

316561

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref. Your Order No. FA/
19879. Case P.D. File 5100-
558.
=====

Memoria Descriptiva
sobre



"PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE DISOLUCIONES
DE NITRATO ALUMINICO, LIBRES DE HIERRO"

Solicitante: ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en 61 Broadway, New York 6, New York EE.UU.

Esta invención se relaciona con un procedimiento de producción de soluciones de nitrato aluminico sustancialmente libre de hierro, que son adecuadas para la producción de alúmina de grado celular.

La alúmina de grado celular, es decir alúmina de



316561

5. elevada pureza, requerida para su reducción a Aluminio metal en células electrolíticas, se ha producido en el pasado principalmente a partir de bauxitas de alto grado que contienen elevadas proporciones de aluminio y bajas proporciones de sílice y hierro, dirigiendo con álcalis caústicos de acuerdo con el conocido proceso de Bayer.

10. Tales procedimientos no están bien adaptados para la extracción de alúmina a partir de menas que contengan grandes porcentajes de sílice y/o hierro y para el tratamiento de tales menas se han propuesto varios procedimientos de extracción con ácidos, incluyendo la extracción con ácido nítrico. Sin embargo, los conocidos procedimientos de extracción con ácido nítrico producen soluciones de nitrato aluminico contaminadas con elevadas proporciones de hierro, cuyas soluciones, a menos que se someta a adicionales y costosas operaciones de purificación, producen alúminas que contienen hierro en exceso respecto a las cantidades permisibles especificadas para la alúmina de "grado celular", es decir, un contenido en hierro (como Fe_2O_3) inferior al 0,05% aproximadamente (que corresponde a una relación entre Al_2O_3 y Fe_2O_3 de 2000:1 aproximadamente por lo menos) y preferiblemente inferior al 0,02% aproximadamente, basado en el contenido en Al_2O_3 .

25. La presente invención proporciona un procedimiento de producción de una solución de nitrato aluminico sustancialmente libre de hierro, que comprende (a) el calentamiento a una temperatura superior a $140^{\circ}C$ de una solución de nitrato aluminico contaminada con hierro, cuya solución contiene Al_2O_3 libre en una relación en peso entre aquel y nitrato aluminico (expresado con Al_2O_3) de

30.



- 1 : 100 por lo menos y de 1000 partes en peso de hierro por lo menos (expresado como Fe_2O_3) por parte en peso de aluminio (expresado como Al_2O_3) presente como Al_2O_3 libre y nitrato aluminico, y (b) la separación del precipitado conteniendo hierro, así producido, de la solución de nitrato aluminico, efectuandose el calentamiento en la operación (a) durante un tiempo tal que en la solución de nitrato aluminico obtenida en la operación (b) la relación en peso entre aluminio (expresado como Al_2O_3) y hierro (expresado como Fe_2O_3) sea por lo menos de 2000:1.
- 5.
- 10.

En la operación (a) la solución se calienta generalmente a una temperatura de 140 a 220°C y preferiblemente de 160 a 200°C. Las temperaturas superiores a 220°C se deben evitar porque producen elevadas presiones de vapor y altos niveles de corrosión que a temperaturas inferiores. El calentamiento tiene lugar generalmente bajo una presión autógena, preferible de 5,6 a 10,5 Kg/cm², especialmente de 7 a 14 Kg/cm². El calentamiento se continua preferiblemente durante un tiempo tal que la solución de nitrato aluminico obtenida en la operación (b) contenga menos del 0,02% en peso de hierro (expresado como Fe_2O_3) por parte en peso de aluminio.

- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- La solución del nitrato aluminico contaminada de hierro contiene preferiblemente por lo menos un 6 % en peso de aluminio (expresado como Al_2O_3) presente como nitrato aluminico y Al_2O_3 libre. La relación entre hierro y aluminio en la solución es crítica y al fin de obtener una adecuada separación de hierro, ha de haber por lo menos 0,10 parte de hierro en peso (calculado como Fe_2O_3) por parte en peso de aluminio (calculado como Al_2O_3) presente como



Al_2O_3 libre y nitrato aluminico. Puede haber hasta 1,5 partes en peso de hierro (como Fe_2O_3) por parte en peso de aluminio (como Al_2O_3) o incluso más, pero es preferible que la solución contenga de 0,2 a 0,5 parte en peso de hierro (como Fe_2O_3) por parte en peso de aluminio (como Al_2O_3).

5.

Es generalmente conveniente preparar la solución de nitrato aluminico contaminada de hierro mediante un procedimiento que comprende la digestión de una mena aluminosa con ácido nítrico acuoso de concentración superior al

10.

30 % en peso, empleandose el ácido nítrico en una proporción tal que no más del 98% de la alúmina presente en la mena sea convertido a nitrato aluminico, continuandose la digestión durante un tiempo suficiente para no dejar ningún

15.

ácido libre en la solución. La concentración de ácido nítrico es generalmente del 30 al 60% en peso y preferiblemente del 40 al 60 % en peso. Debe entenderse que si la mena aluminosa posee un bajo contenido en hierro la solución de nitrato aluminico obtenida por digestión de la mena con ácido nítrico puede contener insuficiente hierro, y bajo tales

20.

circunstancias es necesario añadir una cantidad suficiente de material conteniendo hierro soluble en ácidos a la mena aluminosa antes de su digestión, o a la solución de nitrato aluminico después de la digestión, pero antes del calentamiento de la operación (a). El material que contiene hierro

25.

es generalmente una forma de Fe_2O_3 soluble en ácidos, por ejemplo el residuo portador de hierro resultante del lixiviado en autoclave de ácido nítrico de elevado contenido en bauxita de hierro, un compuesto de hierro producido por la descomposición térmica de nitrato de hierro, o una mena aluminosa de elevado contenido en hierro, tal como la bauxita de

30.

Jamaica.

