

359483



PATENTE DE INVENCION

Ref: B.1337.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento ácido para la obtención de alúmina de elevada pureza".

=====  
*Solicitante* COMPAGNIE PECHINEY, entidad francesa, residente en 23,  
rue Balzac, Paris 8e, Francia.

=====  
La presente invención se refiere a un procedimiento industrial de tratamiento ácido de los minerales aluminosos, a fin de aislar la alúmina en estado muy puro y recuperar, en forma utilizable en la industria, otros determinados elementos contenidos en las

5.



materias primas. Este tratamiento es aplicable a los minerales silíceos que son muy abundantes bajo forma de arcillas diversas o residuos mineros como los esquistos hulleros. Contienen casi siempre una proporción notable de hierro, de metales alcalinos y alcalino-térreos. El procedimiento de la invención permite aislar bajo forma útil, los óxidos de hierro y de magnesio y las sales de potasio.

La extracción de la alúmina por vía ácida, de los minerales del tipo arcilla, esquistos, bauxita silícea, etc. ha dado lugar a numerosas investigaciones y numerosos procedimientos han sido descritos en artículos y patentes. La dificultad principal del problema es la eliminación de las impurezas solubles en los ácidos. La recuperación en forma de ácido libre del anión liberado en las sales:  $\text{SO}_4^-$  ó  $\text{NO}_3^-$ , por ejemplo, es igualmente difícil. Con otros ácidos tales como las soluciones de HCl o de  $\text{SO}_2$ , el ataque completo del mineral es difícil.

Ninguna solución simultáneamente satisfactoria en el plano técnico y económico han sido todavía encontradas y consagradas por la práctica industrial.

En una patente ya antigua, patente francesa número 574.983 de 1.923, Constantin ASSEEV ha propuesto atacar el mineral por ácido sulfúrico y después transformar el sulfato de aluminio producido en cloruro de aluminio hidratado, mediante adición de ácido clorhídrico. En efecto, la saturación por el gas clorhídrico de una solución de sulfato de aluminio de concentración conveniente hace precipitar el cloruro de aluminio hidratado, permaneciendo la mayor parte de los restantes iones metálicos en solu-



24 OCT. 1968

ción. El cloruro de aluminio hidratado puede transformarse en alúmina por calcinación, lo que regenera el ácido clorhídrico.

5. El procedimiento descrito por ASSEEV no prevé la eliminación de las impurezas aportadas por el mineral, a excepción del hierro por cristalización de sulfato de hierro en el caldo ácido a reciclar. Las impurezas se acumulan en el caldo ácido que debe ser indefinidamente reciclado, lo cual hace que el procedimiento sea absolutamente inaplicable. Tampoco se encuentran en este documento indicaciones sobre la composición de los caldos en circulación, ni sobre los rendimientos obtenidos. Igualmente, a pesar del interés teórico del principio indicado por ASSEEV, ninguna aplicación industrial ha sido hasta el presente realizada sobre estas bases.
- 10.
- 15.

- El problema industrial es en efecto muy complejo: el esquema de tal fabricación debe comprender un ciclo continuo de operaciones en donde todos los elementos aportados por el mineral son extraídos, ya sea en forma de alúmina pura, o bien en forma de subproductos a recuperar, o incluso de productos sin valor a desechar. Además, la alumina debe ser también, al menos, tan pura como la que se obtiene por los procedimientos alcalinos y su coste no debe ser superior.
- 20.

25. El procedimiento de la presente invención tiene en cuenta estos imperativos: comprende un ciclo continuo de tratamiento de mineral, caracterizado por la composición de los líquidos en circulación, las temperaturas de reacción, la elección de los puntos de entrada de las materias primas: mineral, agua, ácidos; la elección de
- 30.



24 OCT. 1968

los puntos de salida de los productos residuales, intermedarios y finales.

