



ESPAÑA

ES

11

NUMERO

450.940

10

A 1

21

FECHA DE PRESENTACION

24-8-1976

22

PATENTE DE INVENCIÓN

P.- 63.858

Dossier No.  
738/76

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL COAF	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCIÓN "UN PROCEDIMIENTO PARA TRATAR MENA DE ALUNITA"		
71 SOLICITANTE (S) VSESOJUZNY NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY I PROEKTNY INSTITUT ALJUMINIEVOI, MAGNIEVOI I ELEKTRODNOI PROMYSHLENNOSTI		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Sredny prospekt 86, Leningrado, U.R.S.S.		
72 INVENTOR (ES) Gakif Zakirovich Nasyrov, Evgenia Ivanovna Zemlyanskaya e Izabella Vladislavovna Ravdonikas		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

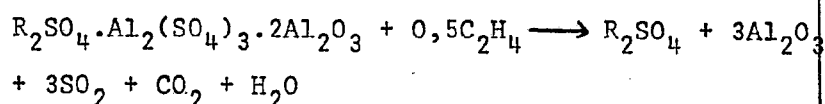
TGG.

P.- 63.858

1 La presente invención se relaciona con la  
 química inorgánica, y más particularmente con el trata-  
 miento de menas de alunita por métodos alcalinos. El tra-  
 tamiento alcalino completo de las menas de alunita produce  
 5 alúmina, ácidos sulfúricos, sulfato de potasio, y, como pro-  
 ducto útil simultáneo, elementos raros, por ej. pentóxido  
 de vanadio y galio.

El procedimiento de la invención se aplica  
 preferiblemente a menas de alunita cuya roca asociada con-  
 10 tiene sílice en forma de variantes no cristalinas (ópalo y  
 calcedonia). Cuando estas menas se tratan por técnicas al-  
 calinas convencionales, la sílice reacciona activamente  
 con el líquido de aluminatos, lo que determina la obtención  
 de muchos compuestos de aluminosilicato alcalino insolu-  
 15 bles en el líquido de aluminato, y que por ello se pierden  
 con el lodo.

Hay un procedimiento conocido de reducción  
 alcalina para el tratamiento de alunita, en el que una mena  
 de alunita triturada se somete a tostación en presencia de  
 20 oxígeno en un lecho fluído, a una temperatura de 520 a 540°  
 C, con el objeto de eliminar el agua de cristalización de  
 la alunita. La alunita tostada se somete después a una des-  
 composición térmica en un lecho fluído a una temperatura de  
 desde 540 a 560°C, sometiéndola a la acción de agentes reduc-  
 25 tores (azufre, aceite solar, queroseno, gas convertido o gas  
 de generador), transcurriendo la reacción según la siguien-  
 te ecuación:



30 donde R es K ó Na.

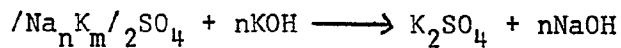
1 El dióxido de azufre residual se convierte en ácido sulfúrico.

5 La mena de alunita reducida se lixivia con una disolución de álcali cáustico de una concentración de 110 a 120 g/l, expresada como  $\text{Na}_2\text{O}$ , a una temperatura de des de 85°C a 95°C, precipitando en la disolución óxido de aluminio y una mezcla de sulfatos de potasio y sodio.

10 El líquido de aluminio resultante se libera de la sílice y se somete a una filtración de control, tras lo cual sufre una descomposición hidrolítica en presencia de una siembra de hidróxido de aluminio, con agitación continua y enfriando el líquido a 45 a 50°C, lo que causa la precipitación del óxido de aluminio extraído en el líquido de aluminato a partir de la alunita reducida en el curso de la lixiviación. Las aguas madres clarificadas se liberan de cristales de hidróxido de aluminio y se concentran por evaporación, hasta una concentración de álcali cáustico en el líquido producto de hasta 250 ó 260 g/l en forma de  $\text{Na}_2\text{O}$ , lo que causa la precipitación de la mezcla de sulfatos de potasio y sodio extraídos en el líquido de aluminato a partir de la alunita reducida en el curso de la lixiviación. El líquido concentrado se libera de los sulfatos, se diluye con el líquido de lavado producido al lavar la suspensión de alunita y el hidróxido de aluminio producido, y se recircula para lixiviar lotes de nueva aportación de alunita reducida.

