



P.- 38.541

353720

Nº 77.273  
U.S. Serial Nº 452.373  
Case 1311

## Memoria descriptiva

1 JUL 1969

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de NALCO CHEMICAL COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 180 North Michigan Avenue, Chicago, Illinois, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR ALUMINA A PARTIR DE BAUXITA" (Clase Internacional C22b)



La presente invención se refiere a un método perfeccionado de fabricación de alúmina. Más específicamente, la presente invención se refiere a un perfeccionamiento en la fabricación de alúmina por medio del procedimiento Bayer.

La presente invención proporciona un procedimiento para preparar alúmina a partir de bauxita, que comprende las operaciones de digerir dicha bauxita en disolución acuosa y a temperaturas elevadas con una base fuerte, para solubilizar dicha alúmina, y separar dicha alúmina de las impurezas insolubles en agua de dicha bauxita, constando dichas impurezas de residuos insolubles en agua que quedan después de la reacción entre dicha bauxita y dicha base, residuos que se denominan comúnmente lodos rojos, efectuándose la separación de dicho lodo rojo de dicha alúmina a una mayor velocidad y con mayor eficiencia por adición, a la bauxita sometida a digestión que contiene dicha alúmina y dichas impurezas, de entre 0'00045 y 4'5 kilogramos, por tonelada de lodo rojo, de un polímero que tiene un peso molecular de al menos 50.000 y que contiene al menos 80% de mitades que se repiten seleccionadas del grupo que consta del ácido acrílico y sus sales.

El procedimiento empleado casi universalmente para la fabricación de alúmina es el procedimiento Bayer. En sus aspectos más generales, este método es efectuado casi exclusivamente en disolución acuosa, y se lleva a cabo por reacción de bauxita y una base fuerte tal como la sosa cáustica o cal en autoclaves calentados con vapor de agua, con lo que la alúmina es transformada en una forma de aluminato soluble. En esta operación se obtienen, o



se desprenden de la bauxita, una considerable cantidad de impurezas insolubles, recemento que ha de ser separado del constituyente de alúmina deseado: Estos residuos, conocidos comúnmente como lodos rojos, incluyen óxidos de hierro, alúminosilicato de sodio, óxido de titanio y otros materiales. Generalmente, este lodo se muestra en forma de partículas muy finas que son difíciles de separar. Incluso los lodos rojos que usualmente constituyen aproximadamente del 5 al 30% en peso de la mena han de ser separados rápida y netamente del líquido de alúmina solubilizada, para hacer económicamente eficiente esta operación particular. Si la velocidad de separación es demasiado baja, la producción disminuye notoriamente y se perjudica la eficiencia global del procedimiento. Igualmente, si la separación no es neta, la alúmina resultante en forma de aluminato es algo cruda, o impura, y es indeseable para varios usos finales. Las impurezas insolubles presentes en la alúmina tal como se obtiene del procedimiento de fabricación, tienden a añadir materiales extraños no activos a los medios específicos, como por ejemplo agua, que están siendo tratados con aluminato para una variedad de fines. El aluminato de sodio de baja pureza, por ejemplo, que contiene cantidades relativamente grandes de impurezas de lodos, cuando es empleado para tratar agua causa una mayor tendencia a formar masas de limo como resultado directo de las impurezas insolubles presentes, masas que tienden a ensuciar el equipo de suministro. Asimismo, si el aluminato de sodio crudo contiene proporciones importantes de impurezas en forma de una mezcla, son muy difíciles de resolver los problemas si el aluminato



1968

es suministrado en forma de un sólido.

Para resolver los anteriores problemas, y para  
acelerar sensiblemente la separación de los lodos rojos  
de la alúmina, así como para llevar a cabo una separación  
5 más neta de los constituyentes, en la industria se añade  
almidón o derivados de almidón generalmente en este punto  
del procedimiento. Aún cuando estos materiales ayudan al-  
go realmente a aumentar la eficiencia de la operación de  
sedimentación, los derivados de almidón tienen varios  
10 inconvenientes. El más importante es el hecho de que han  
de emplearse cantidades relativamente grandes de almidón  
para conseguir una separación satisfactoria. Además, es  
engorroso el manejo que se requiere de estas grandes can-  
tidades de almidón. Por otro lado, el empleo de cantida-  
15 des excesivas de almidón da necesariamente como resultado  
una elevada concentración de materia orgánica, que consta  
fundamentalmente del almidón o de los productos de des-  
composición del mismo, en el líquido clarificado. Como el  
almidón es añadido generalmente a una bauxita sometida a  
20 digestión en caliente para efectuar la separación de impu-  
rezas y la alúmina solubilizada, el aditivo de almidón se  
divide frecuentemente en unidades más pequeñas, tales  
como oxalatos. Estos materiales son arrastrados con el  
líquido de alúmina y causan problemas en el tratamiento  
25 posterior de la alúmina, tales como precipitación y for-  
mación de incrustaciones de los oxalatos sobre las super-  
ficies de transmisión de calor. Por tanto, sería ventajoso  
para la técnica de fabricación de alúmina aumentar la ve-  
locidad y eficiencia de la separación de las impurezas de  
30 lodos rojos del constituyente deseado del líquido de alu-

