temperatura
de tratamiento a un valor inferior a 1.650° C. por
ejemplo, con objeto de evitar las pérdidas importantes en
producto sódico por volatilización, en forma, entre
20. otros, de carbonato de sodio, a la vez que se obtiene,
sin embargo, una fluidez de la escoria adecuada a
su objeto. Así se puede, por ejemplo, producir una
escoria líquida entre 1.500 y 1.600° C, por adición
a la carga de una cantidad de materia sódica que,
25. contada en H_2O corresponde a algunos porcentajes y
del orden de 5 a 10% en peso, alrededor de la masa
de óxido de calcio.

La invención abarca también la preparación
de las referidas escorias en un horno de calc de



- 8 -

251260

- reducción altura, denominado "bajo horno", lo cual representa una forma de ejecución preferente, pero no limitativa del presente procedimiento. En efecto, el empleo de un alto horno, por una parte difícilmente
5. permite alcanzar temperaturas de régimen de marcha del orden de las que se han definido anteriormente para la obtención de la rodriza escoria y, por otra parte necesitaría utilizar minerales aglomerados o en trozos, así como cok metalúrgico resistente al aplastamiento.
10. El horno eléctrico por otra parte, si permite la obtención de un régimen de marcha adecuado, consume por el contrario una gran cantidad de energía eléctrica, que lo hace económicamente practicable en las zonas regiones donde tal energía es fácilmente disponible. Por el contrario, el bajo horno puede, por otra
15. parte trabajar fácilmente con una temperatura de régimen de ^{superior} 1.800° y del orden de 1.750° y más, gracias a la inyección de oxígeno o de aire oxigenado en oxígeno y por otra parte, permite utilizar combustibles diversos y aglomerados de minerales pulverulentos de reducida resistencia mecánica; además, su instalación precisa inmovilizaciones mínimas y esto, aun en regiones donde la energía eléctrica falta.
- 20.
25. El agente reductor es antracita, carbón de madera, cualquier cok o también lignitos u otros; se utilizan combustibles inferiores, ricos en cenizas, que se eligen y/o se mezclan de tal modo que la composición de las referidas cenizas aporte el elemento o elementos y más particularmente la cal, necesaria para

- 4 -
- 251260



la formación de la expresada escoria.

5. El mineral será, llegado el caso, aglomerado en bolitas o cilindros, por ejemplo, mediante un agente aglutinante cualquiera, tal como compuestos orgánicos, por ejemplo, almidones, hielos, etc... o minerales, entre otros aluminatos de cal, cenizas, etc.

14. Según queda anteriormente expuesto se puede, según una forma de ejecución particular del procedimiento, añadir a la carga ciertas cantidades de lodos rojos bien conocidos por la persona entendida en la materia como productos residuales obtenidos en el tratamiento de las bauxitas silíceas por el procedimiento denominado "Fayex". Estos lodos encierran cantidades apreciables de sales insolubles; esto presenta la ventaja de aumentar la fluidez de la escoria y de facilitar su colada.

15. Se inyectará en el bajo horno, oxígeno o aire, que contenga de 50 a 70 % vol. de oxígeno. Este oxígeno o este aire podrá colocarse previamente antes de la inyección, por ejemplo, por compensación térmica con los gases calientes que se desprenden en la parte superior del horno. También se podrán inyectar otros gases ácidos.

16. Los ejemplos siguientes, que no son en modo alguno limitativos, tienen por solo objeto ilustrar la presente invención.

EJEMPLO 1 -

Una bauxita silíceas que presenta las características siguientes:



5.

Al ₂ O ₃	49,7 %	en peso
SiO ₂	19,5 %	" "
FeO	20,2 %	" "
MgO	2,1 %	" "
Pérdidas al fuego	11,7 %	" "

se trata en un bajo-horno, soplado con una mezcla de aire y de oxígeno, con una mezcla de carbono y de cal. La cantidad de cal que se pone la masa de carga, se calcula en relación con la obtención de una escoria a base de la reacción de los óxidos, la cual tiene la siguiente composición:

Carbón	72,5 %	en peso
Cal	11,3 %	" "
Sol	15,7 %	" "

15. La temperatura de la zona caliente del bajo horno se lleva a 2.000 - 2.050° C. Se vierte, por una parte, una ferro-aleación de la composición siguiente:

Si	23,5 %	en peso
Fe	68,1 %	" "
Ti	0,01 %	" "
Al	2,3 %	" "

y, por otra parte en el agua con objeto de obtener en forma suficiente y bastante granulada una escoria cuyo análisis medio es el siguiente:

Al ₂ O ₃	74,25 - 75,01 %	en peso
CaO	22,90 - 23,56 %	" "
FeO	1,6 - 2,05 %	" "
MgO	2,2 %	" "
SiO ₂	1,1 - 2,17 %	" "

251260



13. El ensayo a los rayos X de la muestra sujeta
 representa que se trata de un aluminato de
 cal del tipo $Ca_2Al_2O_7$ - CaO . El estado de la
 muestra sujeta, así como el ensayo, por una
 solución de $CaCl_2$ en H_2O , es como se indica en el
 informe de la O/L, a la cualificación, representa un
 estado de hidratación, en algunos casos de alumi-
 nato monosódico de 75 a 70% en peso.

14. El hidratación de ensayo se pone a 90%
 si el hidratación se efectuó por una solución de aluminato
 de cal en una proporción de la O carbonatada es de 30%.