25 La mezcla de sulfatos de potasio y sodio producidos en la concentración del líquido de aluminato de recirculación se convierte en sulfato de potasio comercial con ayuda de hidróxido de potasio, según la ecuación siguiente

1 te:



donde  $n+m = 1$ .

5 La lejía de hidróxido de sodio obtenida como consecuencia de la conversión se emplea para compensar las pérdidas del álcali cáustico en los procedimientos de producción de alúmina.

10 Las principales desventajas del procedimiento de la técnica anterior se deben al hecho de que los óxidos de silicio contenidos en la mena en forma de ópalo y calcedonia conservan su estructura cristalina a pesar de la tostación y la descomposición térmica de la mena de alunita por exposición a agentes reductores a una temperatura en el intervalo de 520 a 560°C. Por ello, estas formas de sílice reaccionan activamente con el líquido de aluminato en el curso de la lixiviación de la alunita reducida, causando grandes pérdidas químicas de la alúmina y el álcali con la suspensión, debido a la formación de compuestos de aluminosilicatos alcalinos insolubles. Además, los óxidos de silicio presentes en la mena en forma de ópalo y calcedonia forman una barrera para los agentes reductores, con el resultado de que el tratamiento térmico tradicional de la alunita no puede conseguir un grado deseado de descomposición de la alunita por acción de los agentes reductores.

25 Un objeto de la presente invención es evitar las desventajas antedichas del procedimiento de la técnica anterior.

30 La presente invención pretende proporcionar un procedimiento para el tratamiento de menas de alunita cuya roca asociada contiene óxidos de silicio en forma de ópalo

1 y calcedonia, lo que permitiría conseguir un grado deseado  
de descomposición de alunita por acción térmica de agentes  
reductores, y también neutralizar la reacción de los óxidos  
de silicio con el líquido de aluminato en el curso de la lixi-  
5 viación de la alunita reducida.

Por consiguiente, se proporciona un procedi-  
miento de tratamiento de alunita, que comprende las operacio-  
nes de tostación de mena de alunita en presencia de oxígeno,  
causar la descomposición térmica de la alunita tostada por  
10 exposición a agentes reductores, lixiviación de la alunita  
reducida tratándola con una disolución de álcali cáustico,  
de una concentración de desde 100 a 150 g/l medida como  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  
descomposición hidrolítica del líquido de aluminato resul-  
tante, separando por precipitación el hidróxido de aluminio,  
15 y finalmente lavado y calcinado del precipitado de hidróxido  
de aluminio, para obtenerlo como producto final, efectuándo-  
se la tostación de la alunita, según la invención, a una tem-  
peratura de desde 580 a 620°C durante 1 a 3 horas, mientras  
que la descomposición térmica de la alunita se efectúa a una  
20 temperatura de desde 580 a 620°C.

En el curso del tratamiento térmico de las  
menas de alunita a temperaturas en los intervalos anterio-  
res, los óxidos de silicio presentes en la mena en forma de  
ópalo y calcedonia sufren cambios en su estructura cristali-  
25 na, dejando libre el acceso de los agentes reductores hasta  
la alunita en el curso de la descomposición térmica, y per-  
mitiendo la neutralización de la reacción de los óxidos de  
silicio con el líquido de aluminato en el curso de la lixi-  
viación de la alunita reducida.

30 La tostación y la descomposición térmica de

1 la alunita tostada por exposición a agentes reductores se  
efectúan, deseablemente, a una temperatura de 600°C, que  
conduce al grado máximo de descomposición de alunita y a una  
recuperación máxima de alúmina a partir de la alunita redu-  
5 cida por lixiviación. Unas temperaturas más altas de trata-  
miento térmico de la mena de alunita favorecen la formación  
de una gran modificación cristalina del óxido de aluminio,  
reduciendo el rendimiento de la alúmina a partir de la alu-  
nita reducida por lixiviación. Por el contrario, a tempera-  
10 turas inferiores al anterior intervalo, el proceso de la -  
cristalización de óxido de silicio no llega a completarse,  
obstaculizando la descomposición térmica de la alunita tos-  
tada al ser expuesta a agentes reductores, y causando pérdi-  
das químicas del álcali y la alúmina con la suspensión, a  
15 causa de la reacción de los óxidos de silicio con el líquido  
de aluminato en el curso de la lixiviación de la alunita re-  
ducida.