25.6.68



minato resultante de los procedimientos de digestión. Particularmente, si pudiera encontrarse un producto químico sustitutivo del almidón, sustitutivo que fuera efectivo en dosis mucho menores, este tipo de compuesto químico encontraría una rápida aceptación por la industria productora de alúmina.

Por tanto, es un objeto de la invención proporcionar un método perfeccionado de producir alúmina.

Un objeto específico de la invención es llevar a cabo una separación eficiente de la alúmina solubilizada de las impurezas de lodos rojos resultantes de la digestión anterior de la mena de bauxita en el procedimiento Bayer, separación eficiente que se consigue por adición de agentes químicos específicos en dosis excepcionalmente bajas.

Otros objetos se deducirán más adelante en la Memoria.

Según la invención se ha descubierto un perfeccionamiento en el procedimiento Bayer para preparar alúmina a partir de bauxita. El procedimiento Bayer comprende, en líneas generales, las operaciones de digerir bauxita en disolución acuosa y a temperaturas elevadas, usualmente con presión de vapor de agua, con una sustancia fuertemente básica, para solubilizar la alúmina contenida en la mena. El líquido de alúmina es separado después de las impurezas insolubles en agua de la mena de bauxita, que son los residuos insolubles en agua que quedan después de la reacción entre la mena de bauxita y el material básico empleado para digerir la mena. Las impurezas comprenden materiales presentes originalmente en la mena,



así como productos insolubles de reacción procedentes de la operación de digestión. El líquido de aluminato es filtrado después, y a partir del filtrado es precipitada alúmina en forma relativamente pura, en forma de sólido de trihidrato. La fase líquida que queda, o líquido agotado, es hecha volver a la operación inicial de digestión y empleada como agente digestor de más mena, una vez reconstituida con más cantidad de base. Generalmente, el líquido arrastrado en los lodos rojos es separado de los mismos por lixiviación con agua, y el líquido resultante es también empleado de nuevo.

Las impurezas antes discutidas, denominadas genéricamente lodos rojos, han de ser separadas del líquido de aluminato a una velocidad relativamente elevada para hacer eficiente el procedimiento Bayer global. Asimismo, la propia separación ha de ser neta y completa, debiendo quedar sólo cantidades mínimas de residuo de lodos rojos, en forma de fase dispersada, en el líquido de alúmina solubilizada.

En el procedimiento antes discutido, el perfeccionamiento que forma la base de la invención reside en la adición, a la bauxita sometida a digestión que contiene alúmina solubilizada e impurezas, de ciertas sustancias orgánicas poliméricas. El tratamiento con polímeros aumenta sustancialmente la velocidad de separación de los lodos rojos dispersados de la alúmina solubilizada o la sal de aluminato.

La invención es muy específica con respecto al tipo de polímero necesario para conseguir la mayor velocidad de separación. Se ha determinado que el tipo de po-



límero añadido que perfecciona el procedimiento ha de con-  
tener al menos 80% de mitades que se repitan, bien de áci-  
do acrílico o de sales de ácido acrílico. Así pues, el ma-  
terial auxiliar de separación puede ser, o bien un homopo-  
5 límero que comprende poli(ácido acrílico) o sales de poli  
(ácido acrílico), o un copolímero, o terpolímero, o poli-  
mero superior de varios componentes, en el que al menos  
el 80% de la estructura polimérica consta de grupos de  
ácido acrílico o de sal de ácido acrílico. La sal de polia-  
10 crilato puede ser una sal de metal alcalino, de metal al-  
calinotérreo, o de amonio.

Además de los homopolímeros de poli(ácido acrí-  
lico) o sales de poliacrilato, otra especie preferida es  
un copolímero soluble en agua derivado de la copolimeriza-  
15 ción de una mezcla monomérica que contiene de 80 a 99%  
en peso de ácido acrílico o sal de acrilato, y, del modo  
más preferible, una sal de acrilato de metal alcalino y  
de 1 a 20% en peso de un monómero adicional y diferente,  
que comprenda un compuesto polimerizable etilénicamente  
20 no saturado, que contiene un grupo hidrófilo en una cadena  
lateral unida a la estructura del hidrocarburo no satura-  
do.

