



19	21	NUMERO	20	A1
44		5058		
22	FECHA DE PRESENTACION			
				11 FEB. 1976

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO5B; CO1F	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE FERTILIZANTES A PARTIR DE LICORES RESIDUALES EN UN TRATAMIENTO ACIDO DE OBTENCION DE ALUMINA".		
71 SOLICITANTE (S)		
D. Ignacio ECHEVARRIA ARTECHE D. Jesús ECHEVARRIA ARTECHE		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
VITORIA, Independencia, 1.		
72 INVENTOR (ES)		
D. IGNACIO ECHEVARRIA ARTECHE D. MARIANO PELAEZ PARAMO D. JOSE LUIS MOLERO CASTELLANO		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. Carlos FERNANDEZ CANDELAS.		

La presente invención tiene por objeto la eliminación de impurezas en procesos para la obtención de alúmina mediante el tratamiento de arcillas, caolines y otros materiales aluminosos abundantes en la naturaleza, como son pizarras y arcillas alunitizadas, esquistos, bauxitas altas en sílice (no utilizables en el proceso Bayer clásico), etc.

El nuevo procedimiento, que se detalla más adelante, puede considerarse como una alternativa que, en determinadas circunstancias, completa y mejora el proceso descrito en nuestra Patente de Invención nº 443.069, por "procedimiento para obtención de alúmina a partir de arcillas y de otros productos aluminosos". Las ideas que aquí se recogen son, pues, consecuencia directa de recientes investigaciones sobre el particular.

En el proceso ácido que figura en la citada Patente, el mineral se somete a un acondicionamiento previo para facilitar su posterior disgregación. El acondicionamiento consiste en llevar el material a la granulometría adecuada y darle un calentamiento

oportuno para su activación, calentamiento del que se puede prescindir, a veces.

5 El mineral acondicionado se ataca con una solución acuosa de ácido sulfurico, saturada de ácido clorhídrico a la temperatura de ebullición. Esta solución de ataque contiene un cierto nivel de impurezas ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , etc), y también de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , porque en gran parte procede de lejías residuales del proceso. El ataque se efectúa a la temperatura de ebullición, ó sus proximidades, durante 1 a 3 horas. A 10 continuación, la papilla resultante se diluye con licores de lavado de lodos para facilitar su manipulación y para ajustar el contenido de la disolución en  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e impurezas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ , etc) 15 a las concentraciones adecuadas que permitan, más adelante, la precipitación del  $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  con una proporción de impurezas, coprecipitadas ó solubles, que sean relativamente fáciles de arrastrar por lavado.

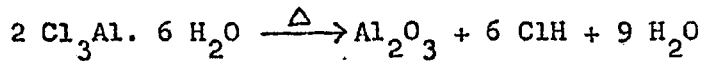
20 Se separa el residuo sólido insoluble, y el líquido claro se manda al precipitador, donde se trata con una corriente gaseosa de  $\text{ClH}$ , manteniendo la solución a la temperatura conveniente para conseguir que cristalice en forma de cloruro de aluminio la mayor parte del aluminio presente, y que, al mismo tiempo, 25 la cantidad de impurezas coprecipitadas sea mínima y, con ello, fácil de lavar.

El precipitado de cloruro de aluminio se fil-

tra y se lava en contracorriente con ácido clorhídrico concentrado. Optativamente, se puede purificar el cloruro de aluminio mediante una redisolución y reprecipitación con ClH.

5

Los cristales obtenidos se disocian por calefacción (la eliminación del ClH es prácticamente total a 500°C) de acuerdo con

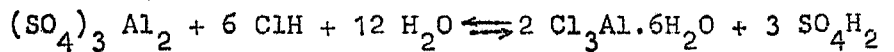


10

y el ClH gas húmedo desprendido se recicla para efectuar las precipitaciones y lavados necesarios en el proceso. La calcinación de la alúmina se continúa hasta 1200-1300°C, para regular a voluntad el contenido en alúmina alfa que se desee en la descarga del calcinador.

15

Durante la precipitación del cloruro de aluminio, aumenta la concentración de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  libre en los licores, según la ecuación



20

Por ello, los licores separados en la filtración del cloruro de aluminio se pueden recircular para un nuevo ataque. Ahora bien, debido a la necesidad de dar salida a las impurezas solubilizadas durante el ataque, no todo el licor se recircula, sino que una pequeña fracción se retira del circuito. Naturalmente, a la corriente de reciclado se añade el sulfurico retirado en la fracción destinada a eliminar las impurezas. Finalmente se concentra la disolución para elec-

25

var su contenido en ácido sulfurico, y se utiliza para un nuevo ataque.

