

408958

408958
PATENTE DE INVENCION

=====

B 1578.



Int. Cl.: C22B

Memoria Descriptiva

sobre:

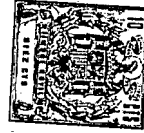
PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO ACIDO CONTINUO
DE ARCILLAS Y ESQUISTOS CRUDOS.

=====

Solicitante: ALUMINIUM PECHINEY, entidad francesa, residente en
23 rue Balzac, Paris 8e, Francia.

=====

La presente invención, que resulta de las in-
vestigaciones de Messieurs Pierre MAUREL y Pierre DUHART,
se refiere a un procedimiento continuo de tratamiento
ácido de los minerales del tipo arcilla y esquisto para
5. aislar de forma utilizable industrialmente los óxidos de



aluminio, de hierro y de magnesio y, en estado de sal soluble, el potasio.

5. Para esto se realiza una serie de reacciones químicas conocidas en sí mismas: ataque del mineral con ácido sulfúrico concentrado y caliente, a continuación, tras dilución conveniente del producto de ataque, precipitación del aluminio en forma de cloruro hidratado, que se purifica por cristalización y lavado y finalmente se disocia por el calor, lo que proporciona alúmina pura. Los restantes metales, que se encuentran en estado de sulfato, se purifican por cristalización, el hierro y el magnesio se transforman en óxidos por calcinación, mientras que la sal de potasio no disociable se separa y purifica por cristalización. La sílice, el sodio y otros elementos diversos contenidos en el mineral son despreciados.
- 10.
- 15.

- El procedimiento de la presente invención comprende una combinación de todas estas reacciones sucesivas o simultáneas y conduce a un proceso continuo en el interior de un circuito en el que una parte de los reactivos se recicla indefinidamente. Este circuito posee entradas de materias primas y salidas para los productos útiles, de una parte, y para los residuos, por otra parte.
- 20.

- Cuando se establece el equilibrio la composición de los reactivos reciclados permanece invariable y las cantidades de compuestos eliminados del circuito corresponden en cualquier instante estequiométricamente a las que son introducidas en forma de materia prima.
- 25.

- En la patente precedente, FR 1 558 347 del 25 de octubre de 1967, de la solicitante, ya se había descrito un procedimiento de este tipo aplicable a los esquistos hulleros.
- 30.



5. Como estos minerales contienen una proporción notable de compuestos orgánicos combustibles y de carbono se comenzaba por una tostación oxidante del mineral lo que no necesitaba aporte exterior de combustible y permitía, a la vez, eliminar los productos orgánicos y oxidar al estado férrico todo el hierro contenido en el mineral.
10. Tras ataque sulfúrico el hierro transformado en sulfato férrico formaba con el sulfato de potasio una sal doble, poco soluble en ácido sulfúrico, lo que permitía eliminar de la fase líquida la mayor parte del potasio aportada por el mineral.
15. En general este procedimiento no es aplicable directamente a las arcillas y esquistos que no contienen materias orgánicas, porque la oxidación del hierro por tostación oxidante necesitaría un gasto de combustible que no es económicamente posible, en la mayor parte de los casos.
20. Ahora bien, en general, en estos minerales, el hierro se encuentra completamente o casi completamente en estado ferroso. Tras ataque sulfúrico el hierro se encuentra por tanto en una gran proporción en estado ferroso. Como esta sal es poco soluble (12 g/l aproximadamente en la solución de ataque) sería bastante fácil separar el hierro del aluminio, pero el potasio cuyo mineral contiene, en general de 3 a 5 %, se haría entonces mucho más difícil de separar del aluminio.
25. El procedimiento de la presente invención se caracteriza porque el sulfato ferroso producido por ataque del mineral crudo es parcialmente oxidado por inyección de cloro en la solución sulfúrica concentrada antes de su reciclo al ataque del mineral, estando calculada la cantidad de cloro
30. de forma que la cantidad de iones férricos, tras oxidación,



sea sensiblemente igual a la cantidad de iones potasio con el fin de asegurar la precipitación de la sal doble K_2SO_4 , $Fe_2(SO_4)_3$ que se separa por filtración antes del reciclo del ácido.