316561



- En una versión preferida de la invención, la digestión de la mena aluminosa y el calentamiento de la operación (a), en la que el contenido en hierro de la solución de nitrato aluminico es reducido, se llevan a cabo en una sola etapa calentando la mena aluminosa, si fuese necesario después de la adición de material portador de hierro soluble en ácido, con el ácido nítrico acuoso bajo las deseadas condiciones de temperatura y presión. Este tratamiento en etapa única se completa ordinariamente entre $\frac{1}{4}$ ó $\frac{1}{2}$ y dos horas aproximadamente, dependiendo el tiempo algo de la temperatura. La digestión disuelve una proporción sustancial de alúmina como nitrato aluminico, junto con alguna como alúmina libre, pero sorprendentemente deja todo el hierro sustancialmente en forma insoluble como hidrato de Fe_2O_3 alfa. La temperatura de digestión es crítica, puesto que hemos observado que el nitrato férrico es inestable en solución acuosa a temperaturas superiores a $140^{\circ}C$ aproximadamente, en presencia de proporciones sustanciales de óxido férrico y forma ácido nítrico y óxido férrico hidratado que es insoluble, en tanto que el nitrato aluminico en solución acuosa bajo las mismas condiciones de temperatura es esencialmente estable y permanece en solución. La sílice y otros óxidos inertes de la mena aluminosa, por ejemplo dióxido de titanio y similares, permanecen sin disolver. El residuo no disuelto es luego separado, si se desea después de su dilución, por ejemplo por filtración, sedimentación o centrifugación de la solución de nitrato aluminico, de la que pueden recuperarse alúmina y ácido nítrico. El residuo, que se conoce por "lodo rojo", puede añadirse a otra carga de mena
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



aluminosa si se desea incrementar el contenido en hierro de la misma.

- El nuevo procedimiento puede emplearse para la producción, por cargas o continua, de soluciones de nitrato aluminico sustancialmente libres de hierro, a partir de menas de riqueza elevada y pequeña, pero es particularmente valioso para la producción de tales soluciones de menas de baja riqueza como arcillas, particularmente los caolines, y bauxitas de pequeña riqueza. A fin de proporcionar una recuperación económica de valores aluminicos, las menas deberán contener preferiblemente por lo menos un 6 % aproximadamente en peso de alúmina y generalmente poseeran contenidos en alúmina que oscilen entre el 30 y el 60 % en peso aproximadamente. El contenido en sílice no es crítico y el procedimiento es susceptible de realizarse con menas de sílice de alto o bajo contenido. El contenido en sílice de las menas oscilará ordinariamente entre el 1 y el 20% aproximadamente para las bauxitas y hasta el 40% o más para las arcillas. Además de los principales constitutivos, alúmina, hierro y sílice, la mayoría de las menas aluminosas contiene pequeñas proporciones de otras impurezas, tales como varios óxidos metálicos inertes respecto al ácido nítrico y pequeñas proporciones de compuestos metálicos alcalinos y alcalino-térreos, por ejemplo compuestos de titanio, calcio, cromo, cobre, níquel, sodio, manganeso y magnesio. Las proporciones de la mayoría de estas impurezas son sustancialmente reducidas en el nuevo procedimiento o en la subsiguiente conversión de la solución de nitrato aluminico a alúmina de grado celular.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Seguidamente se muestran análisis típicos de una

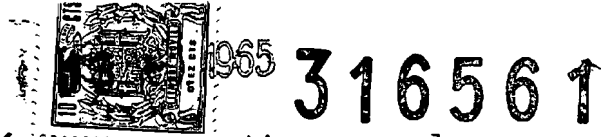
serie de arcillas y bauxitas adecuadas para su empleo en el procedimiento; los porcentajes son en peso:

Mena	%Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
Bauxita española	49.6	21.8	9.2
Bauxita de Portland Hills, Oregón	38.6	34.4	1.26
Bauxita de Salem Hills, Oregón	37.05	21.5	9.7
Bauxita de Jamaica	49.4	20.2	0.85
Bauxita de elevada riqueza	61.0	0.94	2.90
Arcilla de caolín, Georgia	36.6	0.85	40.0
Arcilla de caolín de Arkansas elevado contenido alúmina "calcinada"	49.7	1.25	39.1
Caolín de bauxita de Arkansas elevado contenido sílice "calcinado"	44.3	2.10	39.0



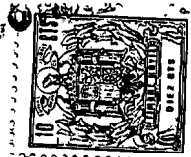
- Las menas son generalmente trituradas antes de la digestión con ácido nítrico, preferiblemente en un grado tal que por lo menos un 75% en peso de la mena pase una criba de 200 mallas (Tyler) (abertura de la criba, 0,074 mm) y toda la mena pase una criba de -80 mallas (Tyler) (abertura de la criba 0,175 mm.) Si se desea, pueden calcinarse también mediante calentamiento a elevadas temperaturas. En algunas menas, especialmente en las arcillas, el contenido en alúmina se hace más fácilmente soluble en el ácido nítrico por calcinación, pero otras parecen beneficiarse menos de la calcinación.

- El procedimiento anteriormente descrito, en el que la digestión de la mena con ácido nítrico y el calentamiento de la operación (a) se efectúan en una sola etapa, es particularmente adecuado para su empleo cuando el mate-



- rial inicial es una mena aluminosa que contiene por lo menos un 6% en peso, basado en el peso de la mena, de Al_2O_3 y por lo menos 0,1 parte en peso de hierro, (expresado como Fe_2O_3) por parte en peso de Al_2O_3 ó una mena aluminosa que contenga por lo menos un 6% en peso, basado en el peso de la mena, de Al_2O_3 y menos de 0,1 parte en peso de hierro (expresado como Fe_2O_3) por parte en peso de Al_2O_3 , a cuya mena se ha añadido suficiente material portador de hierro soluble en ácidos para proporcionar una cantidad total de hierro que sea superior a 0,1 parte en peso de hierro (expresado como Fe_2O_3) por parte en peso de Al_2O_3 . Es preferible que en el procedimiento de etapa simple el contenido en sílice del material inicial sea relativamente bajo, por ejemplo inferior al 3% y particularmente inferior al 2%, basado en el peso de la mena, como por ejemplo en las bauxitas de elevada riqueza.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Como variante, la digestión de la mena con el ácido nítrico puede efectuarse como operación separada antes del calentamiento de la operación (a). Este procedimiento es particularmente útil con menas que posean un bajo contenido en hierro, por ejemplo inferior a 0,1 parte en peso de hierro (expresado como Fe_2O_3) por parte en peso de Al_2O_3 y particularmente las menas que poseen un elevado contenido en sílice, por ejemplo superior al 30% en peso de la mena.
- 20.
 - 25.
 - 30.
- Una mena típica de este género es la arcilla de caolín de Georgia, cuyo análisis muestra típicamente (en peso) un 36,6% de Al_2O_3 , un 0,85% de Fe_2O_3 y un 40% de sílice. La mena triturada es preferiblemente calcinada y luego lixiviada con el ácido nítrico acuoso, generalmente a temperaturas superiores a unos 90°C y preferiblemente entre 90 y 120°C



aproximadamente, a presión atmosférica. Pueden emplearse temperaturas superiores, pero no son necesarias para una solución adecuada de la alúmina. Este tratamiento disuelve tanto el aluminio como el hierro. La suspensión resul-