En un proceso ácido de beneficio como el descrito, es de vital importancia proveer la salida del hierro y demás impurezas solubles en ácido presentes en el mineral, cuando su concentración en los licores alcanza un nivel determinado. De no hacerlo así, el nivel de impurezas en los licores de ataque (que se recirculan constantemente) aumentaría de forma continua y, al alcanzar una determinada concentración, acabarían por coprecipitar con el cloruro de aluminio e impurificar la alúmina, hasta tal punto que esta no reuniría la pureza requerida para alimentar las cubas de electrolisis y obtener un aluminio con las propiedades deseables. La adecuada elección de variables (concentración de ácido, alúmina e impurezas, temperatura de precipitación del cloruro de aluminio etc), para que la alúmina obtenida finalmente sea de la pureza adecuada, y el posible aprovechamiento de las impurezas como subproducto (de gran repercusión en la viabilidad económica del proceso) justifican sobradamente las investigaciones que se llevan a cabo en este campo en el plano internacional, y de las que son buen exponente las numerosas patentes y artículos publicados.

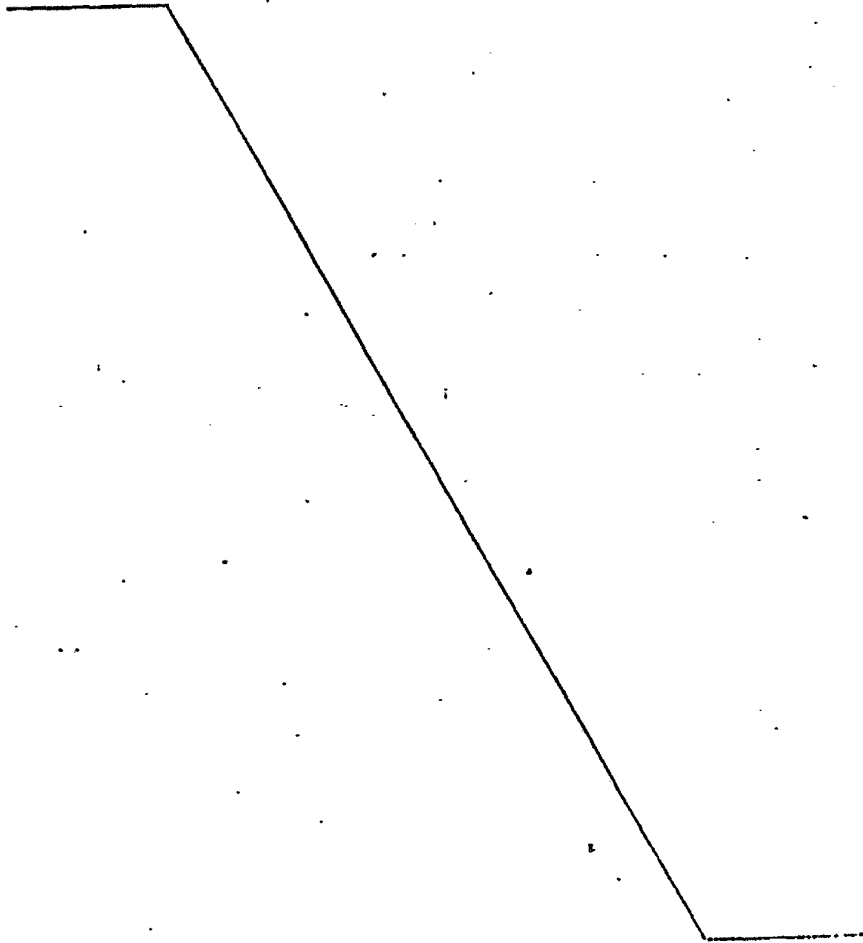
Fruto de nuestras últimas investigaciones en este campo es el procedimiento para la eliminación de

