

4 1 1 7 5 1

29 MAR 1973



P-53,384

Int. Cl. C 01 B : C 25 C // B 0 8

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por VEINTE años

a nombre de ALCAN RESEARCH AND DEVELOPMENT LIMITED

entidad canadiense

establecida en 1, Place Ville Marie, Montreal, Quebec,
Canadá

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE CANTIDADES
VALIOSAS DE FLUOR DE LOS GASES DE DESECHO DE UNA CUBA
DE REDUCCION ELECTROLITICA".

(Clase Internacional G22d, G01b)

411751



La presente invención se refiere a un método de recuperación de cantidades valiosas de flúor, fundamentalmen
te en forma de fluoruro de hidrógeno, de los gases de desecho
procedentes de las cubas electrolíticas para la producción de
5 aluminio.

Estos gases de desecho contienen cantidades de fluoruro de hidrógeno, que se forma de la reacción de los
fundentes de fluoruro en las cubas electrolíticas con vapor de
agua y también carbono muy finamente dividido desprendido de
10 los ánodos de carbono, hidrocarburos pesados en el caso de
aquellos ánodos que contienen aglutinantes de brea, y otros sólidos que incluyen impurezas metálicas finamente divididas tales
como hierro las cuales tienen su origen en las materias primas
suministradas a las cubas. Es necesario que el contenido de flug
15 ruro de hidrógeno de tales gases de desecho sea sustancialmente
reducido antes de que los gases sean expulsados a la atmósfera.

Es bien sabido que el fluoruro de hidrógeno pue
de ser separado de tales gases de desecho mediante una técnica
de "lavado en seco" en la cual el fluoruro de hidrógeno es sepa-
20 rado poniendo en contacto los gases de desecho con un reactivo
sólido, normalmente alúmina, que es separado de la corriente de
gas mediante un filtro de bolsa o precipitador electrostático.

La alúmina, que contiene cierta proporción de
fluoruro de aluminio resultante del proceso de lavado en seco,
25 puede entonces ser suministrada a una cuba de reducción, donde

411751



se emplea para resarcir las pérdidas de fluoruro así como para suministrar parte de la alúmina requerida para la operación de la cuba. Es, sin embargo, deseable que el contenido de carbono de la alúmina sea reducido a un bajo nivel antes de que el material sea cargado en una cuba de reducción y ese resultado puede ser conseguido mediante una operación de calentamiento, la cual sirve para oxidar cualquier hidrocarburo pesado y la mayor parte del carbono sólido recogido con la alúmina. Tal operación de calentamiento es en sí misma dificultosa ya que cierta proporción del fluoruro recogido se descompone para liberar fluoruro de hidrógeno y/o flúor y cierta proporción de la alúmina se pierde en forma de polvo fino. Es, por consiguiente, un objeto de la presente invención mitigar el problema que así se presenta.

Otro objeto de la invención es ejercer una medida de control sobre el incremento de los niveles de impureza metálica en el aluminio producido en cubas a las cuales es alimentada la alúmina que contiene una proporción de fluoruro de aluminio que resulta del proceso de lavado en seco.

La alúmina empleada en el proceso de lavado en seco arriba descrito es obtenida por el procedimiento de Bayer en la forma convencional y contiene partículas en una ancha distribución de márgenes de tamaños. Así, normalmente una muestra de la alúmina usada en el proceso puede tener un 10% en peso de partículas de un tamaño menor que 40 micras mientras que una

411751



proporción sustancial de estas partículas finas puede ser de 5 micras o menos. Se es, sin embargo, de la opinión de que el carbono y las partículas o gotitas de hidrocarburo, tales como vapores de brea, arrastrados en el gas de desecho están también predominantemente en la misma gama de partículas de pequeño tamaño.