Los homopolímeros o copolímeros particularmente  
útiles del tipo descrito anteriormente han de tener un pe-  
25 so molecular de más de 50.000, y más preferiblemente de  
más de 100.000. Algunos polímeros adicionales excelentes  
tienen pesos moleculares incluso de hasta diez millones.

Una amplia variedad de uno o más monómeros dife-  
rentes pueden ser copolimerizados o terpolimerizados, en  
30 proporciones de hasta aproximadamente el 20%, con ácido



acrílico o sus sales. Los comonomeros típicos incluyen la acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, los ésteres de alcohol inferior de los ácidos acrílico y metacrílico, éter vinil metílico, sales de ácido metacrílico, anhídrido maleico y sus sales, acetato de isopropenilo, ácido itacónico, acetato de vinilo, alfa-metil estireno, estireno, ácido fumárico, ácido aconítico, ácido citracónico, amidas de cualquiera de los ácidos anteriores, derivados de metales alcalinos (por ej. sodio, potasio y litio), derivados de metales alcalinotérreos (por ej. magnesio, calcio, bario y estroncio), y sales de amonio de cualquiera de los anteriores ácidos monoméricos u otros, las amidas de ésteres de alcohol parciales y sales de varios ácidos policarboxílicos, vinil tolueno, cloroestireno, cloruro de vinilo, formiato de vinilo, etileno, propileno, isobutileno, etc. De los comonomeros que se acaban de citar, los materiales especialmente preferidos entre ellos contienen un grupo hidrófilo en una cadena lateral del grupo hidrocarbonado etilénicamente no saturado. Los monómeros que no contienen este grupo solubilizante hidrófilo han de emplearse en proporciones inferiores, de por ejemplo aproximadamente 1-5% en peso con respecto al peso total de monómero presente.

Otras sustancias monoméricas que también pueden ser utilizadas en conjunción con el constituyente de ácido acrílico o sal de ácido acrílico incluyen los materiales tales como el acrilato de sulfoetilo, acrilato de carboxiletilo, dietil vinil fosfonato, ácido crotónico o sus sales, sulfonato de vinilo o sus sales, alcohol vinílico e hidrócarburos vinil acrílicos que contienen grupos solubilizantes



tales como sulfonatos, etc.

Los homopolímeros o polímeros de varios componentes de la invención se emplean simplemente añadiendo estos materiales a la mena de bauxita sometida a digestión, que contiene alúmina solubilizada y residuos de lodos rojos dispersados en toda la masa del líquido de aluminato, en una proporción suficiente al menos para acelerar la separación de los sólidos dispersados de lodo rojo de la fase del líquido. Generalmente, para conseguir los mejores resultados han de emplearse al menos aproximadamente 0'00045 kilogramos de compuesto químico por tonelada de residuo de lodo rojo o insolubles. Más preferiblemente, al efluente del digestor se añaden, para conseguir una separación rápida, al menos 0'0045 kilogramos de compuesto químico por tonelada. Lo más preferible es añadir de aproximadamente 0'0225 hasta aproximadamente 4,5 kilogramos de compuesto químico por tonelada. Se entiende que pueden emplearse proporciones superiores a las que se acaban de citar como máximas, sin apartarse del objeto de la invención, aunque generalmente se alcanza un punto a partir del cual las cantidades adicionales de producto químico no aumentan la velocidad de separación con respecto a las velocidades máximas ya alcanzadas. Así pues, es antieconómico emplear cantidades excesivas de material cuando se ha alcanzado este punto.

Para determinar la eficiencia de los homopolímeros de poli(ácido acrílico) y sus sales, y de los copolímeros de estos materiales para aumentar sensiblemente la velocidad de separación de los materiales insolubles del lodo rojo del líquido de aluminato, se ideó el siguiente