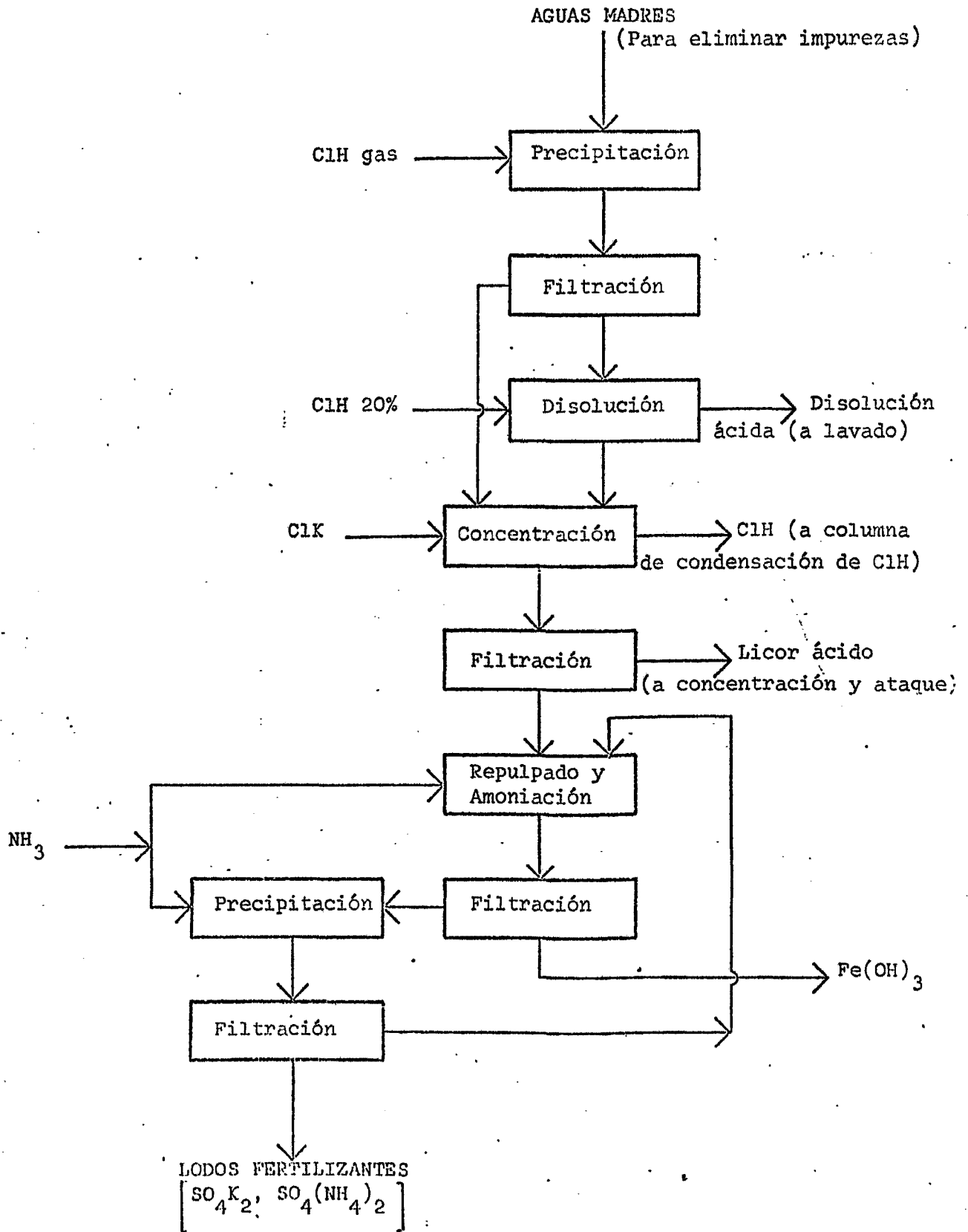
impurezas de la presente invención con el que se logra, aparte de un mejor aprovechamiento energético, un menor consumo de ácido sulfúrico y unos abonos de mejor calidad (más ricos en nitrógeno y exentos de hierro).

5

Para coadyuvar a una más perfecta comprensión del procedimiento a que se refiere esta patente, transcribimos seguidamente, en forma simplificada, el esquema del mismo, esquema al que nos iremos refiriendo en el curso de la descripción del citado procedimiento.