Consiste:

5. - en triturar, calcinar eventualmente y después atacar el mineral con una solución acuosa caliente de ácido sulfúrico que contiene de 500 a 1.000 g/litro y preferentemente de 750 a 850 g/l de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  no combinado en forma de sulfato, e impurezas debidas al reciclado contínuo de la solución;
10. - en disolver, por lavado con agua, los compuestos insolubles en el caldo de ataque, y después precipitarles por concentración del caldo a fin de recuperar el hierro, el magnesio y el potasio;  
- en diluir la solución de sulfatos que resultan del ataque, para llevar su proporción en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  libre, por debajo de 650 g/l y preferentemente entre 500 y 550 g/l. Este caldo diluido es a continuación refrigerado por debajo de  $50^\circ\text{C}$ . Durante toda la refrigeración, la solución es constantemente saturada por gas clorhídrico,
15. a fin de hacer precipitar el aluminio en forma de cloruro hidratado que se separa por filtración;  
- en refrigerar el filtrado completo saturándole de ácido clorhídrico, para hacer precipitar el cloruro de sodio y filtrarle;
20. - en calentar el filtrado para liberar todo el ácido clorhídrico, parcialmente en forma anhidra o en forma de solución acuosa;  
- en concentrar este filtrado para llevar su título en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  libre entre 500 y 1.000 g/l y preferente
25. mente entre 750 a 850 g/l y en reutilizar esta solución
- 30.



concentrada para atacar una nueva carga de mineral;

- en purificar el cloruro de aluminio hidratado por una o más cristalizaciones en una solución acuosa de ácido clorhídrico;

5. - y después en calcinar el cloruro de aluminio a una temperatura, al menos, igual a  $500^{\circ}\text{C}$  para disociarle en alúmina y ácido clorhídrico, que se recupera parcialmente en forma anhidra, parcialmente en forma de solución concentrada.
10. Este procedimiento permite extraer en estado puro casi el 90 % de la alúmina contenida en el mineral; proporciona además como subproducto en forma de óxidos, más de 80 % de hierro y de magnesio del mineral, y en estado de sulfato más de 80 % de potasio de mineral.
15. Las etapas del procedimiento están ligadas entre sí según un proceso que caracteriza la invención. Después de un período transitorio durante el cual se establece el equilibrio, éste no se modifica ya y las cantidades de productos que son eliminadas en ciertos puntos del circuito, incluidas pérdidas, son rigurosamente equivalentes a las que se introducen en otros puntos: mineral, ácidos, agua.
20. El líquido en circulación está concentrado en elementos dados, siendo fácil de aislar estos elementos del circuito, pero sin embargo resulta tanto más difícil de aislar la alúmina en estado puro cuanto que la concentración de la solución en impurezas es más elevada. Por consiguiente, el esquema de la operación debe establecerse entre límites de concentración estrechos que permitan simultáneamente la eliminación completa de las impurezas
- 25.
- 30.



y la obtención de la alúmina en estado puro.

La elección de la composición de las soluciones depende de la composición del mineral tratado y, evidentemente, está limitada por la solubilidad en la fase líquida de los diversos compuestos que pueden formarse durante las operaciones.

5.

El grado de oxidación del hierro en los minerales juega un papel esencial en el proceso de extracción de la alúmina. El procedimiento de la presente invención se aplica a los minerales cuyo óxido de hierro se encuentra en el estado de valencia máxima: hierro<sup>+++</sup>. Si el mineral contiene hierro ferroso, se comienza el ciclo de las operaciones por una calcinación oxidante a fin de transformar la mayor parte del hierro en estado férrico. Esta calcinación se conduce de modo que se elimine también todos los compuestos reductores, tales como el carbono o los sulfuros que podrían actuar como reductores durante las operaciones ulteriores.

10.

15.

En efecto, en el ciclo que constituye el objeto de la presente invención, el hierro férrico precipita durante el ataque en forma de sulfato doble de hierro y de potasio, a condición de que el caldo contenga una cantidad suficiente de potasio. Si las cantidades de  $K_2O$  o de  $Fe_2O_3$  puestas en solución durante el ataque son insuficientes para precipitar el sulfato doble, es posible adicionar un complemento, ya sea óxido de hierro o bien sulfato de potasio en el ataque. Estas adiciones pueden constituirse, en todo o en parte, por los productos de recuperación del ciclo.

20.

25.

30.

Para simplificar la exposición, el esquema general



OCT. 1968

que sigue se describe como si se tratara de una sucesión de operaciones discontinuas; pero el procedimiento es ab solutamente continuo.

- El mineral que contiene sílice, aluminio, hierro,
5. metales alcalino-térreos: Mg y eventualmente Ca; metales alcalinos; K, Na, titanio, azufre y en general una cierta cantidad de otros elementos en menor proporción, se tritura, y después se calcina en atmósfera oxidante, lo que tiene como consecuencia la eliminación del agua, el
10. carbono libre, los ácidos volátiles como CO<sub>2</sub> y la transformación de los sulfuros en sulfatos, y los compuestos del hierro en estado de óxido férrico.