5. La reacción $2FeSO_4 + Cl_2 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2HCl$ da ácido clorhídrico como sub-producto. La cantidad de ácido clorhídrico formado depende esencialmente del contenido del mineral en hierro férrico y en potasio. En general, la cantidad de ácido clorhídrico así producido corresponde sensiblemente a las pérdidas de HCl debidas a la eliminación en forma de NaCl del sodio contenido en el mineral. En ciertos casos sin embargo puede haber producción de un exceso de ácido clorhídrico. Este se somete entonces a un tratamiento de oxidación con aire, según un procedimiento en sí conocido, para regenerar el cloro que se recicla.

10. La cantidad de cloro a utilizar está calculada de manera que la cantidad de hierro férrico, teniendo en cuenta la que se encuentra inicialmente en el mineral, asegure la formación del complejo $Fe_2(SO_4)_3, K_2SO_4$ con la totalidad del potasio contenido en el mineral. Como la solubilidad de esta sal compleja no es despreciable, no se producen más que precipitaciones parciales. Cantidades notables de hierro y de potasio permanecen en solución en los licores que son continuamente reciclados.

15. El ciclo de las reacciones se ha establecido de forma que las concentraciones en sales de hierro y de potasio y de sodio sean suficientemente elevadas para que la eliminación de estos metales por precipitación sea fácil y que estas concentraciones permanezcan sin embargo bastante bajas para que la precipitación del cloruro de aluminio no arrastre más



que cantidades mínimas de impurezas, fáciles de eliminar completamente por lavado.

5. El punto del circuito en el que debe inyectarse el cloro para obtener los mejores resultados se ha determinado por investigaciones experimentales.

La inyección en la cubeta de ataque no es posible porque el líquido se encuentra allí en ebullición y porque, en estas condiciones, la velocidad de disolución del cloro y la velocidad de oxidación del hierro son insuficientes.

10. La inyección en la solución concentrada obtenida tras lavado de los lodos residuales de ataque no conviene porque esta fase contiene demasiado poco potasio.

15. Los mejores resultados se obtienen introduciendo el cloro en la solución sulfúrica concentrada inmediatamente antes de reciclarla a la cubeta de ataque. Esta solución se refrigera en las proximidades de 115-120°C en el momento de la inyección de cloro. Las cantidades de hierro y de potasio que allí se encuentran son suficientes para asegurar la precipitación del sulfato doble. El ácido clorhídrico formado durante la reacción permanece parcialmente en solución, pero a continuación se calienta el líquido hasta la temperatura de ebullición y la mayor parte del ácido clorhídrico se desprende en forma gaseosa. Se envía al circuito general de ácido clorhídrico gaseoso.

25. En el ejemplo siguiente se describe el conjunto de las operaciones efectuadas sobre un mineral del tipo esquisto.

30. Una parte del circuito de las soluciones es semejante a la de la precedente patente de la solicitante que se ha citado anteriormente. La originalidad del procedimiento de



la presente invención con relación a ésta se refiere al empleo del mineral crudo y la oxidación de una cantidad calculada del hierro ferroso en hierro férrico por oxidación con cloro.

5. Para facilitar la comprensión este ejemplo está presentado como si las operaciones tuviesen lugar una detrás de la otra pero se trata, de hecho, de un procedimiento rigurosamente continuo. Las cifras dadas corresponden al estado de equilibrio que no se obtienen más que tras un periodo de arranque en el transcurso del cual los licores en circulación se enriquecen progresivamente.

10. Estas cifras están siempre referidas a la misma combinación del elemento concerniente. Por ejemplo, el aluminio que, según los puntos del circuito, se encuentra en forma de silicato, de sulfato, de cloruro o de óxido, está siempre calculado en forma de Al_2O_3 , el titanio como TiO_2 , el sodio como Na_2O , el potasio como K_2O , el cloro como HCl .

