



10 ES	11	12	13
		451870	A1
		FECHA DE PRESENTACION	
		25-9-76	

P.- 63.915

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
49019	30-9-75	Grecia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C22B	

64 TITULO DE LA INVENCION
"METODO DE TRATAMIENTO DE ALUMINA"

71 SOLICITANTE (S)
FINANCIAL MINING - INDUSTRIAL AND SHIPPING CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
18-20 Sikelias Street, Atenas, 404, Grecia

72 INVENTOR (ES)
Jason SVORONOS

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

LEG

El nuevo método de tratamiento descrito a continuación asegura el completo beneficio de la alunita, y la utilización de todos los componentes químicos que la componen, teniendo como resultado la producción de: alúmina de gran calidad exenta de óxido sódico (Na_2O), sulfato potásico (K_2SO_4) puro, sílice (SiO_2) fina de gran pureza, dióxido de titanio (TiO_2) y ácido clorhídrico concentrado como subproducto.

Es un hecho conocido que la falta de suficiente bauxita para manufactura de alúmina en los EE.UU. y otros países industrialmente desarrollados ha hecho que se dirija la investigación a la utilización de los otros minerales que llevan alúmina, tales como caolinita, alunita, leucita, nefelita, muscovita, etc.

Entre los anteriores minerales, la arcilla tiene la ventaja de existir en abundancia prácticamente en todos los países, mientras que la alunita no solo aparece extensamente en los EE.UU., Grecia y otros países, sino que también contiene otros componentes valiosos, es decir, sulfato potásico (K_2SO_4) y trióxido de azufre (SO_3).

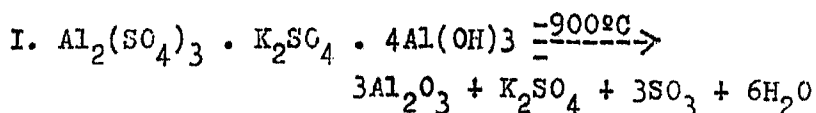
El impedimento más serio para la producción de alúmina pura a partir de alunita ha sido siempre su alto contenido de trióxido de azufre (SO_3), que hace antieconómica la aplicación de métodos de tratamiento alcalinos (Bayer, etc), debido a que el trióxido de azufre (SO_3) reacciona con el álcali formado el inútil sulfato sódico (Na_2SO_4); en otras palabras, se causan grandes pérdidas de tanto trióxido de azufre como álcali.

Esta es la causa de que en el pasado se hicieran esfuerzos para eliminar el SO_3 de la alunita, antes de su tra

tamiento por métodos alcalinos.

Primero se intentó eliminar el SO_3 por calcinación de alunita a aproximadamente 900°C , teniendo lugar la siguiente reacción:

5



Así se libera alúmina (Al_2O_3), ya que el SO_3 y H_2O forman ácido sulfúrico, y el sulfato potásico (K_2SO_4) ahora químicamente libre se disuelve en agua caliente. Sin embargo, la alunita no se halla nunca en estado puro, sino que, por el contrario, está acompañada por cantidades sustanciales de materia extraña (principalmente SiO_2 y sus componentes), por lo que las impurezas permanecen en el residuo lavado de alúmina tras la eliminación del filtrado que contiene el sulfato potásico.

15

La presencia de las impurezas antes mencionadas, de sílice y compuestos de ella, con la alúmina (Al_2O_3) producida, hace antieconómicos su tratamiento y purificación por métodos alcalinos, ya que la alta temperatura (900°C) aplicada en la reacción (I) reduce la solubilidad de la alúmina producida en soluciones cáusticas (NaOH), necesitando la aplicación de condiciones energéticas (extensa digestión en altas concentraciones de álcali, bajo alta temperatura y presión), que causan la codisolución de la SiO_2 libre o combinada acompañante.

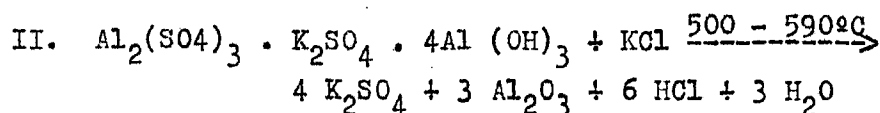
20

25

Así, la alúmina contaminada producida por la reacción (I) no es de mayor valor que la bauxita blanca de alto e indeseable contenido de SiO_2 .

30

Se obtuvieron resultados apreciablemente superiores cuando la alunita fué degradada térmicamente a temperatura menor (500-590°C) y por adición de cloruro potásico (KCl) o cloruro sódico (NaCl), o una mezcla de ambos, según la reacción siguiente:



La alúmina producida como antes (reacción II), a una temperatura menor, es más soluble que la alúmina producida por la reacción (I), y su disolución en álcali se efectúa bajo condiciones más suaves (soluciones menos concentradas de NaOH, menor temperatura, presión atmosférica) que no causan la indeseable disolución de la SiO₂ libre.