- El mineral, eventualmente calcinado, es triturado y después atacado por una solución caliente y concentrada de ácido sulfúrico. Como se trata de una solución con tínuamente reciclada, contiene en solución sulfatos de diversos metales contenidos en el mineral. Su proporción en SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> libre, está comprendida entre 500 y 1.000 g/l y preferentemente entre 750 y 850 g/l. El ataque del mineral se realiza a la presión atmosférica en las imedia ciones de la temperatura de ebullición durante 1 a 4 horas, y después se separa la fase líquida de la fase sólida. Esta última contiene toda la sílice, casi todo el titanio, la mayor parte del hierro y del potasio, meta-
15. les alcalino-térreos y la parte del mineral inatacable por el ácido sulfúrico. Se la lava con agua a contra corriente para aislar los compuestos insolubles en el agua y disolver los que son insolubles en el caldo de ataque, pero solubles en agua. De esta forma, se eliminan como
20. residuos, toda la sílice y la mayor parte del titanio.
- 25.
- 30.



24 OCT. 1968

Se hace pasar en solución en las aguas de lavado la mayor parte del hierro, potasio, magnesio y un poco de titanio. El caldo así obtenido es concentrado para cristalizar los sulfatos que son calcinados. El sulfato de potasio no disociado durante esta calcinación se recupera por lixiviación. Los óxidos de hierro que contienen Mg y un poco de  $TiO_2$  pueden ser valorizados.

5.

10.

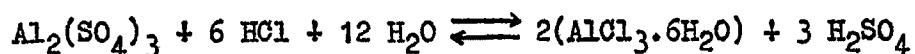
15.

La fase líquida que resulta del ataque del mineral, es una solución ácida de sulfato de aluminio que contiene como impurezas un poco de hierro, magnesio, metales alcalinos y una reducida cantidad de titanio. La cantidad de mineral se calcula de tal forma que en esta solución, la proporción en  $Al_2O_3$  sea inferior a un valor límite que corresponde a la precipitación de sulfato de aluminio. Este valor límite, función de la composición del caldo y particularmente de su proporción en  $SO_4H_2$  es generalmente inferior a 70 g/l.

20.

25.

El caldo que resulta del ataque se diluye con agua o con una solución clorhídrica que procede del lavado ulterior del cloruro, con objeto de que su proporción en  $Al_2O_3$  sea inferior a 55 g/l. Después se refrigera a una temperatura inferior a  $50^{\circ}C$ , preferentemente próxima de  $40-45^{\circ}C$ . Durante toda la fase de refrigeración la solución se mantiene saturada por gas clorhídrico, ya sea puro, o bien diluido, por ejemplo con aire, a fin de que la reacción equilibrada:



30.

se desplace completamente de izquierda a derecha y que no exista precipitación de sulfato de aluminio.



24 OCT. 1960

Los metales diferentes del aluminio, contenidos en la solución sulfúrica, permanecen en solución durante este tratamiento, en tanto que el cloruro de aluminio hidratado precipita abundantemente en forma casi pura.

5. Después de la separación de los cristales, se recoge una solución sulfúrica pobre en aluminio. Se precipita en forma de cloruro una parte del sodio que contiene, refrigerándola y saturándola a la vez de ácido clorhídrico anhidro. La importancia de la disminución de la temperatura es función de la cantidad de Na que pasa en solución durante el ataque del mineral. Generalmente es del orden de 5°C. La fase ácida líquida separada del cloruro de sodio por filtración es calentada para eliminar la mayor parte de HCl en forma de gas anhidro y después concentrada para eliminar el resto de HCl en forma de solución acuosa. Queda una solución concentrada y caliente de ácido sulfúrico que contiene una cantidad notable de sulfatos, de metales alcalinos, de aluminio, de magnesio y una pequeña cantidad de sulfato de hierro y de titanio.
10. Esta solución es utilizada como caldo de ataque en un nuevo ciclo de operaciones.
- 15.
- 20.

25. El cloruro de aluminio hidratado sólido, separado de la solución sulfoclorhídrica es sometido a una purificación por disolución, y después precipitación por saturación de los caldos por medio de gas clorhídrico. Esta operación puede repetirse varias veces. Se opera a contra-corriente, lo cual no trae consigo prácticamente pérdida alguna.