15. El ejemplo está calculado sobre la cantidad de mineral que da 1 tonelada de alúmina pura.

20. Se utiliza como materia prima 4.420 kg de esquisto molido y secado al aire, que tiene la composición siguiente:

<u>Compuestos</u>	<u>Proporción ponderal</u>	<u>Masa total</u>	<u>Soluble</u>
Al_2O_3	26,11 %	1154 kg	1039 kg
Fe_2O_3	8,23	364	345
TiO_2	1,04	46	9
25. Na_2O	1,11	49	41
K_2O	2,94	130	106
SiO_2	50,90	2250	-
Diversos	4,42	196	-
30. Pérdida al fuego	5,25	232	-



En este mineral todo el hierro soluble se encuentra en estado ferroso. La pérdida al fuego corresponde sobre todo a la presencia de humedad residual y de gas carbónico combinado en forma de carbonatos.

5. El mineral se somete a la acción de 18,471 m³ de una solución caliente y concentrada de ácido sulfúrico de reciclo (AD) que contiene:

<u>Compuestos</u>	<u>Concentración</u>	<u>Masa</u>
Al ₂ O ₃	6,23 g/l	115 kg
10. Fe ₂ O ₃	3,52	65
TiO ₂	0,16	3
Na ₂ O	19,71	364
K ₂ O	15,70	290
SO ₃	753,61	13.920

15. a la cual se añaden 747 litros de ácido sulfúrico que corresponden a 993 kg de SO₃ para compensar las pérdidas de ácido en los residuos y las salidas de ácido en forma de sulfato de hierro y sulfato de potasio.

20. El ataque dura aproximadamente 4 horas a 135-140°C, bajo agitación, a continuación se separan por filtración 15.204 litros de fase líquida (AA) de una fase sólida impregnada de líquido. Esta última constituye los "lodos" que se envía a una serie de tres lavadores a contra-corriente. El lavador 3 está alimentado con agua pura y de él salen residuos estériles: sílice - mineral no atacado - sulfatos insolubles.
- 25.

Estos residuos pesan 2.638 kg y contienen:

<u>Compuestos</u>	<u>Proporción</u>	<u>Masa</u>
Al ₂ O ₃	4,36 %	115 kg
30. Fe ₂ O ₃	0,72	19



	<u>Compuestos</u>	<u>Proporción</u>	<u>Masa</u>
	TiO ₂	1,40	37
	Na ₂ O	0,30	8
	K ₂ O	0,91	24
5.	SiO ₂	85,29	2.250
	SO ₃	0,49	13

La solución acuosa diluida que sale del lavador 3, entra en el lavador 2 que es alimentado por otra parte, por los lodos que salen del lavador 1.

10. El licor A₂ procedente del lavador 2 está cargado de sales solubles en agua pero poco solubles en el licor de ataque: en particular, el sulfato ferroso y la sal mixta Fe₂(SO₄)₃, K₂SO₄. Se envía este licor A₂ a una cubeta de concentración donde se evapora el agua hasta que la temperatura del líquido alcance 120-125°C. La temperatura se mantiene a este valor durante 4 a 5 horas. En el transcurso de esta operación precipitante de los sulfatos que se filtran y que se lavan con la cantidad de ácido sulfúrico, con 550 g/l de SO₄H₂, que corresponden a 52 kg de SO₃; el líquido de lavado
15. se recicla a la cubeta de concentración. El filtrado E₂, separado de los cristales sirve para el lavado 1. Los cristales (denominados residuo S) están formados por diversos sulfatos.
20. Están compuestos por:

	<u>Compuestos</u>	<u>Proporción</u>	<u>Masa</u>
25.	Al ₂ O ₃	1,80 %	19 kg
	Fe ₂ O ₃	19,38	207
	TiO ₂	0,56	6
	K ₂ O	3,37	36
	SO ₃	50,20	536

30. El hierro se encuentra en estado de mezcla de sulfatos ferroso



y férrico.

Estos sulfatos serán tratados al mismo tiempo que los del residuo R producido en otro punto del circuito.

El filtrado E₂, que es enviado a la entrada del lavador 1, tiene un volumen de 4,271 m³ y contiene:

5.