5. tante se filtra o se trata de otro modo para separar el residuo sin disolver, en su mayor parte sílice no disuelta. A la solución obtenida, que contiene nitratos de aluminio y hierro, se añade una cantidad de material portador de hierro soluble en ácidos suficiente para proporcionar
10. por lo menos 0,10 parte aproximadamente de Fe_2O_3 por parte de aluminio, calculado como Al_2O_3 , en la mezcla resultante, como variante, el material portador de hierro puede añadirse a la mena original. Como se indica anteriormente, la solución obtenida contiene nitrato de hierro, que se
15. descompone durante el calentamiento en la subsiguiente operación (a) en hidrato de Fe_2O_3 alfa y ácido nítrico. El ácido nítrico así liberado reaccionará con la alúmina libre en la solución y por consiguiente puede ser deseable o necesario añadir alúmina libre a la solución para asegurar que
20. la relación entre Al_2O_3 libre y nitrato aluminico permanezca por encima del nivel deseado después del agotamiento del ácido nítrico.

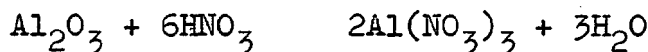
- Debe destacarse que es necesario efectuar la digestión (o lixiviación) de la mena aluminosa con una deficiencia de ácido nítrico. En la operación de digestión, no sólo la alúmina sino también cualquier compuesto metálico alcalino y alcalino-térreo de la mena aluminosa, son convertidos en los correspondientes nitratos metálicos. Por consiguiente, si la mena contiene una proporción desusadamente
25. elevada de compuestos metálicos alcalinos o alcalino-térreos
- 30.



deberá tenerse en cuenta la pérdida de ácido nítrico al convertir estos compuestos en los correspondientes nitratos.

Sin embargo, en general es satisfactorio calcular la cantidad de ácido nítrico sobre la base de la cantidad estequiométrica requerida por la ecuación:

5.



y salvo indicación en contrario, las cantidades estequiométricas indicadas en esta descripción son calculadas de este modo. La cantidad de ácido nítrico empleada es preferiblemente del 50 al 90% aproximadamente de la cantidad estequiométricamente requerida, es decir entre 3 y 5,4 moles

10.

aproximadamente de NO_3H por mol de Al_2O_3 en la mena. Cantidades inferiores al 50% aproximadamente tienden a resultar en una inferior extracción de alúmina de la mena, mientras

15.

que cantidades superiores al 90% aproximadamente tienden a tener por resultado unas soluciones purificadas de nitrato aluminico que contienen más hierro que el estrictamente deseable. Cuando la cantidad de ácido nítrico empleada es superior al 90% de la cantidad estequiométrica teóricamente

20.

requerida para convertir la alúmina y cualesquiera compuestos metálicos alcalinos y alcalino-térreos en los correspondientes nitratos metálicos, resulta la producción de soluciones de nitrato aluminico que contienen más hierro que el que puede tolerarse en soluciones a partir de las cuales ha de prepararse alúmina de grado celular.

25.

En una versión de la invención, se añade nitrato férrico a la mena aluminosa y se forma parte o la totalidad del ácido nítrico por la descomposición térmica del nitrato férrico, y si es deseable o necesario, se añade suficiente

30.

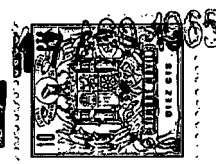
alúmina a la mena aluminosa para proporcionar el deseado



316561

exceso de alúmina libre después del agotamiento del ácido nítrico así producido.

- Las soluciones de nitrato aluminico sustancialmente libres de hierro pueden convertirse facilmente en
5. alúmina de grado celular mediante cristalización de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de la solución, calentamiento del $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, preferiblemente entre 300 y 500°C, para convertirlo en alúmina parcialmente hidratada, y calcinación de la alúmina parcialmente hidetada, preferiblemente entre 1000 y 1250°C,
 10. para formar alúmina de grado celular. Así, en un procedi - miento típico, la solución de nitrato alumpinico es concen - trada por evaporación a una concentración cristalizadora, preferiblemente con un contenido en Al_2O_3 del 11 al 12% aproximadamente y luego se cristaliza como $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y
 15. se separa del licor madre quedando impurezas adicionales, particularmente los compuestos metálicos alcalinos y alcalino-térreos tales como compuestos sódicos, calcicos y mag - nésicos y también otros compuestos metálicos en el licor madre. Los cristales de nitrato aluminico son luego desni -
 20. trados para formar alúmina, Al_2O_3 , y recuperar valores de ácido nítrico. En un método de realización de esto, los cristales son fundidos por ejemplo a unos 85°C en un tanque de fundición, pulverizándose luego en forma líquida sobre una capa fluída de alúmina mantenida a 400°C aproximadamen -
 25. te. El óxido aluminico resultante parcialmente hidratado es pasado continuamente a un receptor y calcinado en un horno giratorio entre 1000 y 1250°C aproximadamente, para formar alúmina de grado celular. El licor madre de la operación de cristalización es bombeado continuamente a una segunda capa fluída de alúmina donde se descompone, liberando ácido ní -
 - 30.



5. trico. La alúmina así producida es desechada. Las corrientes de gas desprendido de las dos operaciones de desnitración son combinadas, pasadas a una torre depuradora de ácido nítrico, donde se recupera ácido nítrico a una concentración del 40 al 60%, que es recirculado al sistema de digestión.