procedimiento de ensayo. Este método de ensayo fué ideado para reproducir las condiciones industriales típicas, particularmente con respecto a la operación en que el efluente sometido a digestión es tratado con el compuesto químico para facilitar la separación de los materiales insolubles. Para preparar los medios de ensayo, fué preparada una mena sometida a digestión, siguiendo el procedimiento siguiente. Se preparó una suspensión de 593 gramos de mena, 15 gramos de hidróxido de calcio y 4750 ml. de un líquido agotado industrial. El líquido agotado era una disolución acuosa de carbonato de sodio, sosa cáustica, aluminato y silicato de sodio. Los materiales anteriores fueron añadidos a un autoclave de vapor de agua equipado con un agitador de turbina con paletas (800-1000 rpm.) El aire fué desplazado del autoclave por el procedimiento de ponerlo a presión tres veces con nitrógeno hasta 14 kg/cm<sup>2</sup>, seguidas cada una de ellas de la operación de ponerlo en comunicación con la atmósfera. Las sustancias contenidas en el autoclave fueron calentadas hasta 200°C, después de un tiempo de calentamiento de 1/2 hora hasta la temperatura de régimen. Se obtuvo después una presión de vapor de equilibrio de 11'2-14 kg/cm<sup>2</sup>. La temperatura de digestión fué mantenida durante media hora, las sustancias contenidas fueron puestas en comunicación con la atmósfera instantáneamente, y el efluente del digestor resultante fué diluído con agua hirviendo hasta un volumen total de 6 litros. Este material empleado como medio de ensayo fué almacenado después con agitación a 98'8°C.

Los ensayos de separación fueron llevados a cabo de la forma siguiente. Se hicieron marcas, a intervalos



de 2'54 cm., en un frasco graduado Pyrex de 500 ml., con boca cónica para colocar un tapón. El frasco graduado fué precalentado a 93'2ºC. Al frasco graduado, que contenía 500 ml. del efluente de digestión, se añadieron de 10 a 20 ml. del material de tratamiento de polímero disuelto, a cualquier concentración deseada. El frasco graduado fué cerrado e invertido para mezclar el contenido. Después fué colocado en una estufa, con puerta de vidrio, y mantenido a 93'2ºC. Fué insertado un agitador que giraba a 1 rpm., y se siguió la velocidad de separación por medidas visuales. Específicamente, esta medida fué hecha siguiendo la interfase o superficie de separación de sólido-líquido, y midiendo el descenso de esta superficie de separación en centímetros por minuto. Esta cifra fué convertida después en la velocidad de separación de los insolubles del lodo rojo del líquido transparente, en metros por hora. En la Tabla I siguiente se muestra una comparación de los resultados obtenidos con almidón y con poliacrilato de sodio, en términos de su comportamiento en el ensayo anteriormente descrito. Este homopolímero particular, el homopolímero de ácido acrílico, y varios copolímeros de cualquiera de estas dos sustancias muestran una eficiencia de hasta 20-40 veces mayor que el almidón, comparándolas en dosis iguales.



TABLA I

	Compuesto químico	Dosificación: Kg. de compuesto químico/Tn de lo do rojo.	Velocidad de se- paración, metros/ hora.
5	Almidón	0'76	0'6
	Almidón	2'30	1'2
	Almidón	4'60	2'4
	Almidón	9'20	3'0
10	Poliacrilato de sodio	0'09	1'5
	Poliacrilato de sodio	0'13	3'6
	Poliacrilato de sodio	0'27	6'0
	Poliacrilato de sodio	0'54	12'0
	Poliacrilato de sodio	1'35	18'0

15

Fueron sintetizados varios copolímeros de ácido acrílico o sales acrílicas que contenían varios otros comonomeros, y fueron sometidos a ensayo para determinar su capacidad para favorecer la separación entre los mate-

20

riales insolubles del lodo rojo y el líquido transparente de aluminato. En esta comparación, fué preparado otro homopolímero de acrilato de sodio que tenía un peso molecular sustancialmente más alto que el material anteriormente so-

25

metido a ensayo, y por consiguiente dió resultados aún más sorprendentes, en cuanto a su capacidad para favorecer la separación del lodo rojo del líquido de aluminato. En todos los casos, el homopolímero de acrilato de sodio y va-

30

rios copolímeros de acrilato de sodio fueron sometidos a ensayo a una dosificación de 0'135 kilogramos de compues-

25.6.68



poliacrilato de sodio de superior peso molecular dió una velocidad de separación de 12 metros/hora. Los resultados con respecto a los varios copolímeros de acrilato de sodio se dan en la Tabla II siguiente.

5

TABLA II

	Comonomero	Tanto por ciento de comonomero	Velocidad de separación m/hora.
	Acrilamida	2	9
10	Acrilamida	5	10'8
	Acrilamida	10	1'44
	Acrilamida	20	0'54
	Sal de sodio de ácido fumárico	1	7'2
	Sal de sodio de ácido fumárico	2	18
15	Sal de sodio de ácido fumárico	5	7'2
	Sal de sodio de ácido fumárico	15	1'08
	Dietil vinil fosfonato	2	7'2
	Dietil vinil fosfonato	5	1'8
	Dietil vinil fosfonato	20	1'08
20	Sal de sodio de ácido crotónico	2	1'08
	Sal de sodio de ácido crotónico	5	0'3
	Sal de sodio de ácido metilacrílico	5	1'8
	Vinil sulfonato-sal de potasio	2	1'8
	Vinil sulfonato-sal de potasio	5	0'9