La lixiviación de la alunita reducida se efectúa preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 45  
20 a 60°C. A temperaturas superiores, los óxidos de silicio  
reaccionan con el líquido de aluminato en el curso de la li-  
xivación, lo que causa pérdidas químicas de la alúmina y  
el álcali con la suspensión.

Por otra parte, una temperatura del líquido inferior a 45°C, aunque lixivía la alunita reducida, disminuye la velocidad de disolución del óxido de aluminio; además, tales temperaturas son desventajosas en un proceso cerrado desde el punto de vista de la ingeniería térmica.

El procedimiento que se propone para el tratamiento de la alunita se efectúa como sigue.

1 Se tuesta mena de alunita triturada, en un  
lecho flúido, por exposición a la acción de agentes reduc-  
tores seleccionados del grupo que consta de azufre líquido  
o gaseoso, gas de generador, aceite solar, queroseno y gas  
5 natural convertido, efectuándose el procedimiento de tosta-  
ción a una temperatura de desde 580 a 620°C durante 40 a 60  
minutos.

La tostación y la reducción de la mena de  
alunita se realizan preferiblemente a una temperatura de  
10 600°C. Las temperaturas superiores pueden dar lugar a for-  
mas insolubles de óxido de aluminio en la alunita reducida.  
El dióxido de azufre residual del proceso de reducción de  
la alunita se emplea para producir ácido sulfúrico. La alu-  
nita reducida se lixivía con la disolución de álcali cáus-  
tico de recirculación, de una concentración de 100 a 150  
15 g/l, medida como  $\text{Na}_2\text{O}$ , a una temperatura de desde 45 a -  
60°C.

Si la alunita reducida, en la que hay pre-  
sentes óxidos de silicio en forma de ópalo y calcedonia,  
20 se lixivía a una temperatura superior al intervalo citado,  
los óxidos de silicio reaccionan con el líquido de alumina-  
to, lo que causa pérdidas químicas secundarias de la alúmi-  
na y el álcali. El óxido de aluminio, y una mezcla de sul-  
fatos de potasio y sodio, se extraen de la alunita reducida  
25 yendo a la disolución. El residuo sólido de lixiviación  
se descarga. El líquido de aluminato resultante se concen-  
tra por evaporación hasta una concentración de álcali cáus-  
tico en el líquido evaporado de desde 200 a 220 g/l, medi-  
da como  $\text{Na}_2\text{O}$ , precipitando la mezcla de sulfatos de potasio  
30 y sodio extraídos de la alunita reducida hacia el líquido

1 de aluminato en el curso de la lixiviación. Después, la mezcla de sulfatos se convierte en sulfato de potasio comercial usando una disolución de hidróxido de potasio del modo mostrado cuando se describió antes el procedimiento de la técnica anterior. El líquido de aluminato concentrado, exento ya de los sulfatos, se diluye hasta una concentración de álcali cáustico de desde 120 a 150 g/l, medida como  $\text{Na}_2\text{O}$ , con el líquido de lavado obtenido al lavar la suspensión de alunita, y se somete después a descomposición hidrolítica en presencia de una siembra de hidróxido de aluminio por agitación continua y enfriamiento del líquido a una temperatura de entre 45 y 50°C, precipitando el hidróxido de aluminio extraído al líquido de aluminato a partir de la alunita reducida en el curso de la lixiviación. El hidróxido de aluminio se somete a filtración y lavado, tras lo cual se calcina a una temperatura de desde 1200 a 1.250°C, dando un producto final que se transporta al almacén comercial.

Las aguas madres clarificadas exentas de cristales de hidróxido de aluminio se recirculan, para lixiviar nuevos lotes de alunita reducida.

El procedimiento de esta invención permite un completo tratamiento de menas de alunita cuya roca asociada contiene sílice en forma de ópalo y calcedonia, mientras que anteriormente las menas de alunita que contenían óxidos de silicio activos se consideraban como refractarias a efectos de un tratamiento completo por métodos alcalinos.