30. El cloruro de aluminio hidratado muy puro obtenido es transformado en alúmina por descomposición térmica:



5. Durante la disociación, se recupera el ácido clorhídrico, parte en forma anhidra y parte en forma de solución. Este ácido, al igual que el que se recupera por desgasificado de la solución sulfúrica, es nuevamente introducido en el circuito para las cristalizaciones y los lavados del cloruro de aluminio hidratado. La disociación se completa prácticamente a 550°C, pero puede continuarse el calentamiento hasta 1.100°C, aproximadamente, cuando se desea obtener alúmina alfa para la preparación del aluminio.
- 10.

Los puntos característicos de la invención son los siguientes:

15. A) Los elementos hierro, potasio, magnesio, son completamente extraídos del circuito de lavado de la fase sólida residual del ataque del mineral por el ácido sulfúrico. Esta fase sólida contiene un sulfato doble de hierro y de potasio muy poco soluble en el ácido sulfúrico concentrado, pero soluble en el ácido diluido.

20. B) El sodio permanece totalmente en la solución sulfúrica. Se elimina del circuito solamente después de la precipitación del cloruro de sodio en la solución sulfoclorhídrica, mantenida saturada de ácido clorhídrico, durante un descenso de temperatura cuya importancia es función de la cantidad de sodio que pasa a la solución
25. durante el ataque del mineral. Este descenso de temperatura es generalmente del orden de 5°C.

24 OCT. 1966



5. C) El cloruro de aluminio hidratado que es mucho menos soluble que los demás cloruros metálicos en el ácido sulfúrico saturado de ácido clorhídrico o en el agua saturada de ácido clorhídrico, se separa casi completamente de los demás cationes después de la primera precipitación en medio sulfúrico y puede ser, a continuación, purificado de una forma total por una o más cristalizaciones suplementarias.

10. D) La pureza de la alúmina obtenida por descomposición térmica de este cloruro es característica. Después de una sola recristalización, tal y como se ha descrito anteriormente, el análisis indica las proporciones siguientes de impurezas en partes por millón:

15. Ca < 100, Na < 40, K < 40, Si < 30, Mg < 50, Zn < 10, Cu < 10, Fe < 30, Ti, V, Pb, Mn, Co, Sn < 5 para cada uno de estos elementos.

20. E) Entre los elementos separados del mineral durante el tratamiento, parte de ellos no tienen valor y son desechados. Este es el caso de los constituyentes insolubles en el agua de lavado de los lodos que están compuestos de sílice, titanio, compuestos cálcicos y partes de mineral inatacables por el ácido sulfúrico. Igualmente es el caso de cloruro de sodio. Por el contrario, se recuperan como subproductos útiles el óxido de hierro y el sulfato de potasio.

25.

30. Para efectuar esta recuperación, se extrae de una de las etapas de lavado de los lodos una solución sulfúrica diluida que contiene Fe, Al, Mg, K como cationes principales. Se concentra esta solución por evaporación, se la deja cristalizar y se la filtra. El filtrado es en-



24 OCT 1963

viado nuevamente al circuito de lavado de los lodos.

Según una forma de realización preferida, se extrae la totalidad del efluente de la segunda etapa de lavado y se envía de nuevo el filtrado depurado a la primera etapa de lavado.

5.

La fase cristalizada separada después de la concentración de las aguas de lavado de los lodos y filtración, es una mezcla de sulfato de hierro, potasio y magnesio que no contiene más que reducidas cantidades de sulfato de aluminio y muy reducidas cantidades de sulfato de titanio. Esta mezcla es calcinada a temperatura elevada para dissociar los sulfatos de hierro y de magnesio, en tanto que el sulfato de potasio permanece en estado de sal. El anhídrido sulfúrico que resulta de la disociación es a su vez parcialmente dissociado en  $SO_2$  y  $O_2$  que se convierte en  $SO_3$  con una pequeña unidad de contacto. El residuo de calcinación se lava con agua para disolver el sulfato de potasio que puede ser a continuación separado por cristalización. Se recupera en forma de sulfato cristalizado el 80 % de potasio contenido en el mineral.

10.

Los óxidos de hierro y de magnesio se encuentran en estado de mezcla; contienen solamente un poco de aluminio y de titanio. Esta mezcla de óxidos es directamente utilizable en siderurgia. Sería además posible obtener óxido de hierro, prácticamente exento de magnesio, actuando sobre la temperatura de calcinación de los sulfatos, según los procedimientos conocidos de por sí. Se recupera aproximadamente el 80 % de hierro, de magnesio y de potasio en numerosos minerales de aluminio, pudiendo ser la recuperación de estos metales un elemento importante de la economía.

15.

Los óxidos de hierro y de magnesio se encuentran en estado de mezcla; contienen solamente un poco de aluminio y de titanio. Esta mezcla de óxidos es directamente utilizable en siderurgia. Sería además posible obtener óxido de hierro, prácticamente exento de magnesio, actuando sobre la temperatura de calcinación de los sulfatos, según los procedimientos conocidos de por sí. Se recupera aproximadamente el 80 % de hierro, de magnesio y de potasio en numerosos minerales de aluminio, pudiendo ser la recuperación de estos metales un elemento importante de la economía.

20.

Los óxidos de hierro y de magnesio se encuentran en estado de mezcla; contienen solamente un poco de aluminio y de titanio. Esta mezcla de óxidos es directamente utilizable en siderurgia. Sería además posible obtener óxido de hierro, prácticamente exento de magnesio, actuando sobre la temperatura de calcinación de los sulfatos, según los procedimientos conocidos de por sí. Se recupera aproximadamente el 80 % de hierro, de magnesio y de potasio en numerosos minerales de aluminio, pudiendo ser la recuperación de estos metales un elemento importante de la economía.

25.

30.



24 OCT. 1968

mía del procedimiento.

- El ejemplo que se describe a continuación está destinado a mostrar un esquema completo y detallado del procedimiento de preparación de la alúmina según la invención. En este ejemplo se indican las concentraciones y temperaturas de los líquidos en circulación y los rendimientos de los elementos principales en cada punto del ciclo. Es evidente que este ejemplo corresponde al caso particular del mineral utilizado, pero no presenta un carácter limitativo y el esquema indicado se aplica con ligeras variantes, fáciles de prever por el experto en el arte, a todos los minerales corrientes de alúmina, del tipo arcilla o esquistos.
- 5.
- 10.

- El esquema del ejemplo, corresponde a una operación equilibrada, es decir que el ciclo ha sido continuo durante un tiempo bastante largo para que las composiciones de los líquidos en circulación no varíen ya durante el transcurso del tiempo y que las masas de elementos eliminados del circuito, incluidas pérdidas, sean equivalentes a las que entran en forma de mineral o de materias primas de adición, destinadas a compensar las pérdidas.
- 15.
- 20.

El ciclo operatorio se indica en la figura 1. Es regurosamente continuo, pero para facilitar la comprensión, se describen operación por operación, como si fuera discontinuo.

25. EJEMPLO :

- El mineral utilizado es un esquisto residual de extracción de una mina de carbón. Contiene una mezcla de hierro  $Fe^{++}$  y  $Fe^{+++}$  y residuos carbonados que reducirían el hierro durante el ataque sulfúrico. Así pués, se comienza por triturarle y calcinarle al aire (1) figura 1.
- 30.



Contiene bastante carbono para que esta calcinación exija aportación de combustible después del cebado de la reacción.

5. La calcinación de 5.140 kg de esquistos crudos, secados, da 4.200 kg de mineral calcinado que contiene:

SiO <sub>2</sub>	2369 Kg	MgO	80 Kg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1154 Kg (26,8 %)	TiO <sub>2</sub>	45 Kg
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	253 Kg	Na <sub>2</sub> O	54 Kg
K <sub>2</sub> O	206 Kg		59 Kg

que se ataca (2) a 140°C por 18,7 m<sup>3</sup> de una solución acuosa de ácido sulfúrico de reciclado que contiene:

SO <sub>3</sub>	13557 Kg	K <sub>2</sub> O	153 Kg
Na <sub>2</sub> O	249 Kg	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48 Kg
MgO	228 Kg	TiO <sub>2</sub>	11 Kg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	155 Kg		

10. Se agita durante 2 horas y se filtra (3). Los lodos sólidos, impregnados de muchas aguas-madres, pasan a tres lavadores sucesivos (4), (5) y (6). Del último lavador que es alimentado de agua pura (E) salen 2.786 kg de residuos (B) que son eliminados. Contienen:

SiO <sub>2</sub>	2369 Kg	K <sub>2</sub> O	33 Kg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	117 Kg	SO <sub>3</sub>	17 Kg
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42 Kg	MgO	14 Kg
TiO <sub>2</sub>	41 Kg	Na <sub>2</sub> O	1 Kg

15. Se elimina así en este estado toda la sílice, la mayor parte del titanio correspondiente al mineral cargado y una pequeña fracción del mineral no atacable por el ácido sulfúrico.

La solución de lavado pasa a contra-corriente sobre los lodos del segundo lavador (5) donde se carga de



elementos solubles. El líquido que sale de este segundo lavador tiene un volumen de 8,42 m<sup>3</sup> y contiene:

SO <sub>3</sub>	2965 Kg	K <sub>2</sub> O	208 Kg
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	234 Kg	MgO	140 Kg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	229 Kg	TiO <sub>2</sub>	6 Kg

- Se envía esta solución a un evaporador (6) donde es concentrada hasta que su temperatura de ebullición corresponde a 122°C bajo la presión atmosférica. Se separan por filtración los cristales precipitados. Se les lava sobre filtro con ácido sulfúrico al 50 % en peso correspondiente a 350 kg de SO<sub>3</sub>.

a) El residuo sólido pesa 1.300 kg y contiene:

SO <sub>3</sub>	603 Kg	MgO	66 Kg
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	210 Kg	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11 Kg
K <sub>2</sub> O	170 Kg	TiO <sub>2</sub>	4 Kg

10. Este residuo es calcinado (9) a una temperatura de 1.000°C aproximadamente para disociar los sulfatos de hierro, magnesio y aluminio.

15. Durante esta operación, se recoge una mezcla de SO<sub>2</sub> + SO<sub>3</sub> que corresponde a 448 kg de SO<sub>3</sub>. Esta mezcla a la que se añade un sobrante de SO<sub>2</sub> para compensar las pérdidas en ácido, se convierte en ácido sulfúrico en una unidad catalítica (10). Se fabrica así el ácido sulfúrico correspondiente a 650 kg de SO<sub>3</sub>, que es introducido en el circuito en los puntos (8) y (11) de la figura 1.

20. El producto de calcinación es tomado de nuevo por agua caliente en cantidad suficiente para disolver el sulfato de potasio que se recupera por cristalización. El sulfato obtenido contiene 170 kg de K<sub>2</sub>O.

Los óxidos lavados contienen:



Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	210 Kg	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11 Kg
MgO	66 Kg	TiO <sub>2</sub>	4 Kg

Son directamente utilizables en siderurgia. Se recuperan así, en forma comercialmente utilizable, 82 a 83 % de hierro, magnesio y potasio, contenidos en el mineral tratado.

5. b) La fase líquida concentrada y separada de los sulfatos cristalizados representa un volumen de 5,06 m<sup>3</sup> y contiene:

SO <sub>3</sub>	2712 Kg	K <sub>2</sub> O	38 Kg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	218 Kg	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24 Kg
MgO	74 Kg	TiO <sub>2</sub>	2 Kg

- es enviada a la entrada del primer lavador (4) y tiene sobre todo por efecto desplazar las aguas-madres de impregnación de los lodos. El efluente de este lavador tiene un volumen de 5,74 m<sup>3</sup> y contiene:

SO <sub>3</sub>	3541 Kg	K <sub>2</sub> O	39 Kg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	293 Kg	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12 Kg
Na <sub>2</sub> O	72 Kg	MgO	9 Kg

Se añaden a la fase líquida separada, lodos después del ataque, cuyo volumen es de 14,04 m<sup>3</sup> y que contienen:

SO <sub>3</sub>	9716 Kg	K <sub>2</sub> O	114 Kg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	881 Kg	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36 Kg
MgO	219 Kg	TiO <sub>2</sub>	7 Kg
Na <sub>2</sub> O	209 Kg		

15. La mezcla así obtenida es adicionada de ácido sulfúrico concentrado (11), correspondiente a 300 kg y de una solución acuosa concentrada de ácido clorhídrico que proce



de del lavado (13) de los primeros cristales de cloruro de aluminio.

- Se refrigera el líquido a 42°C y se inyecta simultáneamente el ácido clorhídrico anhidro hasta saturación lo que corresponde a 3.270 kg de HCl (14). Durante esta operación, la mayor parte del aluminio precipita bajo forma de cloruro hidratado que se separa de las aguas-madres por filtración o escurrimiento (15). Se lavan estos primeros cristales con una solución acuosa de ácido clorhídrico que es un agua-madre de la cristalización siguiente (16).

Después de la separación se obtienen:

- por una parte 9,6 m<sup>3</sup> de líquido de lavado (13), que contiene:

ClH	3600 Kg	Na <sub>2</sub> O	6 Kg
SO <sub>3</sub>	450 Kg	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 Kg
MgO	18 Kg	K <sub>2</sub> O	2 Kg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12 Kg	TiO <sub>2</sub>	0,2 Kg

15. que se añade a la solución de sulfato antes de la primera cloración (14) como se indica más arriba;

- y, por otra, 4.770 kg de cloruro hidratado que contiene ClH: 2.407 kg, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1.009 kg, SO<sub>3</sub>: 80 kg. Se purifican estos cristales por una segunda cristalización.