25

Fué sorprendente observar que una amplia variedad de polímeros diferentes a los materiales antes descritos, tanto polímeros de adición como de condensación e interpolímeros, tenían poca o ninguna actividad de aumento de la velocidad de separación entre el residuo de lodo rojo y

30



el liquido de aluminato. Las sustancias que se indican a continuación no mostraban mayor actividad que la observada en un ensayo en blanco sin adición alguna de compuesto químico, y en algunos casos el polímero añadido disminuía realmente la velocidad de separación de las impurezas del lodo rojo, en comparación con los ensayos en blanco. En los ensayos en blanco en los que no había la ventaja de la adición del compuesto químico de la invención se observaba generalmente una velocidad de separación de menos de 0'03 metros/hora. Los siguientes polímeros mostraban aproximadamente la misma velocidad de separación, o incluso una separación inherente más lenta, de separación de las impurezas del lodo rojo dispersadas insolubles en agua de la fase líquida. Algunos de los polímeros sometidos a ensayo sin éxito comprendían el poli(alcohol vinílico), poli(óxido de etileno), poliacrilamida, polivinil pirrolidona, poliestireno, hidróxido de trimetil amonio, polidimetil aminoetil metacrilato, copolímero de dialilamina y acrilamida, polietileno imida, polivinil tolueno sulfonato, copolímero de polivinil pirrolidona y alcohol vinílico, el aducto de bisulfato de poliacroleína, copolímero de dimetilaminoetil metacrilato y acrilamida, poliaminas de pesos de polímero variables, compuestos policuaternarios de varios pesos moleculares, copolímeros de 5% de acrilato de sodio y 95% de acrilamida, copolímeros 50-50 de acrilato de sodio y acrilamida, copolímeros de éter vinil metílico y anhídrido maleico, y otros.

Naturalmente, se entiende que pueden ser empleados con igual efectividad mezclas de diferentes homopolímeros y copolímeros de la invención, tal como han sido de-



5 finidos anteriormente. De modo similar, junto con los polímeros eficaces pueden ser añadidos otros materiales. Estos compuestos químicos auxiliares pueden ser añadidos como auxiliares de dispersión, extendedores, anti-espumantes, etc. Se prefiere que los polímeros de la invención sean añadidos en forma de disoluciones acuosas, para asegurar una rápida disolución del aditivo en las suspensiones o lodos de la mena del digestor.

10 Tal como se emplea en la Memoria, la expresión "polímero" significa que comprende homopolímeros, copolímeros e interpolímeros de ácido acrílico o sales de acrilato según los límites anteriormente definidos de la invención.

N O T A

---

15 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:

20 1.- Un procedimiento de preparar alúmina a partir de bauxita, que comprende las operaciones de someter a digestión dicha bauxita, en disolución acuosa y a tem



peraturas elevadas, con una base fuerte, para solubilizar la alúmina, y separar dicha alúmina de las impurezas insolubles en agua de dicha bauxita, constando dichas impurezas de residuos insolubles en agua que quedan después de la reacción entre dicha bauxita y dicha base, residuos que comúnmente se denominan lodos rojos, efectuándose la separación entre dicho lodo rojo y dicha alúmina a una velocidad mayor y con mayor eficiencia por adición, a la bauxita sometida a digestión que contiene dicha alúmina y dichas impurezas, de entre 0'00045 y 4'5 kilogramos, por tonelada de lodo rojo, de un polímero que tiene un peso molecular de al menos 50.000, y que contiene al menos 80% de mitades o unidades que se repiten seleccionadas del grupo que consta de ácido acrílico y sus sales.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho polímero es un homopolímero seleccionado del grupo que consta de poli(ácido acrílico) y sus sales.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho polímero es un copolímero soluble en agua derivado de copolimerizar 80-99% en peso de un acrilato de metal alcalino y 1-20% en peso de un monómero adicional y diferente que comprende un compuesto polimerizable etilénicamente no saturado, que contiene un grupo hidrófilo en una cadena lateral.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicho copolímero se deriva de la copolimerización de acrilato de sodio y acrilamida.

5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, en el que dicho polímero tiene un peso molecular



de al menos 100.000, y es añadido a la bauxita sometida a digestión, para dar una dosis de entre 0'0225 y 4'5 kilogramos por tonelada de lodo rojo.

5 6.- Un procedimiento de preparar alúmina a partir de bauxita.

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

La presente Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1 JUL. 1968

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder