

U.S. Serial nº 478.812
P.D. 5600-442Sp
EX-US-II

CONCEDIDA

- 8 SET. 1976

nº 437.938

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

ALLIED CHEMICAL CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en
P.O. Box 1057R, Morristown, New Jersey
07960, U.S.A., relativa a:

**"PROCEDIMIENTO PARA EXTRAER ALUMINATO DE
SUELTO DE UN LIQUIDO DE LIXIVIACION DE
CROMATO ALCALINO"**

Inventores: Douglas Gene Frick, Thomas Richard
Morgan y Terry Lyle Streeter

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº
478.812 de fecha 12 junio 1974.

**POOR
QUALITY**

Int. Cl.: C22B

MEMORIA DESCRIPTIVA

Antecedentes de la presente invención

5. La cromita contiene una cantidad apreciable de alu-
 minio en forma químicamente ligada, normalmente en una canti-
 dad equivalente a de un 5 a un 30% en peso de Al_2O_3 . Cuando
 se tuesta la cromita a elevadas temperaturas con hidróxido o
 10. carbonato de sodio alcalino, se forma un aluminato soluble
 que se disuelve en el líquido de lixiviación durante la eta-
 pa siguiente de lixiviación. Por lo tanto, si se utilizó so-
 15. da de soda en la operación de tostación, cantidades apre-
 ciables de aluminato sódico soluble contaminarán el líquido
 de lixiviación. La formación del aluminato soluble será de-
 secha normalmente sólo en el caso de que se tenga que recupe-
 rar alúmina como subproducto. - - - - -

15. Es posible realizar la operación de tostación de
 modo que la mayor parte del óxido de aluminio procedente de
 la cromita quede solubilizada como aluminato que entonces de-
 berá eliminarse del líquido de lixiviación de cromato. Puede
 20. realizarse haciéndolo precipitar en forma de hidratos de alú-
 mina por el recurso simple de acidular el líquido de lixivie-
 ción altamente alcalino. Los hidratos de alúmina existen en
 varias formas tales como el alfa-monohidrato ($alfa-Al_2O_3 \cdot H_2O$)

- denominando bohemita, el beta-monohidrato($\text{beta-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) de
nombrado diasporo, el alfa-trihidrato($\text{alfa-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) deno-
minado gibbsite y el beta-trihidrato($\text{beta-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) deno-
minado bayerita. El mayor problema con la eliminación del
5. aluminato soluble del líquido de lixiviación de cromato por
acidulación del líquido es que el precipitado principal es
el monohidrato, que se obtiene en forma de un precipitado
altamente voluminoso y lamoso que es muy difícil de filtrar
y que tiende a arrastrar cantidades significativas del croma-
to, reduciendo de esta forma el rendimiento en cromato y la
10. calidad de la alúmina obtenida como subproducto. Los trihi-
dratos (gibbsite y bayerita) son los precipitados preferidos
dado que son de filtración relativamente fácil y contienen
menos cromato absorbido. Desgraciadamente, no obstante, los
15. trihidratos son los precipitados de formación más difícil en
un líquido de lixiviación de cromato altamente alcalino. -

- La presente invención proporciona un procedimiento
mediante el cual se puede eliminar el aluminato disuelto en
un líquido de lixiviación de cromato alcalino con precipita-
20. ción predominantemente en la forma de un trihidrato de alú-
mina fácilmente filtrable. - - - - -

Resumen de la presente invención

- De acuerdo con la presente invención, se ha descu-
bierto que cuando se precipita el aluminato disuelto de un
25. líquido de lixiviación de cromato alcalino por acidulación
a una elevada temperatura de al menos unos 90°C, en una se-