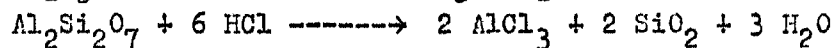
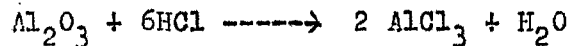
Sin embargo, se ha observado en la práctica real que la SiO₂ rara vez está enteramente libre, sino que, por el contrario, una porción sustancial de ella se halla combinada con alúmina, y en consecuencia se disuelve en soluciones cáusticas incluso bajo las condiciones de concentración, temperatura y presión, más suaves, antes aplicadas.

En consecuencia, este método solo tiene éxito cuando la alunita ha sido enriquecida a una pureza mayor del 95%, o cuando el mineral de ganga acompañante solo consiste en SiO₂ cristalina libre.

Lo que dirigió al inventor hacia la invención del presente procedimiento nuevo, que hace posible el tratamiento con éxito de todas las calidades de alunita, incluyendo las de menor calidad, sin enriquecimiento previo, fué su observación de que la alúmina, relativamente fácil de disolver

en álcali, producida por la reacción II, también es razonablemente fácil de disolver en HCl.

Se le ocurrió la idea de que la alúmina producida, así como posiblemente los compuestos de aluminosilicato acompañantes, se disolverían eficazmente en el HCl abundantemente producido como subproducto, teniendo como resultado una concentración grande de cloruro de aluminio (AlCl_3) y un residuo de SiO_2 puro, completamente exento de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , MgO , etc, debido a un tratamiento intenso en ácido clorhídrico concentrado caliente; p.ej.



El único contaminante que queda con la sílice pura es dióxido de titanio (TiO_2), que posiblemente se podría recuperar.

La solución de cloruro de aluminio, con o sin purificación previa para eliminar Fe y otros contaminantes, se concentra y cristaliza en cristales de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ puro que, después de su calcinación, dan alúmina pura y HCl muy concentrado.

La alúmina producida como antes tiene la ventaja de estar exenta de Na_2O , que siempre está presente (aproximadamente 0,6%) en la alúmina producida por el procedimiento alcalino Bayer.

Es sabido que las calidades purificadas de alúmina del procedimiento Bayer que contienen menores cantidades de la impureza Na_2O se denominan "alúmina con contenido medio de sosa" y, por ser de excelente calidad para producción de refractarios, disfrutan de una prima en el precio, de más del 20%.

Respecto al HCl muy concentrado recuperado, que ascien
de a cantidades sustanciales, también disfruta de primas
en el precio, debido a que es indispensable en ciertas in-
dustrias tales como la manufactura de plásticos, etc. Es
5 sabido que la concentración de HCl por encima de su compo-
sición azeotrópica solo se consigue indirectamente, y es
muy costosa.

Así, la producción de silicato de aluminio y su des-
composición no solo consiguen la purificación de la alúmi-
10 na, sino que también tienen como resultado la producción
indirecta de HCl concentrado a partir de HCl diluido. Es-
te HCl concentrado se vende en parte y se emplea en parte
para elevar la concentración del ácido comercialmente dis-
ponible, del 20%, hasta HCl del 30%, que produce una diso-
15 lución de la alúmina mejor y más rápida.

El nuevo método de tratamiento, que ofrece una origi-
nal combinación de reacciones y procedimientos, cuya apli-
cación industrial, sustancialmente diferente de cualquiera
existente, se hace económicamente atractivo como resultado
20 de las importantes ventajas inherentes al mismo.

Además, las anteriores reacciones han sido completamen-
te elaboradas y adaptadas a las condiciones y potencialida-
des óptimas del método de tratamiento, que el inventor es-
tudió e inventó experimentalmente.

25 Por ejemplo, el inventor descubrió que la temperatura
de calcinación de alunita y sales cloruro no es necesario,
y de hecho no debe exceder de 590°C, ya que tiene lugar en-
tonces la reacción (I) en vez de la reacción (II), tenien-
do como resultado la producción de una alúmina difícil de
30 disolver.

Además, el inventor descubrió que el empleo de una mezcla de KCl con aproximadamente 1-10% de NaCl mejora y acelera la reacción (II), sin complicar la subsiguiente cristalización de K_2SO_4 .

5 El inventor descubrió también que el uso de HCl del 20% disponible en el comercio no disolvía completamente la alúmina, dejando insoluble un tanto por ciento de 8-10%, contaminando la sílice del residuo. Por el contrario, el uso de ácido concentrado (preparado por mezcla del ácido diluido original con el HCl muy concentrado producido en la conversión de $AlCl_3$ a alúmina) asegura la completa disolución de la alúmina.