20. Para ello, se les disuelve (17) a 50°C en 5,4 m<sup>3</sup> de una solución acuosa que contiene 430 kg de ácido clorhídrico que procede de otra parte (18), del circuito. Se filtra (19) para eliminar las trazas de impurezas sólidas que la solución puede contener. Se añade el líquido de lavado
25. (20) de los cristales de la segunda precipitación y se



satura el filtrado a 40-45°C, por 1.770 kg de ácido clorhídrico gaseoso, lo cual hace precipitar el cloruro hidratado (21).

- 5. Se filtra (16) y se lava (20) con 3,04 m<sup>3</sup> de una solución al 35 % de HCl y que proceden de la descomposición térmica del cloruro de aluminio. Se obtiene una fase líquida de 3,04 m<sup>3</sup> que se añade a la solución de cloruro antes de la segunda precipitación (21), como se indica más arriba, y una fase sólida que pesa 4.680 kg y
- 10. que contiene 989 kg de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.320 kg de HCl, siendo el resto agua. El cloruro recristalizado, extremadamente puro, es enviado a la calcinación (22), para disociar el cloruro en alúmina, ácido clorhídrico y agua. La disociación se efectúa a 600°C aproximadamente. Las proporciones
- 15. de impurezas de la alúmina obtenida son extremadamente reducidas. Estas proporciones han sido indicadas más arriba.

- 20. El filtrado (15) separado del cloruro de aluminio de la primera cristalización se constituye por una solución sulfoclorhídrica cuyo volumen es de 27,12 m<sup>3</sup>; contiene:

SO <sub>3</sub>	13557 Kg	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	185 Kg
HCl	4461 Kg	K <sub>2</sub> O	153 Kg
Na <sub>2</sub> O	281 Kg	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48 Kg
MgO	228 Kg	TiO <sub>2</sub>	11 Kg

- 25. Se refrigera esta solución a 37°C, manteniéndola a la vez saturada de ácido clorhídrico por inyección de 260 kg de HCl anhidro (23). Precipita una mezcla de cloruro de aluminio y de cloruro de sodio que pesa 185 kg y que



5. contiene  $\text{Na}_2\text{O}$ : 32 kg;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 23 kg;  $\text{HCl}$ : 90 kg, que se filtra (24). Por calcinación de estos cristales, se recuperan 51 kg de ácido clorhídrico y 21 kg de alúmina, que se separa por lavado, del cloruro de sodio (30 kg  $\text{Na}_2\text{O}$  y 36 kg  $\text{ClH}$ ). La solución de cloruro de sodio es desechada, en tanto que la alúmina es enviada al horno de calcinar.

10. La solución sulfoclorhídrica separada del cloruro de sodio por filtración (24), tiene un volumen de 27,3  $\text{m}^3$ ; contiene:

$\text{SO}_3$	13557 Kg	$\text{Al}_2\text{O}_3$	155 Kg
$\text{HCl}$	4630 Kg	$\text{K}_2\text{O}$	153 Kg
$\text{Na}_2\text{O}$	249 Kg	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	48 Kg
$\text{MgO}$	228 Kg	$\text{TiO}_2$	11 Kg

15. Por calentamiento de esta solución, se liberan en forma anhidra 4.200 kg de ácido clorhídrico y después por concentración (26) del residuo, se destilan 5,4  $\text{m}^3$  de solución clorhídrica (18), que contiene 430 kg de ácido que es utilizado para la disolución del cloruro de aluminio hidratado bruto, como se ha indicado más arriba.

La solución concentrada (27), cuyo volumen es de 18,7  $\text{m}^3$ , contiene:

$\text{SO}_3$	13557 Kg	$\text{MgO}$	228 Kg
$\text{Na}_2\text{O}$	249 Kg	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	48 Kg
$\text{Al}_2\text{O}_3$	155 Kg	$\text{TiO}_2$	11 Kg
$\text{K}_2\text{O}$	153 Kg		

20. Este caldo de reciclado sirve para atacar una nueva carga de mineral.

Los 4.200 kg de ácido clorhídrico anhidro recuperados en (25) a los que se añaden 1.050 kg de ácido anhidro



liberados por la disociación del cloruro de aluminio hidratado y 50 kg de ácido anhídrido liberados por la disociación del residuo sódico, alimentan los diferentes puestos de cloración que aseguran la precipitación del cloruro de aluminio y del cloruro de sodio. Además, se recupera el resto del ácido en forma de una solución acuosa utilizada para la recristalización y el lavado del cloruro de aluminio hidratado.

