

P - 34.711

A 94.780  
U.S. 541.983 IJ (AMS)



338919

**Memoria descriptiva**

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY

entidad ~~de nacionalidad~~ norteamericana

~~con domicilio en~~ establecida en Independence Mall West,  
Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos  
de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA CLARIFICAR LODOS ROJOS OBTENI-  
DOS POR LA DIGESTION DE MINERALES" (Clase Internacio  
nal 001f)



Este invento concierne a la extracción de alúmina desde minerales que contienen aluminio. Más particularmente, se refiere a mejoras en la clarificación de suspensiones de lodo rojo (lodo de bauxita con cantidad apreciable de óxido de hierro), obtenidas por lixiviación alcalina de minerales que contienen aluminio.

De acuerdo con el presente invento, la mejora en el procedimiento para clarificar lodos rojos obtenidos por la digestión con hidróxido de metal alcalino de minerales que contienen aluminio, caracterizado por añadir al lodo rojo una pequeña cantidad, eficaz para flocular, de una sal soluble en agua de un polímero de ácido acrílico, de ácido metacrílico o de una mezcla de los mismos, o una sal soluble en agua de al menos uno de dichos monómeros acrílicos y un monómero vinílico copolimerizable, conteniendo dicho polímero o copolímero al menos 75% en peso de unidades de sal de carboxilato, y teniendo una viscosidad intrínseca de al menos 5,0.

De acuerdo con los actuales métodos de recuperación, minerales que contienen aluminio son puestos en suspensión en un digestor con una solución caustica, y son calentados a una temperatura elevada. Las cantidades exactas de material cáustico utilizadas y las temperaturas empleadas varían según el mineral que está siendo extraído. Por ejemplo, si el mineral contiene mayores cantidades de boehmita (monohidrato de alumina) se utilizan en el digestor altas concentraciones de material cáustico y altas temperaturas. La Gibbsita (trihidrato de alumina), sin embargo, es digerida mucho más fácilmente y, por lo tanto, requiere condiciones menos forzadas. En



5 cualquier caso, el mineral es digerido, con lo cual las  
cantidades de alúmina del mismo son solubilizadas en pre-  
sencia de ciertos residuos insolubles finamente divididos,  
que tienen característicamente un color rojo como resul-  
tado de la presencia de cantidades de hierro. La suspen-  
sión digerida es denominada lodo rojo. Estos lodos rojos  
son extremadamente difíciles de sedimentar o de clarifi-  
car de otra manera, especialmente cuando se derivan, tal  
como es común, de bauxita de Jamaica que contiene mayo-  
res concentraciones de óxido férrico que los minerales  
del país. Actualmente, es una práctica común emplear al-  
midón soluble en la cantidad de aproximadamente 0,05  
a 1% en peso del mismo, basado en el peso de sólidos del  
lodo sedimentados. Véase la patente USA 2.280.998.

15 Recientemente, se ha sugerido utilizar para este fin  
polivinilsulfonatos aromáticos de alto peso molecular  
o sales de los mismos. Véase la patente USA 3.194.757.

De acuerdo con el presente invento, se ha encontrado  
que sales solubles en agua de polímeros de alto peso mo-  
lecular de ácido acrílico o ácido metacrílico o copolí-  
meros de los mismos, polímeros los cuales contienen al  
menos 75% en peso de unidades de sal de carboxilato, son  
sorprendentemente eficaces cuando se utilizan solos o  
en combinación con otros agentes floculantes para el tra-  
tamiento de suspensiones muy alcalinas de material inor-  
gánico, y especialmente de los lodos rojos antes mencio-  
nados. Se prefieren las sales solubles en agua de polí-  
meros de alto peso molecular de ácido acrílico o ácido  
metacrílico, o copolímeros de los mismos que contienen  
90% o más en peso de unidades de sal de carboxilato.

15 JUN 1967

Los copolímeros del presente invento pueden derivarse de monómeros vinílicos capaces de polimerizarse hasta obtener altos pesos moleculares, tales como acetato de vinilo, vinil pirrolidona, acrilamida, alcohol vinílico y el  
5 cloruro de metilo cuaternario de metacrilato de dimetil-amino-etilo. Se ha encontrado que sales de tales polímeros que tienen valores de viscosidad intrínseca de 5,0 o mayores, son agentes floculantes eficaces incluso para los lodos rojos más difíciles. En el caso de homopolímeros de acrilato de sodio, una viscosidad intrínseca  
10 de 5,0 corresponde a un peso molecular de aproximadamente  $2,6 \times 10^6$ . Polímeros de sal de carboxilato que tienen un peso molecular medio viscosimétrico de aproximadamente  $1 \times 10^6$  y menos de 90% en peso de unidades de sal de  
15 carboxilato en el polímero, son virtualmente por completo ineficaces como agentes floculantes en la clarificación de lodos rojos. El peso molecular de los polímeros del presente invento puede ser de 10 millones o más, pero es preferiblemente al menos de 5 millones.