De acuerdo con la presente invención, un proceso de recuperación de cantidades valiosas de flúor a partir del gas de desecho procedente de una cuba de reducción electro-
lítica para la producción de aluminio comprende el arrastre de
alúmina compuesta de una ancha gama de tamaños de partículas en una corriente de dicho gas de desecho, manteniendo las partículas de aluminio arrastradas en dicha corriente de gas durante un tiempo de contacto suficiente para que reaccione una proporción sustancial del contenido del fluoruro de hidrógeno de dicho gas de desecho con la alúmina, separando continuamente una proporción principal de dicha alúmina seleccionada para que esté por sobre un tamaño predeterminado desde dicha corriente de gas de desecho en una primera etapa de separación y recogiendo seguidamente la proporción pequeña remanente, constituida por finas partículas de alúmina, desde dicha corriente de gas de desecho en una segunda etapa de separación. El tamaño de las partículas gruesas, que son separadas primero de la corriente de gas de desecho, es seleccionado a un valor tal que asegure que la fracción recogida tenga un bajo contenido de carbono tal que

411751



le permita ser retornada directamente a una cuba de reducción electrolítica sin ningún tratamiento térmico intermedio. Así las partículas gruesas pueden ser separadas de la corriente de gas por medio de un separador de ciclón para polvos de manera
5 que tenga un contenido de alquitrán hidrocarbonado de un valor convenientemente bajo de menos de alrededor de 0,1% de alquitrán de petróleo soluble en benceno y preferiblemente por debajo de 0,05%. Proporcionando tiempo de contacto suficiente entre la alúmina y el gas de desecho, se consigue que una gran pro-
10 porción del fluoruro de hidrógeno habrá reaccionado con las partículas de alúmina separadas. La corriente de gas de desecho que sale del separador de ciclón lleva consigo un gran número de partículas muy finas de alúmina, las cuales forman únicamente una pequeña proporción en peso de la alúmina suministrada a la
15 corriente de gas de desecho. El resto de las partículas de alúmina errastradas y otras partículas sólidas y líquidas son separadas de la corriente de gas por medio de aparatos apropiados para la separación de partículas muy finas. Por ejemplo un filtro de bolsa o precipitador electrostático puede ser usado para
20 este fin.

Aunque el contenido de fluoruro de las partículas finas de alúmina recobradas en la segunda etapa de separación es superior en relación al peso de alúmina que en la primera etapa de precipitación, debido a que la mayor razón superficie a peso de las partículas finas las hace más reactivas al
25

411751



contenido de fluoruro de hidrógeno del gas de desecho, sin embargo, es perfectamente posible conseguir que el 90% del contenido de fluoruro de hidrógeno del gas de desecho sea recogido en la fracción gruesa de alúmina separada del gas de desecho en el separador de la primera etapa, mientras que al mismo tiempo la absorción de carbono y de alquitranes hidrocarbonados es en una escala suficientemente pequeña como para no ocasionar dificultad en suministrar el material de fracción gruesa directamente a una cuba de reducción electrolítica sin ningún tratamiento intermedio.

Se ha encontrado también que la fracción de alúmina fina atrapada por el filtro de bolsa contiene también una parte sustancial de cualquiera de las partículas muy finas de impurezas metálicas tales como hierro y silicio las cuales tienen su origen en las materias primas alimentadas a las cubas electrolíticas y que son arrastradas en los gases de desecho. En particular se ha encontrado que solamente alrededor del 50% de las partículas de hierro arrastradas en los gases de desecho es separado con la fracción de alúmina gruesa en el ciclón, y que el resto es atrapado con la relativamente pequeña cantidad de alúmina fina recogida por el filtro de bolsa. Bajo algunas circunstancias el retorno a las cubas de todas las partículas finas de hierro que son arrastradas en los gases de desecho podrían dar lugar a una concentración indeseablemente alta de hierro en el aluminio producido en las cubas. El descubrimiento de que una parte sustancial de estas finas partículas de hierro son

411751

29



concentradas en la recogida del filtro de bolsa, permite ejercer algún control sobre el aumento del nivel de impureza de hierro en el aluminio, por ejemplo retornando la alúmina recogida por el filtro de bolsa solamente a cubas seleccionadas, 5 o tratando esta parte de la alúmina para reducir su contenido en hierro u otra impureza hasta un nivel aceptable. Con relación a esto se ha encontrado que alrededor del 70% del contenido de hierro en la recogida del filtro de bolsa puede ser separado por extracción del 30% o así de las partículas más finas 10 de aluminio contenidas en ella. Esta fracción más fina puede ser desechada o tratada nuevamente para la separación del hierro.

