

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

AH



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19	ES	11	NUMERO	477348	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	31-1-79		

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
			C22B		

54	TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO PREVIO DE MATERIALES ALUMINOSOS, PARA EXTRACCION DE ALUMINIO.	
<b>CADUCADO</b>	

71	SOLICITANTE (ES)
EMPRESA NACIONAL DEL ALUMINIO, S.A.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
Gral. Sanjurjo, 4 - MADRID	

72	INVENTOR (ES)
Prof. Dr. Luis Fernandez Velasco y Dr. Ing. Jose Pedro Sancho Martinez, de nacionalidad española.	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU	

1 La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento previo de materiales aluminosos para extracción de aluminio.

5 Es bien conocido el hecho de que hasta el momento y con escasas excepciones se vienen utilizando las bauxitas como única mena de aluminio en los diversos países productores de éste metal básico. Por ello es apremiante la necesidad de poner a disposición de la industria del aluminio nuevas materias primas a la vez que se potencian recursos minerales nacionales propios hasta el momento no utilizados.

10 No menos conocidos son los esfuerzos realizados desde antiguo para poner a punto procedimientos que aprovechan el aluminio de otros materiales primarios y secundarios que lo contienen y que se encuentran de forma muy extendida en la corteza terrestre.

15 Excepción hecha de algunos procedimientos para tratar alunitas y del procedimiento del aluminato de cal para tratar arcillas o esquistos e incluso cenizas de carbón no han obtenido desarrollo industrial ninguno de los múltiples procedimientos de base ácida o básica profundamente estudiados desde casi el comienzo de la industria del aluminio. Pero aún los procedimientos desarrollados sólo pueden justificar su economía y no sin dificultad con la valoración de los subproductos; cemento, sales no aluminicas, abonos, que en algún caso sobrepasan con mucho en cantidad la producción de alúmina - el cemento del procedimiento del aluminato de cal supone unas ocho veces la cantidad de alúmina producida. De todas formas estos procedimientos no se han extendido en el arca occidental.

20  
25  
30 El único procedimiento en vias de desarrollo de

1 base ácida conocido, que tiene perspectivas de prosperidad  
utiliza menas de tipo diverso (arcillas, esquistos o cenizas)  
pero está basado en un ataque ácido sulfúrico con alta con-  
centración de ácido (50%) y posterior cristalización del alu-  
5 minio con clorhídrico gas en forma de cloruro de aluminio.  
Este procedimiento se enfrenta a un problema de materiales  
al usar ácidos muy concentrados y tener dos ácidos en el cir-  
cuito.

10 Otro problema que se presenta en los métodos áci-  
dos es el hecho de que los materiales arcillosos que se tra-  
tan pueden ser muy frecuentemente mixtos, estando constitui-  
dos por caolinita, illita, clorita, montmorillonita, interes-  
tratificados, etc. Si bien por activación térmica, como es  
15 uso de general entre 500 y 700° C, se pueden hacer más ata-  
cables algunos minerales arcillosos como la caolina - cuya  
estructura cristalina se rompe totalmente -, esto no sucede  
con la mayoría de los otros minerales arcillosos y muy en par-  
ticular la illita y la clorita que conserva e incluso mejoran  
su estructura cristalina al ser calcinadas a las menciona-  
20 das temperaturas. Esto puede hacer incluso más inatacables  
los minerales arcillosos problemáticos.

25 El procedimiento objeto del presente invento vie-  
ne a soslayar los problemas de solubilización del aluminio  
que presentan la mayoría de materiales arcillosos masivos,  
los esquistos hulleros y las pizarras de los que se disponen  
abundantemente en muchos países industrializados y que tie-  
nen escasas aplicaciones o ninguna para las industrias cerá-  
mica y de refractarios, por sus relativas bajas leyes, con-  
tenido en impurezas, carácter diverso de los arcillosos, etc.