20 La sal es preferiblemente la de un metal alcalino, por ejemplo, sodio, potasio, o litio. Sin embargo, se puede utilizar una sal de amonio o de amina, tal como una amina primaria, secundaria o terciaria de 1 a 4 átomos de carbono.

25 Se puede obtener el polímero de alto peso molecular introduciendo una cantidad muy pequeña (0,001 a 0,10% con relación a los monómeros) de un sistema iniciador, por ejemplo un persulfato (de sodio, amonio o potasio), con o sin un agente reductor tal como trietanolamina en  
30 una solución acuosa concentrada (aproximadamente el 30



a 50% en peso) de la sal de ácido monomérico o mezcla que contenga una o más de dichas sales en al menos 75% en peso del material monomérico total utilizado. A causa de la imposibilidad de agitar dichos medios de polimerización muy concentrados, la solución monomérica puede estar dispuesta durante la polimerización en capas delgadas o en delgados recipientes flexibles contra los cuales se puede dirigir una corriente de gas refrigerante, por ejemplo oxígeno o un gas inerte, tal como N<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>. También puede estar dispuesto un serpentín de refrigeración dentro del medio que se polimeriza. El método de producir las sales poliméricas de alto peso molecular, empleadas como agentes floculantes en el presente invento es el objeto de la solicitud española nº 338918.

Estas sales poliméricas son agentes floculantes muy eficaces cuando se utilizan solos. Sin embargo, pueden ser utilizados con almidón y otros tipos de floculantes para proporcionar, en algunos casos, beneficios adicionales, tales como claridad o transparencia mejorada del producto flotante y tratamiento más económico que el que se puede obtener por utilización de los floculantes individuales anteriores.

Los floculantes del presente invento pueden ser aplicados a la suspensión mientras que esta última está a la temperatura ambiente o a una temperatura superior. Sin embargo, en el tratamiento de lodos rojos para la recuperación de cantidades de aluminio, la suspensión está usualmente a una temperatura de 82 a 121°C, y esto establece una severa exigencia de funcionamiento para cualquier floculante polimérico que se haya de utilizar



En general, el floculante del presente invento, cuando se utiliza como anteriormente, es aplicado a un nivel dentro del margen de 0,0045 a 1,35 kg por tonelada de sólidos de lodo. Los minerales de Jamaica y otros del Caribe son difíciles de tratar y requieren usualmente de 0,0225 a 1,35 kg de floculante por tonelada de sólidos de lodo. Sin embargo, otros minerales tales como los del país y los suramericanos pueden requerir una cantidad tan pequeña como 0,0045 kg de floculante por tonelada de sólidos del lodo. Cuando se utiliza en unión con otro floculante, el floculante del presente invento puede ser utilizado en una cantidad de aproximadamente 0,09 a 0,45 kg por tonelada de sólidos suspendidos. Una lenta adición de una solución muy diluída, por ejemplo, al 0,05% y una suave agitación, dan generalmente los mejores resultados.

Para ayudar a los técnicos en la materia en la práctica del presente invento, se sugieren los siguientes modos de trabajo a título de ilustración, estando en peso las partes y porcentajes y en °C las temperaturas, salvo que se indique específicamente lo contrario.

En este procedimiento, se comparan el efecto sobre la velocidad de sedimentación y la transparencia o claridad del material flotante, obtenido con los respectivos floculantes de la siguiente lista, y mezclas de los mismos:

- 1.- Almidón
- 2.- Poli (metacrilato de sodio) (PMAS-1) de peso molecular medio viscosimétrico de  $4,2 \times 10^6$ .
- 3.- Poli (metacrilato de sodio) (PMAS-2) de peso molecular medio viscosimétrico de  $2,0 \times 10^6$ .



4.- Poli (viniltolueno sulfonato de sodio) (PVSS) de peso molecular medio viscosimétrico de  $4,0 \times 10^6$ .

5 5.- Un condensado etoxilado de una poli (hexametileno)-poliamina y epiclorhidrina (E.O.Con) de peso molecular  $5 \times 10^4$ , obtenido en el Ejemplo 1(b) de la patente española nº 268417.