Además, el procedimiento propuesto, aplicado a las clases antedichas de menas de alunita, conduce a un mayor grado de descomposición del sulfato de aluminio al reducir la alunita. En la Tabla 1 se ilustra la eficiencia del

1 procedimiento propuesto, usado para el tratamiento completo de menas de alunita que contienen sílice activa.

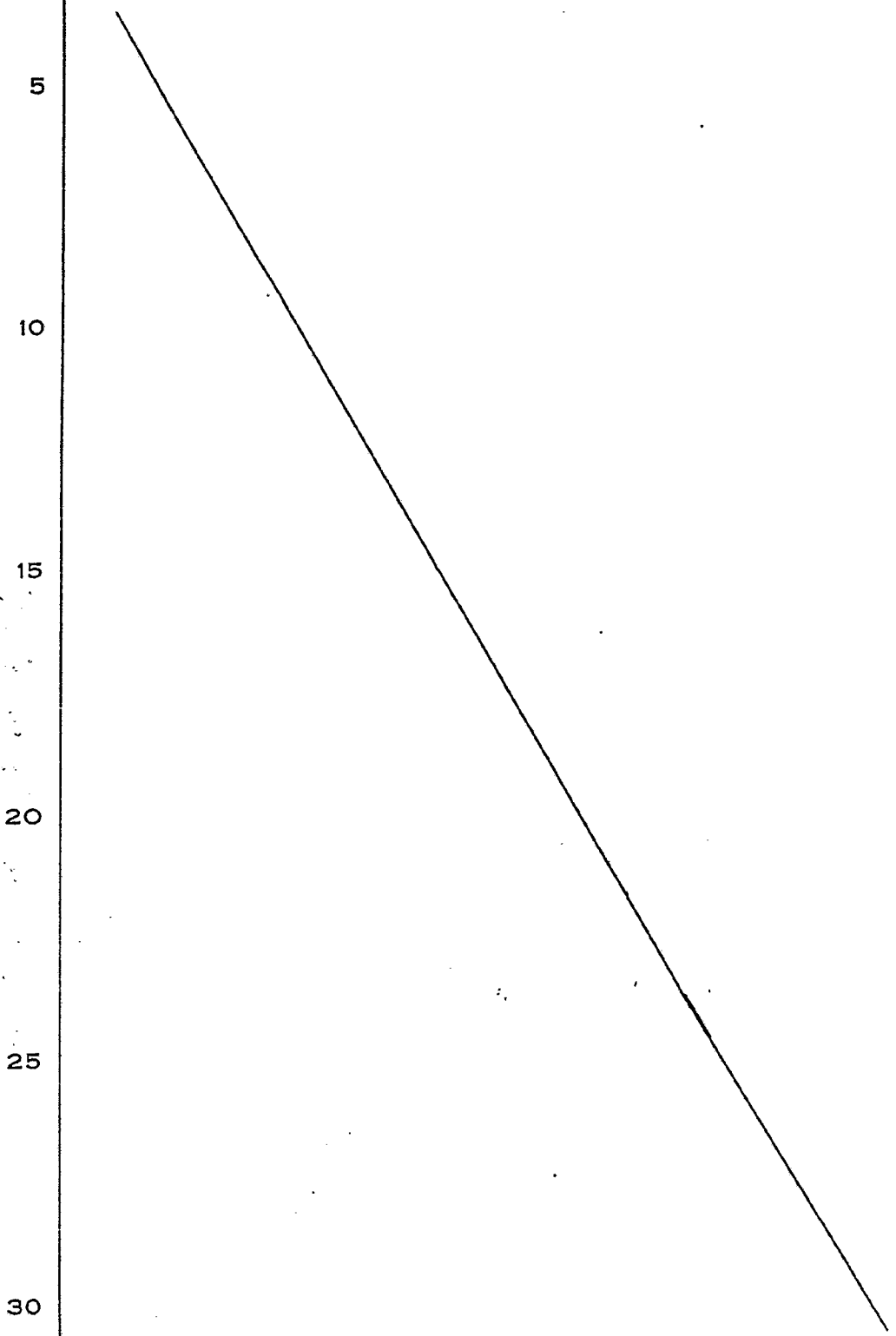


Tabla 1

Condiciones de tostación		Condiciones de reducción		Producto reducido	
Temperatura, °C	Tiempo, min	Temperatura, °C	Tiempo, min.	Relación de recuperación en la lixiviación, %	Grado de descomposición del sulfato de aluminio, %
520	60	580	60	42	60,0
540	60	580	60	84	64
560	60	580	60	90	73
580	60	580	60	92,5	83,5
600	60	580	60	94,5	87,5
600	50	600	60	93,5	93
620	50	600	60	85	94