<u>Compuestos</u>	<u>Concentración</u>	<u>Masa</u>
Al ₂ O ₃	35,12 g/l	150 kg
Fe ₂ O ₃	23,98	102
TiO ₂	0,23	1
Na ₂ O	10,54	45
K ₂ O	32,08	137
SO ₃ total	587,92	2511
del cual SO ₃ no salificado	524,94	2242

10.

En el primer lavado no hay prácticamente dilución

15.

del líquido de impregnación sino simplemente desplazamiento de este líquido de impregnación que permite reciclar al circuito el sulfato de aluminio soluble y dejar en el residuo sólido las sales poco solubles. De forma que el volumen de líquido es prácticamente el mismo a la entrada y a la salida del lavador 1 pero está enriquecido en Al₂O₃, Na₂O y SO₃ y empobrecido en hierro y potasio.

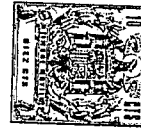
20.

El volumen de licor A₁ que sale del lavado 1 es de 4,271 m³ y tiene por composición:

<u>Compuestos</u>	<u>Concentración</u>	<u>Masa</u>
Al ₂ O ₃	52,21 g/l	223 kg
Fe ₂ O ₃	11,34	51
TiO ₂	0,23	1
Na ₂ O	18,26	18
K ₂ O	22,00	94
SO ₂ total	637,26	2978
SO ₃ ácido	628,19	2683

30.

408958 - 10 -



Este licor A₁ se mezcla entonces al filtrado que sale de la cubeta de ataque: AA. Esta mezcla representa 19,475 m³ y tiene por composición:

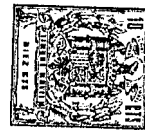
	<u>Compuestos</u>	<u>Concentración</u>	<u>Masa</u>
5.	Al ₂ O ₃	58,28 g/l	1135 kg
	Fe ₂ O ₃	10,42	203
	TiO ₂	0,31	6
	Na ₂ O	20,80	405
	K ₂ O	18,48	360
10.	SO ₃	740,23	14.416
	SO ₃ ácido	664,20	12.945

Esta solución es demasiado concentrada en ácido sulfúrico como para que puede hacerse precipitar allí cloruro de aluminio hidratado por adición de gas clorhídrico.

15. Es necesario diluirla con agua. Pero en lugar de servirse de agua pura, se utilizan agua de lavado y de cristalización que han servido para la purificación del cloruro de aluminio hidratado. Estas aguas de lavado que no contienen más que trazas de metales, un poco de ácido sulfúrico y mucho ácido

20. clorhídrico convienen perfectamente para la dilución de las soluciones sulfúricas de sulfato y tienen la ventaja de introducir una parte del ácido clorhídrico en forma de solución, cuya recuperación es menos costosa que la del ácido anhídrico. El volumen de las soluciones de lavado utilizadas para diluir la mezcla de licores AA y A₁ es de 8.969 m³, contiene 3.282 kg de HCl, 430 kg de SO₃ y trazas de sales metálicas.

25. Tras dilución se obtienen 29,084 m³ de solución que tiene por composición:



	<u>Compuestos</u>	<u>Concentración</u>	<u>Masa</u>
	Al ₂ O ₃	39,20 g/l	1140 kg
	Fe ₂ O ₃	7,12	207
	TiO ₂	0,21	6
5.	Na ₂ O	14,13	411
	K ₂ O	12,45	362
	SO ₃	510,45	14.846
	ClH	112,85	3.282