10. La invención se ilustra en los adjuntos dibujos, en los cuales la figura 1 es un esquema de operaciones que muestra las diversas operaciones de un procedimiento continuo de acuerdo con la invención para producir alúmina de grado celular a partir de bauxita de bajo grado; y la figura 2 ilustra las curvas de solubilidad de la alúmina (Al_2O_3) y óxido de hierro (Fe_2O_3), respectivamente, que se disuelven de una bauxita que contiene un 49,4% de Al_2O_3 y un 20,2% de Fe_2O_3 cuando se difiere en ácido nítrico de una concentración del 50% a temperaturas comprendidas entre 100 y 170°C.

20. Con referencia ahora a la figura 1, A indica la operación de trituración de la mena; B el mezclado de la mena triturada con solución de NO_3H al 40-60%; C la digestión de la suspensión de ácido nítrico-mena a 140-220°C y 7-14 Kg/cm^2 , que puede tener lugar en una sola etapa o en etapas múltiples; D la dilución y separación de la solución de nitrato aluminico de las impurezas de sílice y hierro

25. ("lodo rojo"); E la operación de cristalización en la que el licor madre que contiene impurezas solubles es desechado y se recuperan cristales de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; F la descomposición de los cristales de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a 300-500°C en alúmina hidratada y óxidos de nitrógeno; G la operación de

30. calcinación final que produce alúmina de grado celular; y



H y J fuentes de ácido nítrico recuperado y ácido nítrico nuevo de reposición, respectivamente empleados para producir la requerida concentración de ácido nítrico para preparar la suspensión de digestión en B.

5. Con referencia ahora a la figura 2, el gráfico muestra la cantidad de Al_2O_3 y Fe_2O_3 que se extrae de una mena de bauxita que inicialmente contiene aproximadamente un 50% de Al_2O_3 y un 20% de Fe_2O_3 que se digiere a temperaturas de 100 a 170°C con una solución de ácido nítrico al 50%. La temperatura se indica en °C sobre el eje horizontal. La curva 2A y el eje vertical izquierdo muestran el porcentaje de Al_2O_3 extraído, y la curva 2B y el eje vertical derecho muestran el porcentaje de Fe_2O_3 extraído. Estas curvas muestran que el nitrato férrico es inestable en solución acuosa en presencia de óxido férrico a temperaturas superiores a 140°C aproximadamente, en tanto que el nitrato alúminico permanece en solución.
- 10.
- 15.

- Los siguientes ejemplos específicos ilustran adicionalmente la inversión, siendo el ejemplo 5 un ejemplo comparativo. Las partes y porcentajes son en peso, salvo indicación en contrario.
- 20.

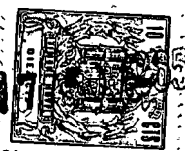
EJEMPLO 1.-

Se pulverizó una muestra de bauxita española cruda que presentaba el análisis siguiente:

	<u>%</u>
Al_2O_3	49.6
Fe_2O_3	21.0
Sílice	9.2

25.

- 30 (conteniendo por consiguiente 0,42 parte aproximadamente de



- Fe₂O₃ por parte de Al₂O₃) de manera que pasase en un 73% a través de una criba Tyler de 200 mallas (abertura de la criba, 0,074 mm). Se suspendieron 816 gramos de bauxita pulverizada con 2520 gramos de ácido nítrico al 50%, equivalente al 85% del equivalente estequiométrico de la Al₂O₃ en la muestra. Se calentó la suspensión en un autoclave a 170°C durante 1,5 horas aproximadamente. Luego se diluyó la suspensión con 1000 gramos de agua, enfriada a 90°C y se filtró la suspensión, produciéndose así 3222 gramos de un licor de
5. nitrateo aluminico clarificado que presentó un análisis del 8,71% total de Al₂O₃, un 0,0011% de Fe₂O₃ y un 0,54% de Al₂O₃ libre. El material no disuelto fué lavado y se desechó el residuo sólido que contenía, en seco, un 14% de Al₂O₃ y un 39,6% de Fe₂O₃. El filtrado más los lavados
10. (1477 gramos conteniendo un 4,32% de Al₂O₃ y un 0,0003% de Fe₂O₃) contenían un total de 344,3 gramos de Al₂O₃, que representaba un 85% de producción de alúmina. La relación entre equivalentes de Al₂O₃ y Fe₂O₃ en el filtrado combinado era de 8600.
15. En una prueba similar en todos los aspectos a la anteriormente descrita, pero en la que la bauxita fué primeramente calcinada a 650°C durante dos horas, se obtuvo un filtrado que contenía un 91,5% de la Al₂O₃ presente en la mena inicial y presentaba una relación entre Al₂O₃ y Fe₂O₃ de 6700.
20. de 6700.
- 25.

EJEMPLOS 2 - 5.-

- Se lixiviaron cuatro muestras de bauxita con una relación variable entre Fe₂O₃ y Al₂O₃ con ácido nítrico como se describe en el anterior ejemplo 1, a excepción de variaciones en las proporciones de ácido nítrico empleadas en
- 30.

algunos casos. Las bauxitas eran del origen y análisis mostrados en la siguiente tabla I:

Tabla I - Bauxitas

<u>Ejemplo núm.</u>	<u>Origen</u>	<u>% análisis</u>			
		<u>Al₂O₃</u>	<u>Fe₂O₃</u>	<u>SiO₂</u>	<u>Fe₂O₃/Al₂O₃</u>
5.					
2.	Portland, Oregón	38.6	34.4	1.26	0.9
3.	Salem, Oregón	37.0	21.5	9.7	0.58
4.	Jamaica	49.4	20.2	0.85	0.41
5.	Surinam, "alto grado"	61.0	0.94	2.90	0.015



10. Después de la separación de los residuos sólidos obtenidos en las digestiones, los respectivos filtrados presentaban los análisis mostrados en la siguiente tabla II:

Tabla II

<u>Ejemplo núm.</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
15.				
% estequiométrico de NO ₃ H empleado	71	80	85	81
Al ₂ O ₃ Total	8.0	0.06	6.0	7.75
Al ₂ O ₃ libre	1.3	1.00	1.0	1.30
Fe ₂ O ₃	0.0018	0.0014	0.00073	0.11
Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	4450	5760	8200	70

20. Se observará por las anteriores tablas, que el ejemplo 5, en el que la relación entre Fe₂O₃ y Al₂O₃ de la mena original era sólo de 0,015, produjo un nitrato aluminico que presentaba una relación demasiado baja entre alumina y óxido de hierro para proporcionar una alúmina de grado celular.