30 25 20 15 10 5 1

1 La invención se comprenderá mejor por medio  
de los siguientes ejemplos de realización de la misma.

Ejemplo 1

5 1.000 g de mena de alunita triturada que con-  
tenían 272 g de  $Al_2O_3$ , 283 g de  $SO_3$ , 56 g de álcalis en tér-  
minos de  $Na_2O$  y 210 g de óxidos de silicio en forma de ópalo  
y calcedonia, se tostaron en presencia de oxígeno a una  
temperatura de 600°C durante 1,5 h, y después se sometieron  
10 a descomposición térmica a una temperatura de 580°C por ex-  
posición a vapor de azufre, suministrado al recipiente de  
reacción a una temperatura de desde 350 a 400°C, produciendo  
710 g de alunita reducida que contenía 272 g de  $Al_2O_3$ , 95 g  
de  $SO_3$ , 56 g de álcalis en términos de  $Na_2O$ , y 210 g de óxi-  
dos de silicio con una estructura cristalina modificada.

15 La alunita reducida así producida fué lixivia-  
da con 2 litros de una disolución que contenía 150 g/l de un  
álcali cáustico, en términos de  $Na_2O$ , a una temperatura de  
50°C durante una hora, extrayéndose en la disolución 250 g  
de  $Al_2O_3$ , 91 g de  $SO_3$  y 49 g de  $Na_2O$ , lo que corresponde a  
20 una recuperación de 91,5 por ciento de alúmina y una recupe-  
ración de 87,0 por ciento de álcalis.

Ejemplo 2

25 1.000 g de una mena de alunita que constaban  
de 272 g de  $Al_2O_3$ , 285 g de  $SO_3$ , y 56 g de óxido de silicio  
en forma de ópalo y calcedonia, se tostaron a una temperatu-  
ra de 620°C durante una hora, y después se sometieron a des-  
composición térmica a una temperatura de 600°C por exposi-  
ción a vapor de azufre suministrado al recipiente de reac-  
ción a una temperatura de desde 350 a 400°C, produciendo 700  
30 g de alunita reducida que contenían 272 g de  $Al_2O_3$ , 85 g de

1 SO<sub>3</sub> y 56 g de álcalis, en términos de Na<sub>2</sub>O. El grado de descomposición de la alunita alcanzó el 94 por ciento.

La alunita reducida se lixivió con 2 l de una disolución que contenía 150 g/l de álcali cáustico, en tér-  
5 minos de Na<sub>2</sub>O, a una temperatura de 50°C durante una hora, extrayendo en la disolución 235 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 82 g de SO<sub>3</sub> y 50 g de Na<sub>2</sub>O, lo que corresponde a 86,5 por ciento de recuperación de alúmina y 89,5 por ciento de recuperación de - álcalis.

10 Ejemplo 3

1.000 g de mena de alunita triturada que contenían 272 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 285 g de SO<sub>3</sub> y 56 g de álcalis, en términos de Na<sub>2</sub>O, se tostaron a una temperatura de 580°C durante 1,5 horas; la alunita tostada se sometió a descompo-  
15 sición térmica a una temperatura de 580°C por exposición a vapor de azufre suministrado al recipiente de reacción a una temperatura de desde 350 a 400°C. El tratamiento térmico produjo 722 g de alunita reducida que contenían 272 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 106 g de SO<sub>3</sub> y 56 g de álcalis en términos de Na<sub>2</sub>O,  
20 lo que corresponde a una descomposición de 84 por ciento de la alunita.

La alunita reducida se lixivió con 2 l de una disolución que contenía 150 g/l de álcali cáustico en térmi-  
25 nos de Na<sub>2</sub>O, a una temperatura de 50°C durante 1 hora; extrayéndose en la disolución 245 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 100 g de SO<sub>3</sub> y 48 g de Na<sub>2</sub>O, lo que corresponde a una recuperación de alúmina de 90 por ciento y una recuperación de álcali de 86 por ciento.