rie de recipientes por adición de un agente acidulante de modo que el nivel de pH del líquido se reduce gradualmente a medida que el líquido atraviesa estos recipientes, entonces el hidrato de albúmina precipitado comprende predominantemente el trihidrato de albúmina en forma fácilmente filtrable. Por consiguiente, la presente invención comprende una mejora en el procedimiento para extraer el aluminato disuelto de un líquido de lixiviación de cremato alcalino por acidulación del líquido de lixiviación para precipitar el hidrato de albúmina caracterizada porque el procedimiento comprende, en combinación las etapas de: (a) hacer pasar el líquido de lixiviación secuencialmente a través de una serie de al menos dos recipientes con agitación; (b) mantener el líquido a una temperatura de al menos unos 90°C; y (c) añadir un agente acidulante a dichos recipientes en una cantidad suficiente para establecer niveles de pH gradualmente decrecientes en el líquido de recipiente en recipiente en la dirección de circulación del líquido de modo que se mantenga el pH del recipiente que el líquido atraviesa en primer lugar dentro de la gama de 10 a 13,5 y se mantenga el pH del recipiente que el líquido atraviesa en último lugar dentro de la gama de 6 a 9,5, de modo que el hidrato de albúmina precipitado comprende predominantemente el trihidrato de albúmina.

Descripción detallada de la invención y de las realizaciones preferidas

La precipitación de hidratos de albúmina de una solución sólida de cremato alcalino por acidulación, ilustra-

da por ejemplo por acidulaci3n con una soluci3n de dicromato s3dico, implica las dos reacciones siguientes: - - - - -



5. En una fuerte soluci3n de cromato, la velocidad de hidr3ti-
sis del aluminato s3dico seg3n la Reacci3n I arriba es muy
baja. La neutralizaci3n de hidr3xido s3dico con dicromato seg3n
la Reacci3n II arriba procede casi instant3neamente. Si
la velocidad de acidulaci3n es demasiado r3pida, se forma un
10. precipitado de 3lmina gelatinosa. - - - - -

Ahora se han descubierto condiciones de proceso
en las cuales pueda evitarse f3cilmente la formaci3n de di-
cho precipitado gelatinoso. En este proceso se acidula el
l3quido de lixiviaci3n de cromato en una serie de recipientes
15. con agitaci3n (reactores de mezcla por etapas). Se re-
quiere un m3nimo de dos recipientes. No hay l3mite al n3me-
ro m3ximo de recipientes utilizado salvo las exigencias
pr3cticas. Se utiliza una buena agitaci3n para obtener una
buena dispersi3n del agente acidulante en el l3quido de li-
xiviaci3n del cromato a fin de evitar una concentraci3n exog-
20. siva localizada de agente acidulante. Se alimenta el agente
acidulante a cada uno de los recipientes de modo tal que se
mantenga el pH del recipiente que el l3quido atraviesa en
primer lugar dentro de la gama de 10 a 13,5, preferentemen-
te de 12 a 13, y que se mantenga el pH del recipiente que
25. atraviesa el l3quido en 3ltimo lugar dentro de la gama de 6

5. a 9,5, preferentemente de 9 a 9,5. Se mantiene el pH de los recipientes intermedios, si los hay, en niveles decrecientes por incrementos en la dirección de circulación del líquido a un pH entre el que se mantenga en el primer recipiente y el que se mantenga en el último recipiente. - - - - -

10. El agente acidulante preferido es una solución de dicromato. Pueden usarse generalmente los ácidos inorgánicos si bien no se prefieren ordinariamente porque tienden a contaminar el cromato producido. Ejemplos de agentes acidulantes apropiados incluyen el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido clorhídrico y similares. - - - - -

15. Suele obtenerse la solución de dicromato de una etapa posterior del proceso. Concentraciones apropiadas de dicromato sódico en dicha solución van de un 5% a un 40%, preferentemente de un 5% a un 20% en peso, expresada en $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En general, cualquier solución de dicromato es apropiada para su uso en el presente proceso siempre que sea más ácida que el líquido de lixiviación del cromato. Si bien pueden utilizarse soluciones más fuertes que las arriba indicadas, con inclusión de soluciones saturadas, se ha encontrado que pueden mantenerse con mayor facilidad las deseadas velocidades lentas de acidulación si se utilizan soluciones de dicromato más débiles que contienen el dicromato en una cantidad que va desde aproximadamente un 5% a un 20% en peso. - - - - -