15. Notamos en este caso que la presencia de
 sílice en la muestra sujeta, en forma de gelosilica
 de fórmula $SiO_2 \cdot nH_2O$, $n = 2$ a 3 , poco destacable por las solu-
 ciones reactivas químicas corresponde a la práctica a
 la hidratación de 1,4 parte de CaO para 1 parte
 de SiO_2 .

ANEXO 2.-

16. Se trata un mineral aluminoso de composición
 siguiente:

Módulo al siliceo	150	en peso
CaO	50 a 55%	en peso
SiO_2	15 a 18%	" "
Al_2O_3	8 a 13%	" "
Fe_2O_3	10 a 20%	" "

17. en condiciones similares a las dadas en el ejemplo
 1, con una muestra de ensayo y de cal; la cantidad de
 cal que compone la base de carga se calcula en relación
 con la hidratación de una muestra a base de parte-aluminato



tráfico. La escoria así obtenida, presenta la composición de la siguiente:

	Al ₂ O ₃	33 a 72 % en peso
	CaO	23 a 25 % " "
6.	SiO ₂	2 a 5 % " "
	MgO	1 a 2 % " "
	FeO	1 a 2 % " "

Esta escoria se trata a 1000° C. con una lejía de sosa, que contiene 100 g/l de NaOH. Al análisis de la solución de aluminato de sodio y la del residuo obtenido representan un rendimiento de extracción de la alumina de 77% con relación a la alumina total.

El residuo vuelve a tratarse entonces con una solución de NaOH; se extrae así el 73% en peso de la alumina contenida en él, poniendo así el rendimiento global del conjunto del procedimiento a 95% en peso.

EJEMPLO 3.-

Se trata a presión y a 200° C. una escoria similar a la del ejemplo 2 que comprende 69,2% en peso de Al₂O₃, 37,1% en peso de CaO y 4,0% de SiO₂, con una solución acuosa cáustica que contiene 85 g/l de NaOH y 50 g/l de Na₂CO₃. El análisis de la solución y del residuo obtenidos hacen resultar un rendimiento de extracción de la alumina de 80%.

EJEMPLO 4.-

La misma escoria que la del ejemplo 3 se trata a 1000° C. con un licor de aluminato de sodio, que contiene 181 g. de Na₂O total, del cual el 10% en peso es Na₂O carbonatado y 90 g. de alumina. Después



de tratamiento, la proporción del referido factor, en alumina, la cual debe ser de 132 g/l; el rendimiento de extracción de la alumina de la escoria es pues de 32%.

3.

1. 0. 1. 1

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También

10.

se hace constar que el invento corresponde a las solicitudes de patente presentadas en España en las fechas y bajo los números siguientes: 6 de agosto de 1953 nº 771.958 y 10 de febrero de 1959 nº 786.344, acciéndose, por

15.

lo tanto, a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la preparación de alumina"; caracterizándose por lo siguiente:

20.

1º.- Procedimiento para la preparación de alumina pura a partir de minerales aluminosos, ricos en sílice, por tratamiento de los referidos minerales y de óxido de calcio a temperatura elevada y en medio reductor, después ataque alcalino de la escoria aluminosilícica así obtenida, en el que se calienta a temperatura superior a 1.300° C, y de preferencia del orden de 1.750° C. y más, una mezcla del referido mineral aluminoso, de óxido de calcio y de carbono,

25.



responderse la relación ponderal óxido de calcio óxido de calcio mineral aluminoso a la obtención de una escoria cuya

relación ponderal según el 0 es superior a 2,9.

2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque la relación ponderal $\frac{2,5}{CaO}$ de la referida escoria es del orden de 5.

3. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizándose porque la referida escoria está constituida principalmente por porta-alumínico tricalcico.

10. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque la relación ponderal $\frac{2,5}{CaO}$ de la referida escoria es del orden de 5,5 - 6,6.

15. 5ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque la referida escoria está constituida principalmente por bisiluminato moco-calcico.

20. 6ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque se obtiene en concurrencia con la referida escoria un ferrosilicio rico en silicio.

7ª.- Procedimiento, según reivindicación 3ª, caracterizándose porque la proporción en silicio del referido ferrosilicio está comprendida entre 15 y 45%.

25. 8ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque las expresadas escoria y ferrosilicio se obtienen por tratamiento de minerales aluminosos, de óxido de calcio y de carbono, en un horno de cuba de reducción alta, denominado bajo-

251260



hoy.

9^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1^a, caracterizándose porque la escoria de escoria se trata con una lejía alcalina.

10. 10^a.- Procedimiento según reivindicación 1^a, caracterizándose porque la susodicha escoria se trata con una lejía de sosa cáustica.

11. 11^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a, caracterizándose porque la mencionada escoria se trata con una lejía de sosa cáustica parcialmente carbonatada.

12. 12^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a, caracterizándose porque la mencionada escoria se trata con una solución acuosa cáustica de aluminato de sodio.

13. 13^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a, caracterizándose porque la antedicha escoria es tratada con una solución acuosa cáustica denominada lejía.

14. 14^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a, caracterizándose porque se añaden a la carga lodos rojos, obtenidos por ataque cáustico de las lavas silíceas, según el referido procedimiento lejía.

15. 15^a.- Procedimiento para la preparación de alúmina; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de quince hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

4 de Abril de 1951

BOCHINNY, Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques.

J. GÓMEZ ACERO Y MODEZ