25.

EJEMPLO 6.-

A 3860 g de licor de Al(NO₃)₃ resultante del lejiado con ácido nítrico en un autoclave de bauxita de Surinam (0,015 Fe₂O₃/Al₂O₃) como en el ejemplo 5, conteniendo un 30 0,11% de hierro y con una relación entre Al₂O₃ y Fe₂O₃ de



61,7, se añadieron 354 gramos de material seco obtenido en el ejemplo 1 como residuo del lixiviado de la bauxita española y conteniendo un 40% de Fe_2O_3 y un 15% de Al_2O_3 . La resultante suspensión fué digerida a presión y a $170^{\circ}C$ durante una hora, filtrándose luego. El filtrado se analizó con los siguientes resultados:

5.

Porcentaje	Licor antes de la digestión	Filtrado
Al_2O_3 Total	6.8	6.3
Al_2O_3 libre	1.3	1.3
Fe_2O_3	0.11	0.0004
Al_2O_3/Fe_2O_3	61.7	15,700

10.

Es evidente por el anterior ejemplo que la solución de nitrato aluminico contaminada con hierro puede purificarse para producir nitrato aluminico virtualmente libre de hierro, de una pureza capaz de producir alúmina de grado celular.

15.

EJEMPLO 7.-

Se mezclaron 695 gramos de bauxita Surinam de la composición mostrada en el ejemplo 5 anterior, con 500 gramos de residuo seco que contenía un 40% de Fe_2O_3 y un 15% de Al_2O_3 obtenido de la bauxita española del ejemplo 1, para formar una mezcla que contenía un 41,8% de Al_2O_3 y un 17,2% de Fe_2O_3 . A la mezcla se añadieron 3140 gramos de NO_3H al 50% y se calentó la masa a $170-180^{\circ}C$ durante 1,25 horas. Luego se diluyó y filtró la masa, que produjo un filtrado que ensayó un 0,0026% de Fe_2O_3 equivalente a una relación Al_2O_3/Fe_2O_3 de 3200.

20.

25.

EJEMPLO 8.-

Se trituraron 100 gramos de arcilla de caolín de Georgia que contenía un 36,6% de Al_2O_3 , un 0,85% de Fe_2O_3 y

30.



- un 40% de SiO_2 a -28 mallas (Tyler), abertura de criba de 0,0589 mm y se calcinaron a 650°C durante una hora. La arcilla calcinada se mezcló luego con ácido nítrico de una concentración del 50% en peso, empleando un 85% de la cantidad estequiométrica de ácido requerida para convertir toda la Al_2O_3 de la arcilla en nitrato aluminico y se mantuvo a $90-118^\circ\text{C}$ a presión atmosférica durante media hora. Luego se diluyó y filtró la masa. El análisis del filtrado mostró que habían sido extraídos de la arcilla un 86,1% de la Al_2O_3 y un 31,5% de Fe_2O_3 . La relación en peso de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ en el filtrado era de 131. Se mezcló una muestra de 75 ml del anterior filtrado que contenía 82,6 g/litro de Al_2O_3 combinado, 0,85 g/litro de Al_2O_3 libre y 0,65 g/litro de Fe_2O_3 , con 2,25 gramos de óxido de hierro preparado por descomposición químicamente pura. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a Fe_2O_3 calentando a 400°C para formar una mezcla que contenía una relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ de 2,8 y la mezcla se sometió en autoclave a 200°C durante 15 minutos, La resultante mezcla fué filtrada y el filtrado obtenido contenía una relación de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ de 22000.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 9.-

- A 3836 gramos de solución de $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$, que contenía un equivalente de 666 gramos de Fe_2O_3 y 1580 gramos de NO_3H , se añadieron 1130 gramos de arcilla de caolín de elevado contenido de Arkansas, calcinada, que contenía un 44,3% de Al_2O_3 , un 2,1% de Fe_2O_3 y un 39,0% de SiO_2 . La cantidad de Al_2O_3 añadida a la arcilla, 500 gramos, fué tal que el equivalente contenido en NO_3H de la solución de $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$ era del 85% del valor estequiométrico respecto al contenido en Al_2O_3 de la arcilla. La resultante suspensión fué di
- 25.
- 30.

gerida durante 6 horas a 170°C y luego filtrada. El filtro mostró el análisis siguiente:

Porcentaje	Suspensión antes de la digestión	Filtrado
5. Al ₂ O ₃ Total	10.05	8.20
Al ₂ O ₃ Libre	10.05	0,38
Fe ₂ O ₃	13.87	0.0017
Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	0.725	4820



Es evidente por el anterior ejemplo que el licor de (NO₃)₃Fe puede emplearse para digerir menas que contengan alúmina a fin de producir una solución de nitrato aluminico virtualmente libre de hierro, de una pureza capaz de producir alúmina de grado celular.

EJEMPLO 10.-

15. Se mezcló una muestra de bauxita que contenía un 57,5% de alúmina y una relación Al₂O₃/Fe₂O₃ de 8/1 (Fe₂O₃: Al₂O₃ de 0,125) con una cantidad de solución de ácido nítrico acuoso al 40% equivalente al 59,3% del equivalente estequiométrico de la Al₂O₃ en la bauxita, digiriéndose la mezcla durante seis horas a 170°C. Luego se filtró la suspensión y produjo una solución de nitrato aluminico que tenía una relación Al₂O₃/Fe₂O₃ de 2570 con una producción del 77,2% de la alúmina presente en la mena original.