25. El tiempo de permanencia global medio en la serie

de recipientes será ordinariamente de unas 4 a unas 12 horas, preferentemente de unas 6 a unas 10 horas, muy preferentemente de unas 7 a unas 9 horas. Por lo general, se prefieren los tiempos de permanencia más largos cuando se utilizan las soluciones más fuertes de agente acidulante. --

5. La temperatura del líquido de lixiviación en el proceso de precipitación debe ser de al menos unos 90°C, preferentemente de al menos unos 100°C. En su versión más preferida, se realiza el proceso a la temperatura del punto de ebullición del líquido a presión atmosférica. También pueden utilizarse temperaturas superiores si se realiza la reacción a presión superatmosférica en reactores cerrados.

10. En el proceso, el aluminato se precipita en una forma fácilmente filtrable, predominantemente en forma del trihidrato (gibbaita y bayerita), lo que significa que al menos un 50% del aluminio se halla presente en la forma de trihidrato. Puede lograrse fácilmente la separación del precipitado del líquido de lixiviación acidulado por un proceso corriente como sedimentación, filtración y centrifugación. Puede extraerse el precipitado de trihidrato de albúmina del líquido después de que el líquido atraviesa el último recipiente de la serie o, facultativamente, cuando se transfiera el líquido de un recipiente a otro. -- -- -- -- --

20. Es ventajoso mantener una muestra de trihidrato de albúmina en los recipientes. Por lo tanto, se prefiere añadir al trihidrato de albúmina en una cantidad del 1 al 10%

en peso, preferentemente de un 3 a un 7% en peso del líquido como siembra. - - - - -

5.

El experimento A y el ejemplo dados a continuación ilustran la fuerte influencia del uso de etapas sobre el tipo de precipitado formado en un proceso continuo de acidulación del líquido de lixiviación de cromo para precipitar el hidrato de alúmina. En el experimento A, se realiza la precipitación en una operación continua en un sólo recipiente. En el ejemplo, se realiza la precipitación en una operación continua en una serie de dos recipientes. Con el uso de una serie de recipientes, se aumenta la velocidad de filtraje diez veces. - - - - -

10.

15.

20.

25.

Experimento A

Se carga inicialmente un reactor con agitador de 500 ml con 300 ml de líquido de lixiviación de cromo de pH = 11.4 y que contiene un 20% en peso de Na_2CrO_4 y un 2.39% en peso de Al_2O_3 en la forma de aluminato sódico soluble, junto con 3 gramos de gibbetta como siembra. Entonces se comienza la adición de dicho líquido de lixiviación a una velocidad de 1 ml por minuto. Se alimenta continuamente una solución de dicromato que contiene un 7% en peso de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y un 18% en peso de Na_2CrO_4 al recipiente a la velocidad requerida para mantener el pH del líquido dentro del recipiente a 9.5. Se mantiene el líquido en el recipiente a la temperatura de ebullición de 102°C en todo momento. Se retira la lechada continuamente del recipiente por

5. ra mantener un volumen constante de líquido de 300 ml. Se realiza el experimento en una operación continua durante un período de 5,75 horas. La lechada compuesta retirada del reactor tiene un régimen de filtración de 21 galones/hora/pie² (aprox. 864 l/hora/m²) de superficie filtrante en condiciones standard de prueba a 25°C. El filtrado contiene un 0,006% de aluminato disuelto, expresado como Al₂O₃. Se identifica la alúmina con un 80% heaxita, un 10% gibbaita y un 10% bohemita. - - - - -

10. El ejemplo siguiente expone la mejor manera prevista en la actualidad para la realización de la presente invención. - - - - -

Ejemplo

15. Se acidula un líquido de lixiviación de cromato con un pH de 13,4 que contiene un 20% en peso de Na₂CrO₄ y 2,4% en peso de Al₂O₃ en la forma de aluminato sódico soluble en una serie de dos recipientes de 500 ml cada uno con agitación. Se alimenta el líquido de lixiviación al primer recipiente continuamente a una velocidad constante de 1 ml
20. minuto. Se mantiene un volumen constante de 300 ml en este recipiente haciendo rebosar el líquido excesivo al segundo recipiente donde también se mantiene un nivel constante de líquido de 300 ml, retirando continuamente el exceso. Se
25. mantiene la temperatura del líquido en cada recipiente al punto de ebullición de la solución (103°C) y se alimenta continuamente un líquido acidulante que contiene un 7% en