10. Para hacer precipitar el cloruro de aluminio hidratado se refrigera esta solución a 40°C al mismo tiempo que se hace disolver ácido clorhídrico anhidro hasta rechazo, lo que corresponde a 2.143 kg de HCl. Los cristales de cloruro de aluminio hidratado se filtran entonces. No contienen como impurezas más que ácido sulfúrico y metales contenidos
15. en el líquido de impregnación. El cloruro se purifica. Una serie de lavados a contra-corriente con una solución saturada de ácido clorhídrico y una recristalización en una solución diluida de ácido clorhídrico, donde la sal se disuelve en caliente y a continuación se reprecipita por refrigeración
20. y saturación con ácido clorhídrico. Se obtiene así cloruro de aluminio con un grado muy elevado de pureza que se disocia por calor en alúmina anhidra y ácido clorhídrico. Este último se recicla parcialmente en forma de solución acuosa, parcialmente en forma anhidra.
25. Las aguas madres P₁ separadas del cloruro de aluminio hidratado son esencialmente una mezcla de ácido sulfúrico y de ácido clorhídrico. Contienen en disolución un poco de alúmina y la totalidad de los restantes metales que se encuentran en la solución antes del tratamiento con ácido clor-
30. hídrico. Su volumen es de 25,368 m³ y contienen:

408958

- 12 -



<u>Compuestos</u>	<u>Concentración</u>	<u>Masa</u>
Al ₂ O ₃	5,64 g/l	143 kg
Fe ₂ O ₃	8,40	203
TiO ₂	0,24	6
5. Na ₂ O	15,95	405
K ₂ O	14,19	360
SO ₃	568,27	14.416
Cl	138,40	3.501

10. Esta solución cuya temperatura es de 40°C se refrigera a 35°C al mismo tiempo que se mantiene saturada en ácido clorhídrico por adición de 294 kg de gas HCl. Esto provoca la precipitación de una cierta cantidad de sodio y de un poco de alúmina en forma de cloruros que se separan por filtración.

15. Este residuo (N) pesa 199 kg (comprendiendo el 19,6 % de agua):

Al ₂ O ₃	11,06 %	22 kg
Na ₂ O	19,60	39
Cl	49,75	99

20. Este residuo se calcina, lo que permite recuperar 19 kg de ácido clorhídrico y 8 kg de alúmina. Finalmente se eliminan 159 kg de residuo que contiene 39 kg de Na₂O sobre los 41 de Na₂O soluble contenidos en el mineral y que contiene aún 14 kg de alúmina que no son económicamente recuperables.

25. Tras la separación del cloruro de sodio precipitado del licor P, se obtiene un filtrado P₁ de 25,667 m³ que contiene:

<u>Compuestos</u>	<u>Concentración</u>	<u>Masa</u>
Al ₂ O ₃	4,7 g/l	121 kg
30. Fe ₂ O ₃	7,91	203



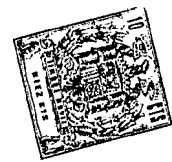
<u>Compuestos</u>	<u>Concentración</u>	<u>Masa</u>
TiO ₂	0,23	6
Na ₂ O	14,26	366
K ₂ O	14,02	360
SO ₃	561,66	14.416
Cl	144,00	3.696

5. Por calentamiento de esta solución esencialmente constituida de ácido sulfúrico libre y de ácido clorhídrico se hace desgasificar la mayor parte del ácido clorhídrico en forma de HCl anhidro. 3.437 kg de ácido clorhídrico son reciclados de este modo al circuito del gas clorhídrico. A continuación se concentra la solución hasta que su temperatura de ebullición alcance 140°C. En el transcurso de esta concentración se recuperan 259 kg de ácido clorhídrico en forma de solución muy diluido cuyo volúmen es de 5,979 m³. Esta solución se utiliza para disolver el cloruro de aluminio hidratado con el fin de purificarle por recristalización. Es por tanto en este estadio cuando el agua de dilución introducida para hacer posible la precipitación del cloruro de aluminio se elimina del circuito del ácido sulfúrico y se envía al circuito de purificación del cloruro de aluminio.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- La solución muy concentrada de ácido sulfúrico obtenida tras este tratamiento contiene sulfato ferroso, sulfato férrico y pótasico. Se la refrigera hacia 115-120°C y se oxida el sulfato ferroso en sulfato férrico por inyección de 82 kg de cloro en 15 minutos aproximadamente. A continuación se calienta a ebullición y el ácido clorhídrico producido en el transcurso de la oxidación es enviado al circuito de ácido clorhídrico. En el caso del presente ejemplo compensa la pérdida de ácido debida a la eliminación del cloruro sódico.