6.- El condensado de una poli (hexametileno) poliamina y epiclorhidrina (HMPE) obtenido en el Ejemplo 1 (a) de la patente española nº 268417.

10 7.- Un condensado de dietileno-triamina/epiclorhidrina (DETE) de peso molecular entre  $2,5$  y  $5 \times 10^4$ .

8.- Lignosulfonato de sodio (LSN).

9.- El cloruro cuaternario de metilo de poli(metacrilato de dimetil amino etilo) (METAC).

15 Los resultados de la Tabla I siguiente son los obtenidos tratando 1 litro de un lodo rojo que contenía 40 g de sólidos suspendidos (o lodo) por litro a una temperatura de  $91^{\circ}\text{C}$ , y contenido en una columna graduada calibrada de 1 litro, añadiendo, gradualmente con suave agitación, 50 cm<sup>3</sup> de la solución respectiva del floculante a una concentración previamente determinada. La proporción es convertida en la Tabla en la cantidad correspondiente de floculante en kilogramos por tonelada de sólidos de lodo rojo.

25

TABLA I

<u>Experimento</u>	<u>Floculante</u>	<u>Cantidad kg/ton.</u>	<u>Velocidad de sedimentación m/hora</u>
1	Almidón	5,5	2,28
2	PVSS	1,8	3,00
3	PMAS-1	0,225	0,90
4	PMAS-1	0,338	3,00
5	PMAS-1	0,9	4,50
6	PMAS-2	0,675	2,10

30



Los experimentos 7 a 9 están basados en el tratamiento de otro lodo rojo.

7	PMAS-1	0,45	8,49
8	PMAS-1	0,30	6,36
9	Almidón	4,5	3,48

5

Los experimentos 10 a 13 están basados en otro lodo rojo adicional.

10	Almidón	5,4	1,71
11	Almidón	0,45	3,03
	PMAS-1	0,20	
12	Almidón	1,8	2,34
	PMAS-1	0,12	
13	Almidón	0,9	2,7
	PMAS-1	0,13	

10

Los experimentos 14 a 18 están basados en otro lodo rojo adicional

14	Almidón	4,5	1,263
15	PMAS-1	0,27	3,0
16	PMAS-1	0,18	8,52
	E.O. Con.	0,135	
17	PMAS-1	0,18	1,923
	HMPE	0,135	
18	PMAS-1	0,18	2,085
	DETE	0,135	

15

Los experimentos 19 a 23 están basados en el tratamiento de otro lodo rojo adicional.

19	Almidón	0,45	0,66
20	PMAS-1	0,338	1,065
21	PMAS-1	0,275	1,14
	LSN	0,54	
22	PVSS	0,45	0,105
23	PVSS	0,90	0,177

20

La siguiente tabla II da el tiempo requerido para sedimentar una muestra de lodo rojo que contiene 40 g/l de sólidos suspendidos.

25

338919



TABLA II

	<u>Composición (MAANa/AANa)</u>	<u>Viscosidad intrínseca</u>	<u>Dosis (Kg/ton)</u>	<u>Velocidad de sedimentación (m/hora)</u>
5	100/0	8,82	0,30	1,86
	100/0	8,68	0,338	2,394
	100/0	6,60	0,90	0,426
	86/14	7,58	0,16	2,580
	66/34	7,00	0,18	2,49
10	54/46	7,18	0,18	1,95
	0/100	8,78	0,135	4,35
	Almidón alcalino	---	4,5	2,025

15 La siguiente tabla III da el tiempo requerido para sedimentar una muestra de lodo rojo de Jamaica, que contiene 32 g/l de sólidos suspendidos.

TABLA III

	<u>Composición</u>	<u>Viscosidad in- trínseca</u>	<u>Dosis (kg/ton)</u>	<u>Tiempo requeri- do para sedimen- tar hasta 500 cm<sup>3</sup> (seg)</u>
20	100% AANa	8,78	0,18	60
	100% AANa	7,38	0,225	115
	100% AANa	6,45	0,27	104
25	100% AANa	5,43	0,9	155
	Almidón alcalino	---	4,5	158

La siguiente tabla IV da el tiempo requerido para sedimentar una muestra de lodo rojo que contiene 40 g/l de sólidos suspendidos. La composición flocculante es una

338919



combinación de polímero y almidón. El polímero es: MAANA/  
AANA 86/14 que tiene una viscosidad intrínseca de 7,58.