5. Así pues, se han aislado del mineral durante el tratamiento:

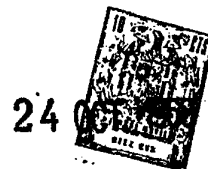
10. - 1.010 kg de alúmina pura, o sea al 86 % de aluminio del mineral,

- 315 kg de sulfato de potasio puro: 82 %,

15. - 390 kg de una mezcla de óxido de hierro y de magnesio de reducida proporción de aluminio y de titanio, directamente utilizable en siderurgia: 82 % de hierro y 82 % de magnesio.

- N O T A -

20. 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 se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 25 de octubre de 25. 1967, bajo el número PV.125.817; acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de 30. Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO



ACIDO PARA LA OBTENCION DE ALUMINA DE ELEVADA PUREZA";  
caracterizándose por lo siguiente:

- 1<sup>a</sup>.- "Procedimiento ácido para la obtención de alúmina de elevada pureza", a partir de minerales de aluminio, con recuperación en forma industrialmente utilizable, el
5. hierro, el magnesio y el potasio contenidos en el mineral, caracterizado porque en una primera etapa se tritura, se calcina eventualmente y después se ataca el mineral por una solución acuosa caliente de ácido sulfúrico que contiene preferentemente de 750 a 850 g/l de  $SO_4H_2$  no combinado, e impurezas debidas al reciclado continuo de la solución, en una segunda etapa se extraen los elementos estériles, mediante lavado con agua, los sulfatos complejos de hierro, potasio, magnesio, precipitados durante el ataque y se les
10. cristaliza por concentración, en una tercera etapa se diluye la solución de sulfato que resulta del ataque para llevar su proporción en  $SO_4H_2$  no combinado próxima a 500 g/l, y después por saturación con HCl anhidro y refrigeración simultánea hasta una temperatura inferior a  $50^{\circ}C$ , se
15. hace precipitar el aluminio en forma de cloruro hidratado que se separa por filtración o escurrido, en una cuarta etapa se refrigera el filtrado saturándole a la vez de ácido clorhídrico, para hacer precipitar el cloruro de sodio y se filtra, en una quinta etapa se calienta el filtrado para liberar todo el ácido clorhídrico, parcialmente en
20. forma anhidra, o parcialmente en forma de solución acuosa, en una sexta etapa se concentra este filtrado para llevar su título en  $SO_4H_2$  no combinado preferentemente entre 750 y 850 g/l y se reutiliza esta solución concentrada para
25. atacar una nueva carga de mineral, en una séptima etapa se
- 30.



purifica el cloruro de aluminio hidratado por una o más cristalizaciones, en una solución acuosa de ácido clorhídrico, y en una última etapa se calcina el cloruro de aluminio a una temperatura al menos igual a  $550^{\circ}\text{C}$  para disociarlo en alúmina y ácido clorhídrico, que se recupera, parcialmente en forma anhidra, y parcialmente en forma de solución concentrada.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla de sulfato de hierro, magnesio y potasio, se calcina a temperatura elevada del orden de  $1.000/1.100^{\circ}\text{C}$  para disociar los sulfatos de hierro y de magnesio, y después se lava con agua para separar el sulfato de potasio que es a continuación separado por cristalización.

10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la proporción relativa de mineral y de solución de ataque se calcula para que la proporción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de la solución, sea después del ataque inferior a un valor límite del orden de 70 g/l correspondiente a la precipitación de sulfato de aluminio.

15. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el cloruro de sodio separado por cristalización se calcina para disociar el cloruro de aluminio que precipita simultáneamente, y después se lava para aislar de la solución de  $\text{NaCl}$ , la alúmina que es enviada al horno de calcinación.

20. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la calcinación de la alúmina es llevada hasta  $1.100^{\circ}\text{C}$  para producir alúmina alfa utilizable para la fabricación del aluminio.

30.



OCT. 1968

6ª.- "Procedimiento ácido para la obtención de alúmina de elevada pureza", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los adjuntos dibujos.

5. Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

24 OCT. 1968

COMPAGNIE TECHINEX

A GONZÁLEZ ACEBO Y MODEY

D. P. Fernández F. Hernández Ruiz