EJEMPLO 11.-

25. Se introduce continuamente en un tanque de premezclado mena de bauxita triturada de -80 mallas (Tyler) aproximadamente, abertura de criba 0,175 mm, conteniendo un 50% de Al₂O₃, un 20% de Fe₂O₃, y un 9% de SiO₂, siendo el resto otras impurezas, incluyendo aproximadamente un 30. 1,5% de TiO₂ y sustancialmente menos del 1% de cada uno



- de los compuestos sódico, cálcico, magnésico, manganesico, níquelico, cúprico y crómico, junto con solución de ácido nítrico al 60%, en la relación de 2,63 partes en peso de solución de ácido nítrico por parte en peso de bauxita,
5. equivalente a una relación de 5 moles de NO_3H por mol de Al_2O_3 . La suspensión resultante se lleva continuamente a un recipiente digeridor compartimentado y equipado con agitadores, en el que la temperatura de la mezcla se eleva a 176°C y se mantiene a esta temperatura durante el avance
10. de la suspensión a través del digeridor con un tiempo de permanencia de 2,5 horas aproximadamente. La suspensión digerida, que no contiene ahora ningún ácido nítrico libre y contiene aproximadamente un 48,9% de nitrato aluminico y un 2% de Al_2O_3 libre en solución, y un 5,5% de Fe_2O_3 y
15. un 3,3% de SiO_2 en suspensión, siendo el resto agua, pequeñas proporciones de otros nitratos solubles en agua e impurezas sólida inertes, se pasa a un tanque de dilución, se diluye y se enfría con agua a 52°C o preferiblemente con agua de lavado de la subsiguiente operación de lavado del
20. "lodo" sólido filtrado o decantado, presentando la dilución una relación aproximada de una parte de agua de dilución por una parte de suspensión, en peso. La suspensión diluida se pasa luego a un espesador o clasificador, donde la solución de nitrato aluminico es sedimentada y separada por un espesador Dorr, de los sólidos insolubles (lodo rojo) que contienen sílice, hierro y otras impurezas sólidas sin disolver. El material sólido del espesador es suspendido de nuevo y sedimentado una o mas veces para recuperar los valores de alúmina soluble arrastrados en el lodo rojo y el agua de lavado empleada en la dilución de la
- 25.
- 30.

3165617



suspensión del digeridor.

5. El filtrado líquido del espesador, que contiene aproximadamente un 33,3% de nitrato aluminico, se concentra aproximadamente a un 47,5% de nitrato aluminico y se cristaliza en $(NO_3)_3Al.9H_2O$ en un cristalizador al vacío de dos etapas. Los cristales puros resultantes (90% de la alimentación original) se funden de nuevo y se pasan a una etapa de desnitración. El licor madre (10% de la alimentación original) es en parte recirculado y en parte purgado y desnitrado separadamente y el residuo se desecha, eliminándose así sustancialmente todas las impurezas no separadas con el lodo de la digestión.

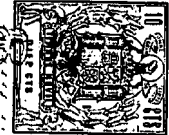
10. La masa fundida de $(NO_3)_3Al.9H_2O$ se descompone pulverizándola sobre una capa de partículas de alúmina parcialmente hidratadas en un reactor de capa fluida. La alúmina formada se retira continuamente de los desnitradores a 325°C y se envía a la operación de calcinación. El gas de descomposición es adicionalmente tratado para recuperar sus valores térmicos en forma de vapor de agua a fin de efectuar la etapa de cristalización y recuperar sus valores de ácido nítrico.

15. El óxido nítrico caliente y los vapores de agua de los desnitradores son pasados a una torre con tapa de burbujeo de la que se retira un 60% de ácido nítrico del fondo y 3,15 Kg/cm² de vapor de agua se retira de la parte superior. Después de su empleo en el cristalizador, el condensado se devuelve a la torre mientras que los materiales no condensables son enviados a una segunda torre para recuperar los óxidos nítricos como ácido débil. Este ácido débil es devuelto a la primera torre.

20.

25.

30.



La alúmina caliente es calcinada a 1260°C en un horno giratorio. La alúmina producto es enfriada por un refrigerador de capa fluidificada y enviada luego a su almacenamiento. El análisis muestra que este producto contiene menos del 0,02% de Fe₂O₃ y satisface todas las especificaciones de la alúmina de "grado celular".

5.

En la tabla III siguiente se muestran los porcentajes de impurezas en el licor de la digestión del nitrato aluminico y en el producto final de alúmina calcinada de grado celular, obtenido en el ejemplo anterior, basado en un 100% de Al₂O₃, en comparación con los porcentajes de las mismas impurezas en la bauxita original.

10.

Tabla III

Porcentaje de impurezas, base 100% Al₂O₃.

15.

<u>Impureza</u>	<u>Bauxita</u>	<u>Al(NO₃)₃</u> <u>Licor de digestión</u>	<u>Calcinado</u> <u>Al₂O₃</u>
SiO ₂	18	.05	.007
Fe ₂ O ₃	40	.015	.008
Mg	1.0	.70	.010
Mn	1.0	.50	.003
Ni	0.16	.20	.001
Na	.02	.02	.001
Ca	.40	.60	.015
Cr	.20	.05	.005
Cu	.02	.015	.008
Ti	3.0	.01	.001

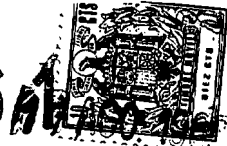
20.

25.

N O T A

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 cuan

30.



to no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Estados Unidos con fecha 17 de agosto de 1.964 Nº Ser 390.141, acogiéndose por 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, sobre "Procedimiento de Producción de Disoluciones de nitrato aluminico, libres de hierro"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

10.

1.- Procedimiento de producción de disoluciones de nitrato aluminico libres de hierro, adecuada para la producción de alúmina de grado celular, caracterizado por que comprende (a) el calentamiento a una temperatura superior a 140°C de una solución de nitrato de aluminio contaminada con hierro, cuya solución contiene Al_2O_3 libre en una relación en peso entre Al_2O_3 libre y nitrato aluminico (expresado como Al_2O_3) de 1:100 por lo menos, y 0,10 parte en peso, por lo menos, de hierro (expresado como Fe_2O_3) por parte en peso de aluminio (expresado como Al_2O_3) presentes como Al_2O_3 libre de nitrato aluminico, y (b) la separación del precipitado, conteniendo hierro, así producido, de la solución de nitrato aluminico, efectuándose el calentamiento de la operación (a) durante un tiempo tal que en la solución de nitrato aluminico obtenida en la operación (b) la relación en peso entre aluminio (expresado como Al_2O_3) y hierro (expresado como Fe_2O_3) es de 2000:1 por lo menos.

15.

20.

25.

30.

2.- Procedimiento según la reivindicación, 1 caracterizado porque la solución de nitrato aluminico contaminada con hierro contiene por lo menos un 6% en peso de alu



minio (expresado como Al_2O_3) presente como nitrato alumínico y Al_2O_3 libre.

5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la solución de nitrato alumínico contaminada con hierro contiene de 0,2 a 0,5 parte en peso de hierro (expresado como Fe_2O_3) por parte en peso de aluminio (expresado como Al_2O_3).

10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el calentamiento de la operación (a) se efectúa a una presión de 5,6 a 10,5 Kg/cm^2 .

15. 5.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la solución se calienta en la operación (a) a una temperatura de 140 a 220°C, preferiblemente de 160 a 200°C.

20. 6.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizándose porque la solución se calienta en la operación (a) durante un tiempo tal que la solución de nitrato aluminico obtenida en la operación (b) contiene menos del 0,02% en peso de hierro (expresado como Fe_2O_3) basado en el peso del aluminio (expresado como Al_2O_3).

25. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones, caracterizado porque la solución de nitrato alumínico contaminada con hierros preparada por digestión de una mena aluminosa con ácido nítrico acuoso de concentración superior al 30% en peso, empleándose el ácido nítrico en una cantidad tal que no más del 98% de la alúmina presente en la mena es convertido a nitrato aluminico, conti-
30. nuándose la digestión durante un tiempo suficiente para no



dejar ningún ácido libre en la solución.

5. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, ca-
racterizándose porque la mena es digerida con ácido nítri-
co acuoso de una concentración comprendida entre el 30 y
el 60% en peso y preferiblemente entre 40 y el 60% en pe-
so.

10. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 7 u
8, caracterizado porque el ácido nítrico se emplea en una
proporción tal que del 50 al 90% de la alúmina presente
en la mena es convertida en nitrato aluminico.

15. 10.- Procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicações 7 a 9, caracterizado porque la mena se en-
cuentra en forma finamente dividida y por lo menos el 75%
en peso de la mena pasa a través de una criba Tyler de 200
mallas (abertura de criba 0,074 mm.) y toda la mena pasa
a través de una criba Tyler de 80 mallas (abertura de cri-
ba 0,175 mm.).

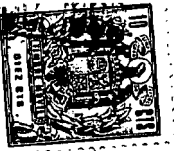
20. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 7 a 10, caracterizado porque la digestión de me-
na aluminosa y el calentamiento de la operación (a) se efec-
túan en una sola etapa calentando con ácido nítrico acuoso
una mena aluminosa que contiene por lo menos un 6% en peso,
basado en el peso de la mena, de Al_2O_3 y por lo menos 0,1
parte en peso de hierro, (expresado como Fe_2O_3) por parte en
25. peso de Al_2O_3 .

30. 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones
7 a 10, caracterizado porque la digestión de la mena alumi-
nosa y el calentamiento de la operación (a) se efectúan en
una sola etapa calentando una mena aluminosa que contiene
por lo menos un 6% en peso, basado en el peso de la mena,



- de Al_2O_3 y menos de 0,1 parte en peso de hierro (expresado como Fe_2O_3) por parte en peso de Al_2O_3 , a cuya mena se ha añadido suficiente material portador de hierro soluble en ácidos para proporcionar una cantidad total de hierro que sea superior a 0,1 parte de hierro (expresado como Fe_2O_3) en peso, por parte en peso de Al_2O_3 .
5. 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por la digestión con ácido nítrico de una mena aluminosa que contiene menos del 3% y preferiblemente menos del 2% en peso de sílice.
10. 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 12 ó 13, caracterizado por la adición de Fe_2O_3 a la mena como material portador de hierro.
15. 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14 caracterizado porque el nitrato férrico se añade a la mena aluminosa y parte o la totalidad del ácido nítrico se forma por la descomposición térmica del nitrato férrico y, si se desea o resulta necesario, se aña de suficiente alúmina a la mena aluminosa para proporcionar el deseado exceso de alúmina libre después del agotamiento del ácido nítrico así producido.
20. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, caracterizado porque se lixivía con ácido nítrico, a una temperatura superior a 90°C , una mena aluminosa que contiene por lo menos un 6% en peso, basado en el peso de la mena, de Al_2O_3 y menos de 0,1 parte en peso de hierro (expresado como Fe_2O_3) por parte en peso de Al_2O_3 ; y después de la operación de digestión, la solución de nitrato aluminico es separada del residuo; añadiéndose
25. suficiente material portador de hierro soluble en ácidos a
- 30.

316561



- la mena aluminosa antes de la digestión, o a la solución de nitrato aluminico después de la digestión, para proporcionar la deseada relación en peso de hierro (expresado como Fe_2O_3) o por parte en peso de aluminio (expresado como Al_2O_3) y, si se desea o resulta necesario, se añade suficiente alúmina a la solución de nitrato aluminico para asegurar que la relación entre Al_2O_3 libre y nitrato aluminico permanezca por encima del nivel deseado después del agotamiento del ácido nítrico producido por la descomposición térmica del nitrato férrico en el calentamiento de la operación (a).
5. 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque la mena es digerida con el ácido nítrico a una temperatura de 90 a 120°C bajo presión atmosférica.
10. 18.- Procedimiento según las reivindicaciones 16 ó 17, caracterizado por la digestión con ácido nítrico de una mena aluminosa que contiene más del 30% en peso de sílice.
15. 19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18 caracterizado porque el material añadido que contiene hierro es Fe_2O_3 .
20. 20.- Procedimiento de producción de alúmina de grado celular, que comprende la cristalización de $(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a partir de una solución de nitrato aluminico producida por un procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, el calentamiento del $(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para convertirlo en alúmina parcialmente hidratada, y la calcinación de la alúmina parcialmente hidratada para formar alúmina de grado celular.
25. 30.



21.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el $(NO_3)_3Al.9H_2O$ se calienta entre 300 y 500°C.

5.

22.- Procedimiento según las reivindicaciones 20 ó 21, caracterizado porque la alúmina parcialmente hidratada es calcinada entre 1000 y 1250°C.

23.- "Procedimiento de producción de disoluciones de nitrato aluminico, libres de hierro"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, y dibujos

10.