Ejemplo 4

30 1.000 g de mena de alunita triturada que conte

1 nían 272 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 285 g de  $\text{SO}_3$  y 56 g de álcalis en tér-  
minos de  $\text{Na}_2\text{O}$ , se tostaron a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  duran-  
te 1,5 h, y después se sometieron a descomposición térmica  
a una temperatura de  $580^\circ\text{C}$  por exposición a vapor de azufre  
5 suministrado al recipiente de reacción a una temperatura de  
desde  $350$  a  $400^\circ\text{C}$ . El tratamiento térmico produjo 710 g  
de alunita reducida que contenían 272 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 95 g de  
 $\text{SO}_3$ , 56 g de álcalis en términos de  $\text{Na}_2\text{O}$  y 210 g de óxidos  
de silicio con una estructura cristalina modificada.

10 La alunita reducida así producida se lixivió  
con 2 litros de una disolución que contenía 150 g/l de álca-  
li cáustico en términos de  $\text{Na}_2\text{O}$ , a una temperatura de  $85^\circ\text{C}$   
durante una hora, extrayendo en la disolución 230 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
90 g de  $\text{SO}_3$  y 40 g de  $\text{Na}_2\text{O}$ , lo que corresponde a una recu-  
peración de 85 por ciento de la alúmina y una recuperación  
15 de 70,5 por ciento de álcalis.

#### Ejemplo 5

1.000 g de mena de alunita triturada que con-  
tenían 272 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 285 g de  $\text{SO}_3$  y 56 g de álcalis en  
20 términos de  $\text{Na}_2\text{O}$ , se tostaron a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  du-  
rante 1,5 h, y después se sometieron a descomposición térmi-  
ca a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$ , por exposición a vapor de -  
queroseno suministrado al recipiente de reacción a una tem-  
peratura de  $500^\circ\text{C}$ . El tratamiento térmico produjo 700 g de  
25 alunita reducida que contenían 272 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 84 g de  $\text{SO}_3$  y  
56 g de álcalis en términos de  $\text{Na}_2\text{O}$ . El grado de descomposi-  
ción del sulfato de aluminio de la alunita era de 95 por -  
ciento.

30 La alunita reducida se lixivió con 2 l de una  
disolución que contenía 150 g/l de  $\text{Na}_2\text{O}$ , a una temperatura

1 de 50°C durante una hora, extrayéndose en la disolución 230  
g de  $Al_2O_3$ , 80 g de  $SO_3$  y 48 g de  $Na_2O$ , lo que corresponde  
a una recuperación del 85 por ciento de alúmina y una recu  
peración de álcali del 87 por ciento.

5

#### REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que  
15 se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-  
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los que  
se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Un procedimiento para tratar mena de -  
alunita, que comprende tostar alunita en presencia de oxí-  
geno, someter la alunita tostada a descomposición térmica  
exponiéndola a la acción de agentes reductores, lixiviar  
la alunita reducida con una disolución de álcali cáustico  
de una concentración de desde 100 a 150 g/l, descomponer  
hidrolíticamente el líquido de aluminato resultante, preci  
25 pitando su componente de hidróxido de aluminio, y finalmen  
te lavar y calcinar el precipitado de hidróxido de alumi-  
nio para obtenerlo como producto final, caracterizado por  
efectuar la tostación de la alunita a una temperatura de  
desde 580 a 620°C durante 1 a 3 horas, y efectuar la des-  
composición térmica de la alunita a una temperatura de des

30

1 de 580 a 620°C.

2<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación  
1<sup>a</sup>, caracterizado porque la tostación y la descomposición  
térmica de la alunita se efectúan a una temperatura de 600<sup>o</sup>  
5 C.

3<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación  
1<sup>a</sup>, caracterizado porque la lixiviación de la alunita redu  
cida se efectúa a una temperatura en el intervalo de 45 a  
60°C.

10 4<sup>a</sup>.- Un procedimiento para tratar mena de alu  
nita.

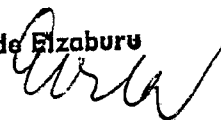
Tal y como se ha descrito en la Memoria que  
antecede y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de quince hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid, 21.SET.1976

P.A.

**Alberto de Elizaburu**  
Por Poder,



20

25

 30