5. peso de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y un 18% en peso de Na_2CrO_4 a cada uno de los recipientes para mantener un pH constante de 12,5 en el primer recipiente y un pH constante de 9,5 en el segundo recipiente. Se continua la alimentación del líquido durante un periodo total de 5 horas. Se alimenta el segundo recipiente toda la lechada retirada continuamente del primer recipiente. Se filtra la lechada retirada del segundo recipiente a una velocidad de 212 galones/hora/pla² (aprox. 8600 l/h/m²) de superficie filtrante bajo condiciones estándar de prueba a 26°C. Se identifica el precipitado de alúmina por difracción de rayos X como un 50% de gibbsita y un 50% de bayerita. - - - - -

10.

15. Dado que pueden realizarse distintos cambios y modificaciones en la invención sin separarse del espíritu y características esenciales de la misma, la intención es que toda la materia contenida en la descripción antecedente sea interpretada como ilustrativa únicamente, quedando limitada la invención únicamente por el alcance de las reivindicaciones anexas. - - - - -

20. N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

REIVINDICACIONES

25. 1.- Procedimiento para extraer aluminato disuelto en un líquido de lixiviación de cromato alcalino, por ácido

- lación del líquido de lixiviación para precipitar el hidrato de albúmina, caracterizado por las etapas del (a) hacer pasar el líquido de lixiviación secuencialmente a través de una serie de al menos dos recipientes con agitación; (b)
5. mantener el líquido a una temperatura de al menos unos 90°C; y (c) añadir agente acidulante a dichos recipientes en una cantidad suficiente para establecer niveles de pH gradualmente decrecientes en el líquido de recipiente en recipiente en la dirección de circulación del líquido de modo que
10. se mantenga el pH del recipiente que el líquido atraviesa en primer lugar dentro de la gama de 10 a 13,5 y se mantenga el pH del recipiente que el líquido atraviesa en último lugar dentro de la gama de 6 a 9,5 de modo que el hidrato de aluminio precipitado comprende predominantemente el trihidrato de albúmina. - - - - -
- 15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mantiene el líquido a una temperatura de al menos unos 100°C. - - - - -

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se mantiene el pH del recipiente que el líquido atraviesa en primer lugar dentro de la gama de 12 a 13 y se mantiene el pH del recipiente que el líquido atraviesa en último lugar dentro de la gama de 9 a 9,5. - - -
- 20.

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el líquido de lixiviación de cromato alcalino es un líquido de lixiviación de cromato sódico y por
- 25.

que el agente acidulante es una solución de dicromato sódico.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se mantiene el líquido a una temperatura de al menos 100°C. - - - - -

6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se mantiene el pH del recipiente que el líquido atraviesa en primer lugar dentro de la gama de 12 a 13 y se mantiene el pH del recipiente que el líquido atraviesa en último lugar dentro de la gama de 9 a 9,5. - - - - -

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el agente acidulante es una solución de dicromato sódico que contiene aproximadamente de un 5% aproximadamente a un 40% en peso de dicromato, expresado en $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. - - - - -

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se mantiene el líquido aproximadamente a su punto de ebullición a presión atmosférica. - - - - -

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se añade el trihidrato de alúmina al líquido como miembro en una cantidad de un 1% a 10% en peso, basado en el peso del líquido. - - - - -

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el tiempo de permanencia global medio del líquido en los recipientes es de unas 4 a unas 12 horas.

11.- "PROCEDIMIENTO PARA EXTRAER ALUMINATO DISUELTO DE UN LIQUIDO DE LIXIVIACION DE CROMATO ALJALINO". - - -

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de trece hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 26 MAYO 1975
P.A. H. CIRELL SUÑOL