No hay por tanto lugar a regenerar cloro como puede ser necesario con minerales de composición diferente.

5. La oxidación al cloro de la solución concentrada provoca la cristalización de sulfatos metálicos que se separan por filtración. Esta fase sólida (residuo R) está constituida esencialmente por sulfatos de hierro y de potasio. Contiene 138 kg de Fe_2O_3 y 70 kg de K_2O , mezclados con pequeñas cantidades de otros metales 6 kg de alúmina, 3 kg de TiO_2 y 2 kg de Na_2O .
10. Se mezcla este residuo R al residuo S que se ha aislado a partir de las aguas de lavado de la fase sólida separada tras ataque. Se le calcina para disociar los sulfatos de hierro en óxidos y en mezcla de SO_3 y SO_2 que se trata en una pequeña unidad de contacto para regenerar el ácido sulfúrico.
15. Por lavado con agua se aíslan los óxidos del sulfato de potasio que se disuelve y que se purifica a continuación por cristalización.
20. En cuanto al filtrado, cuyo volumen es de 18.471 l, es el licor AD cuya composición se ha indicado al comienzo del presente ejemplo y que se recicla por completo hacia la cubeta de ataque del mineral.
25. El proceso así descrito ha proporcionado una tonelada de alúmina extremadamente pura, que no contiene ni hierro, ni metales alcalinos y que conviene perfectamente para la preparación de aluminio por vía electroquímica.
30. La recuperación del óxido de hierro y del potasio contenidos en el esquisto utilizado como materia prima aumenta considerablemente el interés económico de este procedimiento puesto que se producen, por tonelada de alúmina, 106 kg



de K_2O en forma de sulfato y 345 kg de óxido de hierro industrialmente utilizable.

En el plano adjunto significa:

5. 1, 2 y 3, lavado; 4, mineral; 5, ataque; 6, filtración; 7, primera cloruración; 8, filtración; 9, depuración Na; 10, filtración; 11, lavado; 12, desgasificación; 13, concentración depuración; 14, filtración; 15, clarificado; 16, concentración; 17, disolución; 18, filtración; 19, residuo S; 20, conversión SO_3 ; 21, aire; 22, oxidación Cl; 23, filtración; 24, segunda cloruración; 25, filtración; 26, calcinación; 27, residuo R; 28, condensación HCl; 29, lavado; 30, tratamiento de separación; 31, residuo Na; y 32, calcinación.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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
20. con el número 71.42250 de fecha 25 de noviembre de 1.971; acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: **PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO ACIDO CONTINUO DE ARCILLAS Y ESQUISITOS CRUDOS;**
25. caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para el tratamiento ácido continuo de arcillas y esquisitos crudos para aislar en forma industrialmente utilizable el aluminio, el hierro, el magnesio en forma de óxido y el potasio en forma de sal soluble, en el que se