10 Además, si no hubiera sido por el subsiguiente tratamiento de Al_2O_3 con HCl, la calcinación de la mezcla de alunita-KCl a 500-590°C (II) tendría que haber estado precedida por un alto grado de enriquecimiento que implica pérdidas de contenido, así como gastos sustanciales, a veces prohibitivos, en molienda fina, reactivos de flotación, lavado de concentrado, y separación de agua, etc. Además, la reacción (II) tenía que completarse hasta al menos 98%, implicando fines técnicas y prolongación de la reacción.

20 Por el contrario, cuando el subsiguiente tratamiento de alúmina con HCl se contempla como una segunda etapa principal en el tratamiento de alunita, no es necesario entonces ni el enriquecimiento de la alunita (se podría aplicar, dependiendo solo de otros factores) ni de que se complete la reacción (II) en más del 90%, conseguido lo último más rápidamente con técnicas más simples, y a menor coste.

30 El pequeño tanto por ciento de alunita sin reaccionar también se disuelve con HCl, y las pequeñas cantidades re-

sultantes de K_2O y SO_3 así disueltas en la solución de $AlCl_3$ quedarán en las aguas madres de la sal cristalizada.

5 Además, por las mismas razones, ni se necesita completar la disolución de K_2SO_4 de la alúmina impura por eliminación de las últimas trazas de K_2SO_4 , ni se necesita filtrar, secar y tratar la alúmina impura como materia prima acabada para otra industria (p. ej. industria de refractarios), sino que, por el contrario, se trata sin más con el HCl y se disuelve.

10 En consecuencia, la reacción (II) aplicada en la primera etapa de tratamiento de alunita es la misma que en otros métodos de tratamiento, pero su aplicación industrial es enteramente diferente (sin enriquecimiento previo, con calentamiento más rápido, con disolución incompleta, etc.).

15 Recapitulando, el procedimiento consiste en la aplicación continua de las siguientes fases de tratamiento:

- a) Enriquecimiento de alunita solo cuando resulta económico.
 - b) Calcinación de alunita o concentrado de alunita, en presencia de KCl, o NaCl, o una mezcla de ambos.
 - c) Recuperación del HCl producido en esta reacción.
 - d) Tratamiento del residuo del producto de calcinación, con agua caliente, para separar, recoger y cristalizar K_2SO_4 .
 - 25 e) Disolución de la alúmina impura restante con el HCl diluido producido, o con un ácido más concentrado preparado a partir de una mezcla del ácido diluido originalmente recuperado (etapa c) y el HCl concentrado resultante de la conversión de $AlCl_3$ en Al_2O_3 (etapa g) cuando se produce una solución concentrada de $AlCl_3$, quedando SiO_2
- 30

puro como residuo exento de cualquier óxido contaminante, con la excepción de TiO_2 .

f) Purificación de $AlCl_3$ por técnicas normales (principalmente por un método adecuado de cristalización).

5 g) Conversión de $AlCl_3$ en alúmina pura por calcinación, y recuperación de HCl concentrado.

h) Mezcla del HCl concentrado anterior con el HCl diluido producido por la reacción (II), para preparación de HCl de la concentración adecuada necesaria para la completa disolución de la alúmina impura.

10 i) Recuperación de TiO_2 del SiO_2 , por métodos de concentración conocidos.

15

REIVINDICACIONES

20

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:

25 1ª.- Método de tratamiento de alúmina, por el que una alúmina (Al_2O_3) impura pero soluble, liberada por calcinación de alunite efectuada a una temperatura que no excede de $590^{\circ}C$, en presencia de cloruro potásico (KCl) o cloruro sódico (NaCl), o una mezcla de ambos, tras eliminar con
30 agua caliente el sulfato potásico (K_2SO_4) también liberado

por calcinación, se purifica por disolución en ácido clorhídrico, también producido por la calcinación de alunita.

2ª.- Método por el que el tratamiento según la reivindicación 1ª se aplica a alunita y/o al producto de enriquecimiento de la misma.

3ª.- Método por el que la calcinación de alunita según la reivindicación 1ª se efectúa con una mezcla de cloruro potásico (KCl) y cloruro sódico (NaCl) en la que la cantidad de una sal solo es un pequeño tanto por ciento de la de la otra (p.ej. 1-10%).

4ª.- Método según la reivindicación 1ª, por el que la disolución de la alúmina (Al_2O_3) impura producida se hace con el ácido clorhídrico (HCl) diluido recuperado tras la calcinación de alunita, o con ácido clorhídrico de concentración mucho más fuerte, producido mezclando el ácido diluido antes mencionado con el ácido concentrado producido en la conversión de $AlCl_3$ a Al_2O_3 .

5ª.- Método según la reivindicación 1ª, por el que se produce sílice (SiO_2) pura, de grano fino, como resultado de la disolución en ácido clorhídrico (HCl) caliente de todas las impurezas alcalinas; la sílice en cuestión se podría usar a veces como fuente de dióxido de titanio (TiO_2).

6ª.- METODO DE TRATAMIENTO DE ALUMINA".

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

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

Madrid, 25. SEI. 1976

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder



5

10

15

20

25

30

MLB.-