La pequeña cantidad de partículas finas que contienen la mayor parte del carbono y alquitranes hidrocarbonados es sometida a un tratamiento de oxidación apropiado para 15 eliminar estos materiales y es mucho más conveniente tratar por calor esta relativamente pequeña cantidad de material que realizar un tratamiento similar a toda la cantidad de alúmina empleada en la operación de lavado en seco. Más aún, la cantidad total de flúor y fluoruros desprendida en la operación de tratamiento 20 térmico es mucho más pequeña, debido a que una cantidad mucho más pequeña de flúor está presente en el material sometido a tratamiento térmico que la que estaría si la cantidad total de alúmina empleada fuera sometida a tratamiento térmico.

25 En un ejemplo de un procedimiento de acuerdo

411751



con la invención se alimentó alúmina en polvo a un conducto de gas, a través del cual se hicieron pasar los gases de desecho de un grupo de cubas de reducción de aluminio.

5 Se inyectó al conducto de gas de desecho alú-
mina finamente dividida en cantidad sustancial sobre una base
continua de manera que fuese arrastrada en la corriente de gas
de desecho. En el presente ejemplo el gas de salida de un grupo
grande de cubas pasaba a razón de 849,487 litros por minuto a
una temperatura de alrededor de 110°C y con un contenido esti-
10 mado de fluoruro de hidrógeno, medido como flúor, de 711,12 kg
por día. Se introdujo alúmina en el conducto de gas de desecho
a razón de 110 toneladas por día siendo esta la cantidad total
de alúmina requerida para ser cargada al grupo de cubas de reduc-
ción en el mismo periodo.

15 Al final del conducto de gas el gas de dese-
cho descargó dentro de un separador de ciclón después que la alú-
mina había estado en contacto con el gas durante aproximadamen-
te tres segundos. Se notará, sin embargo, que para el fin preseñ-
te, el tiempo de contacto entre la alúmina y el gas debe ser re-
20 gulado para asegurar que el 90% o más del fluoruro de hidrógeno
contenido reaccione con la alúmina, de manera que el tiempo de
contacto dependerá de la temperatura del gas y reactividad de la
alúmina empleada.

23 Se encontró que alrededor del 97% de la alúmi-
na arrastrada fue recogida en el separador de ciclón. Se encon-

411751



tró que esta alúmina contenía solamente alrededor de 0,02% de alquitranes solubles en benceno, de manera que era apropiada para cargar en las cubas de reducción sin tratamiento posterior. Mediante análisis se encontró que alrededor del 90% del contenido de fluoruro de hidrógeno del gas de desecho fue absorbido en esta alúmina de fracción gruesa y fue cargada directamente a las cubas con la alúmina recuperada en el separador de ciclón. La corriente de gas que salía del separador de ciclón fue entonces llevada a un sistema de filtro de bolsa en el cual sustancialmente todos los restantes sólidos y líquidos arrastrados fueron recogidos en un filtro de bolsa. Los sólidos finos recogidos así eran sustancialmente todos de un tamaño menor de alrededor de 40 micras y por cierto una proporción sustancial pero secundaria estaba por debajo de 5 micras.