TABLA IV

5	<u>Dosis de polímero</u> (kg/ton)	<u>Dosis de almidón</u> (kg/ton)	<u>Velocidad de sedi-</u> <u>mentación (m/hora)</u>
	0,16	0	3,21
	0,135	0,45	4,47
	0,09	0,9	2,01
10	0,07	1,8	1,395

La siguiente tabla V da el tiempo requerido para se-  
dimentar una muestra de lodo rojo que contiene 40 g/l  
de sólidos suspendidos. La composición flocculante es una  
combinación de poli(metacrilato de sodio) que tiene una  
viscosidad intrínseca de 8,68 y DEME en el experimento  
número 1, y poli(metacrilato de sodio) de la misma vis-  
cosidad intrínseca del experimento número 1 y E.O. Con.  
en el experimento número 2.

TABLA V

20	<u>Experimento</u>	<u>Dosis de políme-</u> <u>ro (kg/ton)</u>	<u>Dosis</u> <u>(kg/ton)</u>	<u>Velocidad de se-</u> <u>dimentación</u> <u>(m/hora)</u>
	1	0,18	0,135	2,085
25	2	0,18	0,135	8,4

La siguiente tabla VI da el tiempo requerido para  
sedimentar una muestra de lodo rojo que contiene 32 g/l  
de sólidos suspendidos. La composición de polímero contie  
ne menos de 100% de funcionalidad carboxílica y tiene  
una viscosidad intrínseca de 8,18.

30



TABLA VI

	<u>Composición del polímero</u>	<u>Dosis (kg/ton)</u>	<u>Tiempo para sedimentar hasta 500 cm3</u>
5	90/10 MAANA Acetato de vinilo	0,28	65 segundos
	90/10 AANA vinil Pirrolidona	0,20	112 segundos
	90/10 MAANA EMAEMA Cuaternario *	0,27	300 segundos

\* Cloruro de metacriloxietiltrimetilamonio.

10 Una ventaja esperada al utilizar el sistema floculante de polímero sintético del presente invento es la disminución de los problemas de formación de espuma en las últimas operaciones de tratamiento. La razón de la formación reducida de espuma en el procedimiento, la constituyen las menores dosis de floculante requeridas por el

15 presente invento, comparadas con las requeridas por los procedimientos de la técnica anterior.

La solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 12 de abril de 1966, nº 541983,

20 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

30 1.- Un procedimiento para clarificar lodos rojos obtenidos por la digestión con hidróxido de metal alcalino de minerales que contienen aluminio, estando caracteriza-



da la mejora por añadir al lodo rojo una pequeña cantidad, eficaz para flocular, de una sal soluble en agua de un polímero de ácido acrílico, ácido metacrílico o de una mezcla de los mismos, o una sal soluble en agua de al menos uno de dichos monómeros acrílicos y un monómero vinílico copolimerizable, conteniendo dicho polímero o copolímero al menos 75% en peso de unidades de sal de carboxilato y teniendo una viscosidad intrínseca de al menos 5,0.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha sal soluble en agua del polímero o copolímero contiene al menos 90% en peso de unidades de sal de carboxilato.

3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por el hecho de que dicha sal soluble en agua del polímero o copolímero es aplicada a una temperatura entre 82 y 121°C.

4.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la cantidad de sal de polímero o copolímero utilizada es de 0,0045 a 1,35 kg por tonelada de sólidos suspendidos.

5.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el polímero utilizado es poli(metacrilato de sodio).

6.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el polímero utilizado es un copolímero de acrilato de sodio y metacrilato de sodio.

7.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de



que el polímero utilizado es poli(acrilato de sodio).

5 8.-Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el copolímero utilizado es una sal soluble en agua de un copolímero de una mezcla de al menos 75% en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o de una mezcla de los mismos, y hasta 25% en peso de un monómero vinílico copolimerizable.

10 9.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que se añade también almidón.

15 10.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que se añade también un condensado de dietileno triamina/epiclorhidrina.

11.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que se añade también un condensado de poli(hexametileno diamina)-epiclorhidrina.

20 12.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que se añade también un producto de condensación con óxido de etileno, de un condensado de poli(hexametilenodiamina)-epiclorhidrina.

25 13.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que se añade también lignosulfonato de sodio.

14.- Un procedimiento para clarificar lodos rojos obtenidos por la digestión de minerales".

338919



Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de catorce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

15 JUN 1967

P.A.

Alberto de Ezabara  
Por Poder

338919