10





Según este nuevo procedimiento, la fracción retirada para dar salida a las impurezas (ver esquema) se enfría convenientemente, al mismo tiempo que se satura con una corriente de gas ClH húmedo. Precipitan entonces como cloruros la mayor parte del aluminio, sodio y potasio presentes, mientras que el hierro permanece en solución. Se separa el precipitado de cloruros de sus aguas madres, y estas, designadas como "licor residual", se reservan para la preparación de abonos. El precipitado de cloruros (Al, K, Na) se agita con la cantidad adecuada de ClH al 20% para que, a la temperatura ambiente, se solubilice la mayor parte del aluminio y solo una fracción del sodio y potasio. Se filtra; el licor de ClH al 20% con los elementos solubilizados se vuelve al circuito (vease esquema), y los cloruros no disueltos se añaden al "licor residual". Debido al  $\text{SO}_4\text{H}_2$  libre presente en este último, los cloruros se transforman en sulfatos con liberación del ácido clorhídrico correspondiente.

Antes de preparar los abonos, se añade a estos licores el ClK necesario para compensar las pérdidas de ClH en el proceso y, a continuación, se concentra en un multiple efecto, que opera en contracorriente, aprovechando para ello los gases calientes de ClH húmedo procedentes del horno de disociación del cloruro de aluminio. Estos gases se hacen llegar a la camisa del primer efecto (que trabaja a la pre-

sión atmosférica y unos 120°C, mientras el último lo hace a vacío, a 50°C, por ejemplo). Los diferentes condensados de las calandrias, junto con el vapor condensado procedente del último efecto, se llevan a la columna de condensación del clorhídrico.

El concentrado que se obtiene se deja enfriar, con lo que la mayor parte de las impurezas (hierro, potasio, etc.) precipitan en forma de sulfatos diversos (jarosita, alumbre férrico, bisulfato potásico, etc.), quedando unas aguas madres ricas en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y pobres en alúmina e impurezas, que se reincorporan al circuito (ver esquema).

El precipitado de sulfatos complejos se repapilla con aguas madres de la separación de abonos, y se pasa a través de la suspensión una corriente de amoníaco. En estas condiciones, el hierro (y la pequeña cantidad de alúmina presentes en el precipitado) reprecipita en forma de hidróxido, en tanto que el potasio y los sulfatos pasan a solución en forma de sulfato potásico y sulfato amónico.

El precipitado de hidróxido de hierro se separa de la disolución de sulfatos. El filtrado se lleva al precipitador de abonos, y en él se le hace pasar una corriente de amoníaco, enfriando al mismo tiempo para mantener la temperatura en las proximidades de 20°C, con lo que se precipitan sulfato potásico y sulfato amónico. Se separa la mezcla de sulfatos de

5 sus aguas madres. Estas, que estan cargadas de amonia-  
co, se envían a repapillar la mezcla de sulfatos com-  
plejos (jarosita, alumbre, etc.), como ya se ha dicho.  
El precipitado de sulfato amónico y sulfato potásico,  
con algunas impurezas (sulfato sódico principalmente)  
es utilizable como abono tipo N-K.

10 De esta manera, operando en continuo después  
de alcanzar las condiciones de régimen elegidas, se  
recupera en forma de alúmina de calidad metalúrgica  
más del 95% del aluminio solubilizado, y se aprovechan  
como subproductos útiles: más del 95% del  $K_2O$  solubi-  
lizado (en forma de abono) y los estériles.

15 Con el fin de hacer más fácil la comprensión  
de lo que antecede, se incluye a continuación un ejem-  
plo práctico de aplicación del invento, que, por tan-  
to, no se debe considerar como limitante de las posi-  
bilidades de su aplicación.

20 El ejemplo está referido al procedimiento des-  
pués de un tiempo de operación adecuado y suficiente  
para alcanzar las condiciones de régimen.

25 En el esquema adjunto pueden seguirse las  
distintas operaciones implicadas, y es obvio decir que,  
si bien se describen por separado para facilitar su  
comprensión, hay que tener presente que se trata de un  
proceso en continuo.

#### Ejemplo

El mineral de partida, compuesto fundamental-

mente de minerales caoliníticos, micas y cuarzo, se acondiciona y trata según el procedimiento descrito anteriormente.