Mediante análisis este material, que forma solamente alrededor del 3% de la alúmina introducida en el conducto de gas de desecho se encontró que contenía alrededor del 15% de todo el fluoruro descargado de las cubas de reducción en los gases de desecho. Aproximadamente 3 toneladas por día de alúmina fue recogida en el separador de filtro de bolsa de la segunda etapa y tenía un contenido total de flúor de alrededor de 136,08 kg por día. El contenido de alquitrán soluble en benceno se encontró que era de alrededor de 0,8 - 1,6% del peso de la alúmina. Este material fue continuamente conducido desde el separador de bolsa a una cámara de calefacción donde fue sometido a una tempe

411751



ratura de alrededor de 500 a 600° C. El gas de escape de la fase de calentamiento fue conducido de nuevo a la corriente de gas de desecho entre el separador ciclón y el filtro de bolsa, de manera que se recoge su contenido sólido y se permite a cualquier compuesto valioso de flúor que reaccione con la alúmina. En una disposición alternativa el gas de escape de la fase de calentamiento puede ser alimentado a un lavador húmedo convencional donde todo fluoruro de hidrógeno y cualquier sólido arrastrado, son separados. Este gas puede también ser devuelto a la entrada del sistema de manera que sea retirado junto con los gases de desecho extraídos de la cuba electrolítica. La salida de gas del filtro de bolsa se pasó a una chimenea. La corriente de gas consistente principalmente de aire, anhídrido carbónico, y anhídrido sulfuroso se encontró que contenía no más de 15 partes por millón de fluoruro de hidrógeno.

Al hacer funcionar este proceso de lavado en seco se comprenderá que el material alimentado de alúmina no debe contener una cantidad excesiva de partículas finas ya que esto haría dificultoso obtener, por separación en un separador de ciclón o equipo semejante, una proporción grande de partículas gruesas, que contengan una proporción principal del fluoruro de hidrógeno desprendido, pero sustancialmente libres de alquitrán o brea, dejando una proporción menor (en peso) de partículas finas, que contienen una proporción sustancial de brea, para ser recuperadas en una segunda etapa de separación. En general puede decirse que

29 MAR 1973

411751

la alúmina empleada en el procedimiento de la presente invención debe tener un tamaño promedio de partícula en el intervalo de 50 a 100 micras y que no más de alrededor del 10% en peso debe ser más fino que aproximadamente 40 micras. Estas cifras no son críticas pero se prefieren para una operación más satisfactoria.

En la operación típica descrita más arriba la alúmina fina recogida en el separador de la segunda etapa, al calentarse, experimentó una reducción de su contenido en brea bajando a un nivel de alrededor de 0,01%. Al mismo tiempo su contenido inicial de flúor que es regularmente del 5 al 8%, se redujo a alrededor de 0,5%. La mayor parte de éste fue sin embargo absorbido por el material fino recogido en el separador de bolsa.

Con el fin de mejorar la eficiencia de la operación de lavado, esto es, reducir todavía más el contenido de flúor de los gases de desecho descargados a la chimenea, una pequeña proporción de alúmina de nueva aportación puede ser inyectada a la corriente de gas entre el separador de ciclón y el filtro de bolsa u otro separador de segunda etapa.

El dibujo que se acompaña muestra en forma de diagrama la descripción de un sistema para llevar a cabo el procedimiento de la presente invención.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 18 de Febrero de 1972, bajo el nº 7745/72 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto

411751



sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para la recuperación de cantidades valiosas de flúor a partir de los gases de desecho de una cuba de reducción electrolítica para la producción de aluminio que comprende arrastrar alúmina compuesta de una amplia gama de tamaños de partícula en una corriente de dicho gas de desecho, manteniendo las partículas de alúmina arrastradas en dicha corriente de gas durante un tiempo de contacto suficiente para hacer reaccionar una proporción sustancial del fluoruro de hidrógeno de dicho gas de desecho con la alúmina, separando continuamente una proporción principal de dicha alúmina seleccionada para que esté por encima de un tamaño predeterminado desde dicha corriente de gas de desecho en una primera etapa de separación y seguidamente recoger la pequeña proporción remanente, constituida por partículas finas de alúmina, desde dicha corriente de gas de desecho en una segunda etapa de separación, teniendo las partículas de alúmi