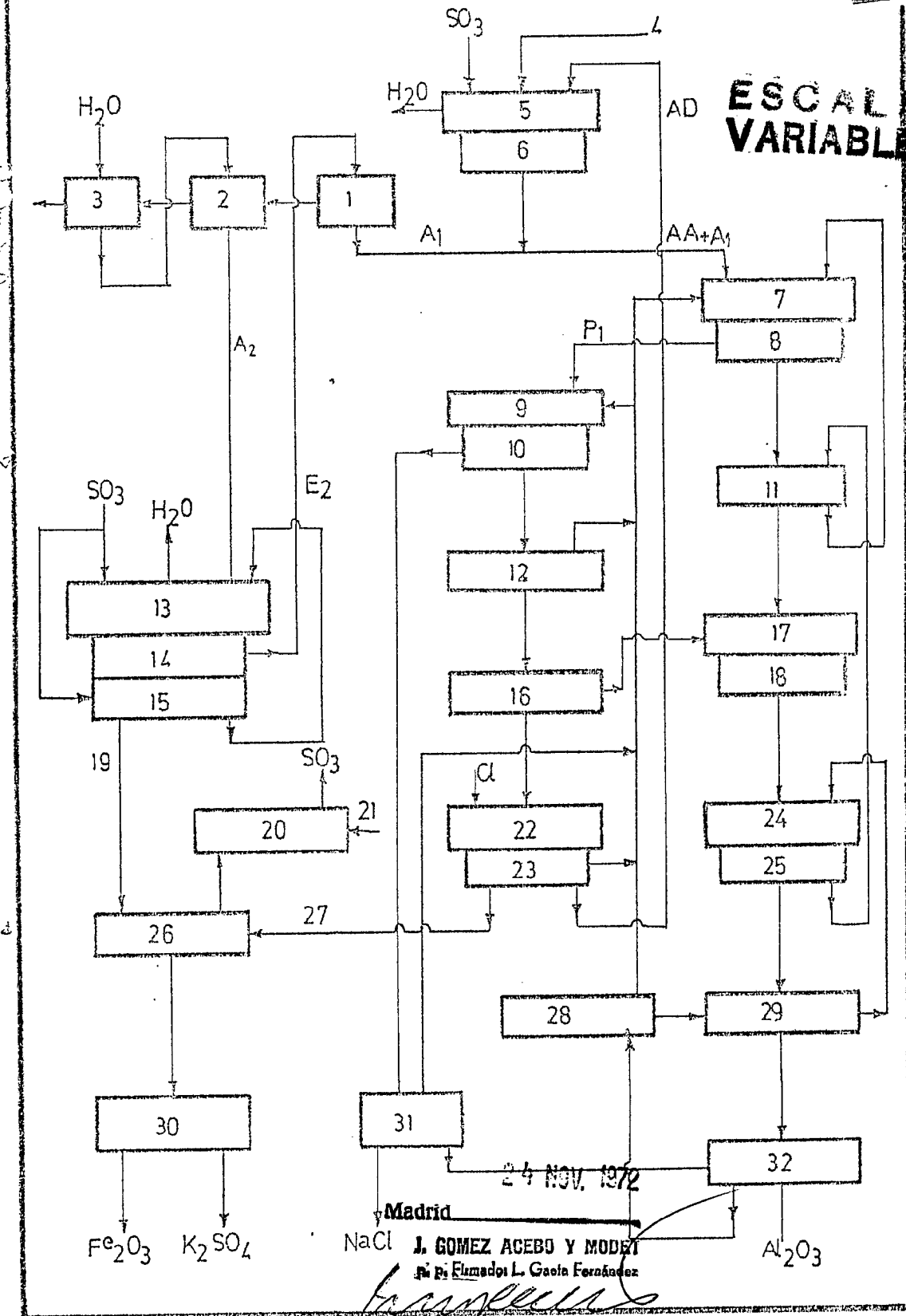
5. ataca el mineral por una solución concentrada y caliente de ácido sulfúrico constantemente reciclada, estando seguido este ataque de un tratamiento del filtrado por ácido clorhídrico y agua con el fin de precipitar cloruro de aluminio hidratado, refrigerándose el filtrado de esta operación y tratándose con gas clorhídrico con el fin de precipitar cloruro de sodio, tras lo cual el filtrado se concentra, lo que elimina el agua y el ácido clorhídrico que se recicla, y en el que el potasio es precipitado en forma de sal doble $K_2SO_4, Fe_2(SO_4)_3$ que se separa por filtración, caracterizado porque se inyecta en el filtrado sulfúrico concentrado una cantidad de cloro calculada de forma que tras oxidación del hierro ferroso la cantidad de iones férricos sea sensiblemente igual a la cantidad de iones potasio lo que asegura la precipitación de la citada sal doble.
- 10.
15. 2.- Procedimiento para el tratamiento ácido continuo de arcillas y esquisitos crudos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en el plano adjunto.
20. Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 NOV. 1972
ALUMINIUM PECHINEY.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmados L. García Fernández



ESCALA VARIABLE



24 NOV. 1972

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
Ingenieros L. Garcia Fernandez

[Handwritten signature]