5

Por cada 253 Kgrs de  $Al_2O_3$  producidos a lo largo del proceso se separan 3.000 litros de aguas madres de precipitación del cloruro de aluminio:

10

2.400 litros se recirculan para atacar más mineral y 600 litros se retiran para dar salida a las impurezas. Después de tratar a 30°C con 41 Kgrs de ClH gas del 95% de riqueza precipita la mayor parte del aluminio, sodio y potasio. Se separan unos 600 litros de "licor residual" al que se añaden los cloruros (de aluminio, sodio y potasio) precipitados anteriormente y no disueltos en ClH al 20%, y resulta así un licor que contiene:

15

$SO_3$ .....	149	Kgrs
$Al_2O_3$ .....	3	"
$Fe_2O_3$ .....	24	"
$Na_2O$ .....	4,8	"
$K_2O$ .....	24	"

20

Se añaden 10 Kgrs de ClK (para reponer las pérdidas de ClH perdido en el proceso de fabricación) y se lleva la disolución a un evaporador, de efecto múltiple, donde se concentra hasta 200 litros. Los gases y condensados de ClH se llevan a la torre de recuperación del ClH, y el concentrado se deja enfriar. Cristaliza así una mezcla de sulfatos complejos (algun

25

bre férrico, jarosita, bisulfato potásico, etc.).

Se separa el precipitado de sus aguas madres (36 litros) que contienen,

5	SO <sub>3</sub> .....	21	Kgrs
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	2,9	"
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,7	"
	Na <sub>2</sub> O .....	0,3	"
	K <sub>2</sub> O .....	1,9	"

10 y que se incorporan a los 2.400 litros de aguas madres de precipitación del cloruro de aluminio recirculados para atacar una nueva carga de mineral (el ataque se efectúa después de añadir 157 Kgrs de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, equivalente al retirado en los abonos, y concentrar hasta 2.000 litros).

15 La mezcla de sulfatos complejos se repapilla con aguas madres de abonos (ver esquema) y se hace pasar una corriente de NH<sub>3</sub>: precipitan como hidróxidos el hierro y el aluminio, y queda una solución de sulfatos alcalinos y de amonio. Se separa el precipitado, que contiene

20

20	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	23,3	Kgrs
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,1	"

25 y sus aguas madres se llevan al precipitador de fertilizantes. Se hace pasar por este una corriente de amoniaco (46 Kgrs de NH<sub>3</sub>) y precipitan 238 Kgrs de una mezcla de sulfatos (de potasio y amonio, fundamentalmente) utilizable como abono tipo N-K 15-11.

5                    Descrita suficientemente la naturaleza de  
la invención así como la forma de llevarla a la prác-  
tica, solo hay que añadir que las disposiciones indi-  
cadas anteriormente son susceptibles de modificacio-  
nes de detalle en cuanto no alteren su principio fun-  
damental, siendo lo que constituye la esencia del re-  
ferido invento, y por lo que se solicita Patente de  
Invención por veinte años en España, las siguientes  
reivindicaciones.

10

NOTA

15

Se reivindican los términos siguientes:

1.- Procedimiento para la fabricación de fer-  
tilizantes a partir de licores residuales en un trata-  
miento ácido de obtención de alúmina, caracterizado  
porque la fracción de licor retirado para eliminar las  
impurezas solubles se enfría a una temperatura de 25  
20 a 35°C y se satura al mismo tiempo con ácido clorhídri-  
co gaseoso, precipitando de la disolución la mayor par-  
te del potasio que, una vez separado, deja un "licor  
residual" rico en ácido sulfúrico.

20

25

2.- Procedimiento, según reivindicación an-  
terior, caracterizado porque el precipitado de cloru-  
ro potásico se agita a la temperatura ambiente con áci

do clorhídrico al 20% y, después de filtrar, los sólidos insolubles se incorporan al "licor residual" rico en ácido sulfúrico.

5  
3.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el "licor residual" se concentra y enfría para precipitar la mayor parte del hierro, potasio y sodio en forma de una mezcla de sulfatos complejos de hierro, potasio, sodio y otras impurezas.

10  
4.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las aguas madres separadas de los sulfatos complejos, ricas en sulfúrico y pobres en impurezas, y que contienen la mayor parte de la alúmina presente en el "licor residual" más arriba citado, se recirculan al circuito principal para concentración y ataque del mineral.

15  
5.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hierro y el aluminio de la mezcla de sulfatos complejos se precipitan con amoníaco en forma de hidróxidos, y se separan por filtración.

20  
6.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la disolución de sulfatos separados del precipitado de hidróxidos se precipita, pasando amoníaco y a la temperatura de  
25  
18-23°C, una mezcla de sulfatos de potasio y amonio utilizable como abono.