15

20

25

21.3.73

- 12.-

ME

411751



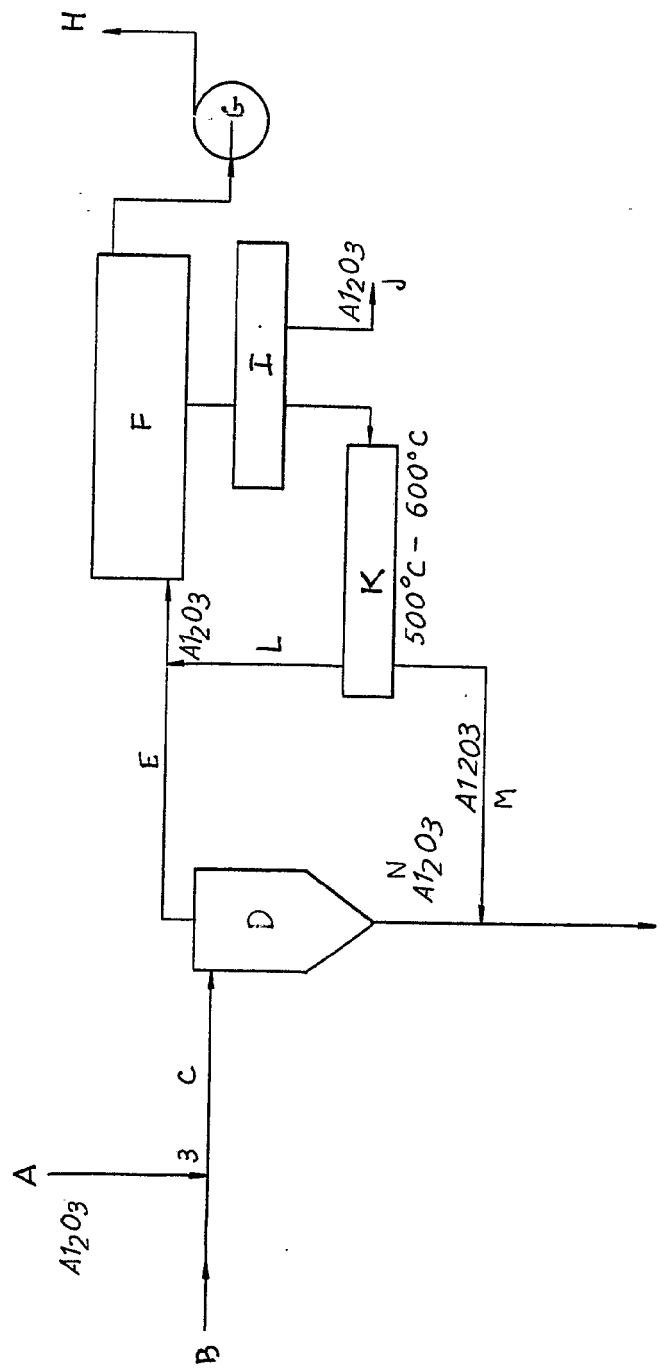
LEYENDA DE LOS DIBUJOS

- A.- Alimentación de Al_2O_3 .
- B.- Gas efluente de las cubas;
- C.- Contacto de 3 segundos.
- D.- Separador de tipo ciclón.
- E.- Gas + Al_2O_3 fina.
- F.- Bolsa colectora de polvos.
- G.- Ventilador
- H.- Gas
- I.- Separador de finos.
- J.- Al_2O_3 más fina.
- K.- Calentador
- L.- Gas
- M.- Al_2O_3 fina.
- N.- Al_2O_3 gruesa.