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

Madrid,

ALLIED CHEMICAL CORPORATION

17. AGO. 1965

J. GOMEZ ACEBO Y MOBE
E. R.

FIG. 1

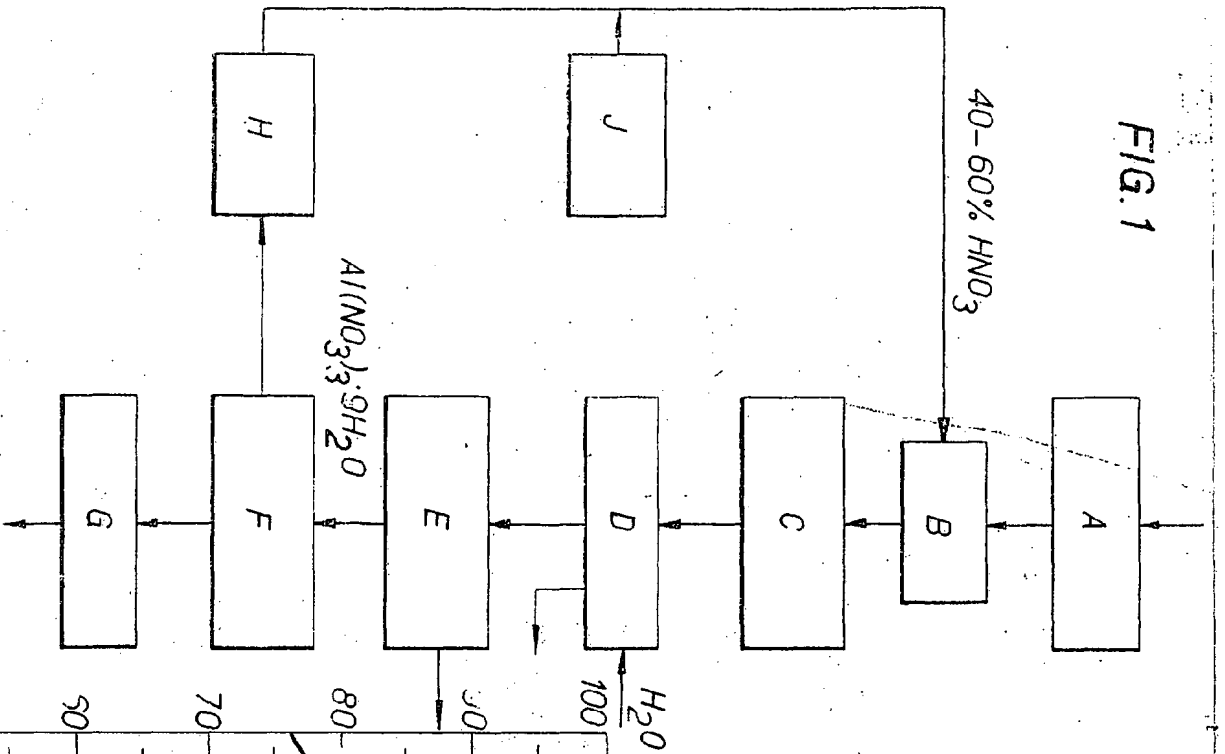
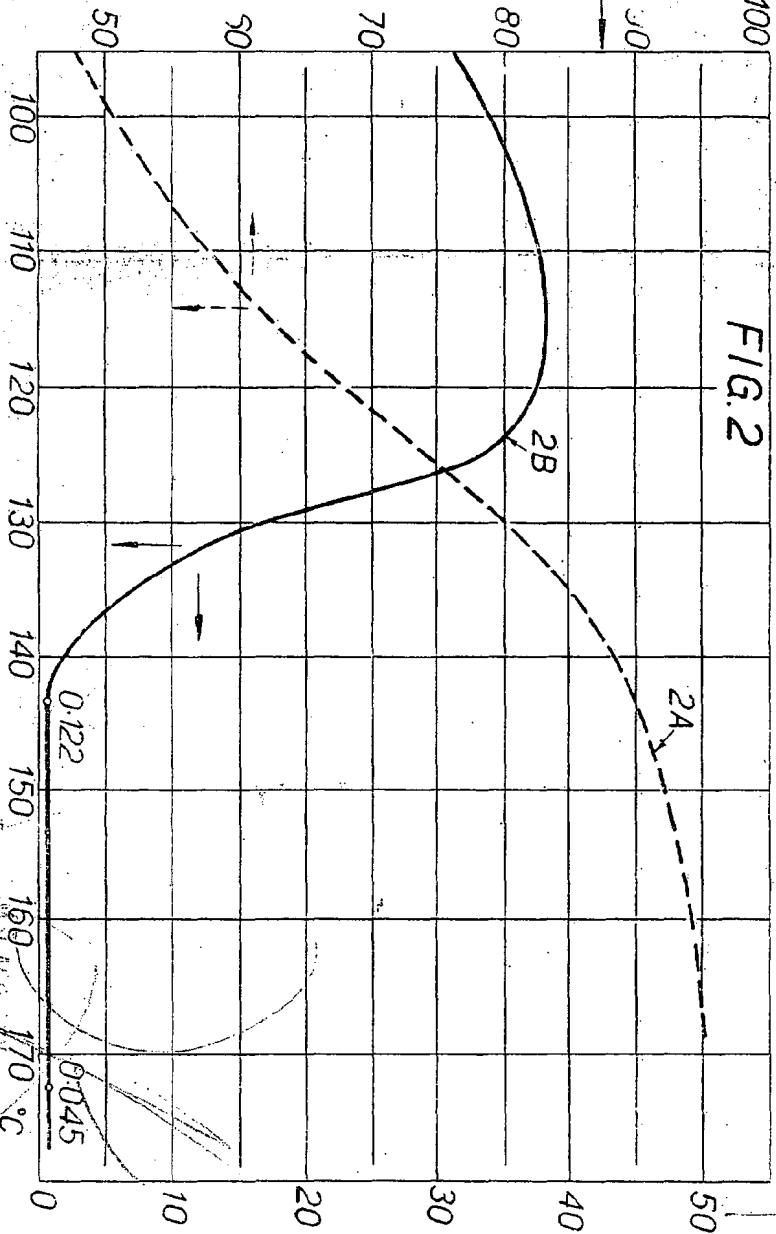


FIG. 2



010504

ESCALA
VARIABLE