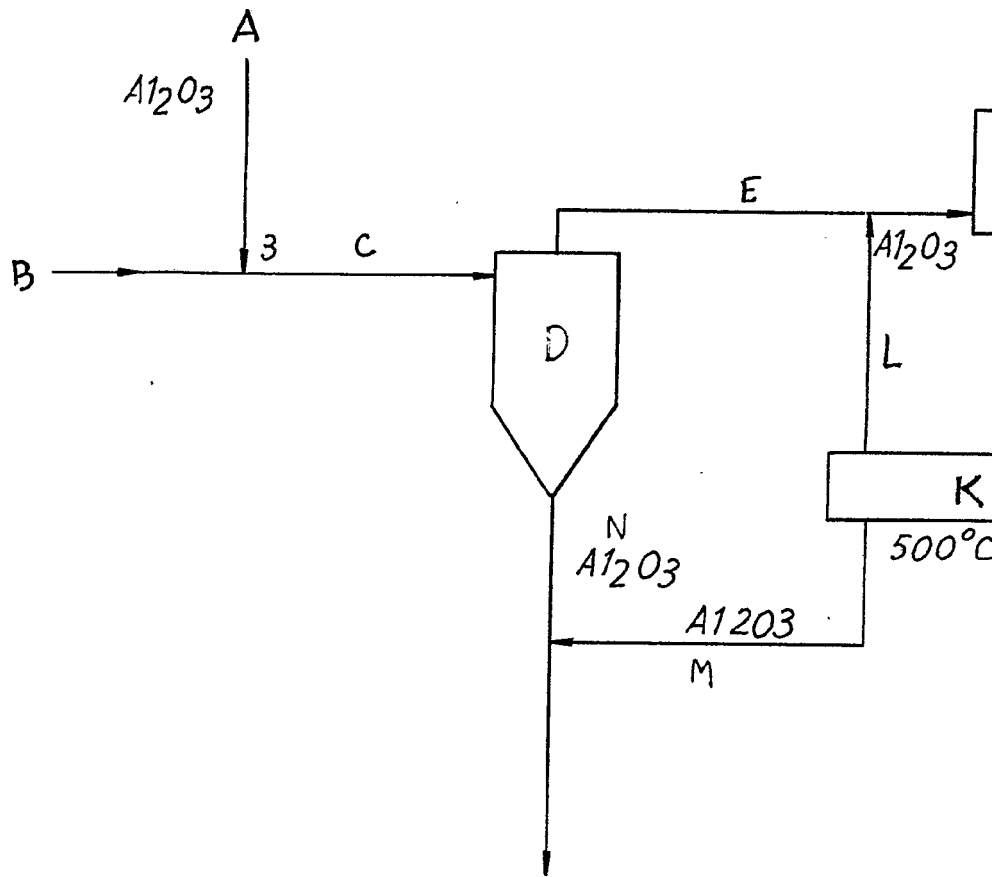
411751

411751



Alberto de Nino
Per Sede

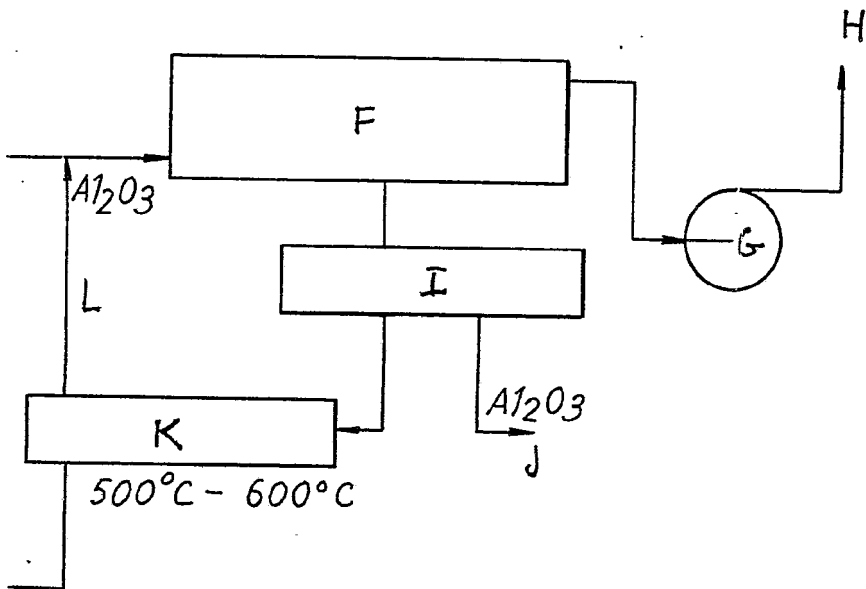
411751



163384

411751

29



Alberto de Siqueira
Fey Leda