30 El procedimiento objeto del presente invento des-

1. truye la estructura cristalina que tienen los materiales arcillosos principalmente la caolinita, la illita, la clorita, la montmorillonita, los interestratificados y otros minerales arcillosos mediante aplicación de energía mecánica sobre los minerales, que se puede llevar a cabo utilizando cualquier molino eficaz, como un molino de anillos, un molino de bolas, de barras o un molino chileno y en general cualquier molino que desarrolle un alto grado de trabajo, con componente importante de esfuerzos de cizallamiento.

5  
10  
15  
Mediante el presente invento es posible hacer soluble el aluminio de los minerales arcillosos con o sin calcinación previa en condiciones de acidez mucho más bajas que las de los procesos conocidos con excesos inferiores y en tiempos inferiores. Esto se consigue con moliendas que oscilan de algunos minutos a varias horas en función de la eficacia del molino, que se pone de manifiesto por la destrucción de las estructuras cristalinas reveladas por los diagramas de Rayos X.

20  
25  
30  
Así, mientras la mayoría de las patentes conocidas sobre ataque de arcillas, incluso cuando son mayoritariamente caoliniticas preconizan el uso de ácido con elevada concentración: por ejemplo ácido sulfúrico de 40% en los trabajos del Bureau of Mines y ácido sulfúrico del 50% en los trabajos de Pechiney. En el caso del presente invento menas potenciales muy iliticas, una vez activadas mecanicamente, son atacadas con tiempos inferiores o del mismo orden por ácido sulfúrico de concentraciones como 5%, 15%, no siendo necesario superar la acidez del 20% para el casi agotamiento (más del 90% de extracción del Al.) utilizando cantidades practicamente estequiométricas y en tiempos no superiores

1 a dos horas. En el caso del ataque con ácido nítrico o ácido  
clorhídrico los efectos son similares cuando se usa el mine-  
5 ral activado mecánicamente obteniéndose una mayor atacabili-  
dad y por tanto extracción del Al. con concentraciones infe-  
riores con menores excesos y en tiempos iguales o inferiores.

Se consigue de esta forma el diseño de una planta  
de tratamiento con materiales convencionales para manejar áci-  
dos como el sulfúrico de concentraciones no superiores al -  
20%, evitándose la necesidad de usar materiales especiales  
10 en los reactores, como el grafito. Mediante este procedimien-  
to se puede disponer de un producto activado con un gran po-  
der neutralizante superior al de la arcilla simplemente cal-  
cinada.

El procedimiento permite su aplicación a la purifi-  
15 cación de contaminantes, hierro y/o calcálicas de las solu-  
ciones de ataque de otros procesos de base sulfurico con ele-  
vada acidez o sequedad, acortando los tiempos de los trata-  
mientos de precipitación de sales basicas complejas de hie-  
rro que se efectúan a temperaturas elevadas, logrando bajar  
20 las perdidas de aluminio debidas al uso de la mena activada  
como neutralizante.

Por este procedimiento se consigue una arcilla,  
equisto hullero o pizarra activada que puede ser la materia  
25 base de un procedimiento de ataque ácido de baja concentra-  
ción y materiales de construcción convencionales, pudiendo  
tambien usarse de una forma parcial en los esquemas de tra-  
tamiento con ácido fuerte, en los que se dispone de líquidos  
de proceso o residuales acidos de concentraciones bajas in-  
30 feriores o del orden del 20% y que pueden atacar perfectamen-  
te el mencionado producto aumentando los rendimientos de aci-

1 do y de aluminio.

Se ha caracterizado la caolinita por los picos - 7,00 y 3,56 Å. La ilita por los picos 10,05 y 5,00 Å y la clorita y la montmorillonita por el pico de 14 Å y 3,52 Å.

5 Se ha visto que la molienda continuada produce en los materiales arcillosos mencionados en la presente memoria una - disminución de los tamaños de partícula y una distorsión en la red cristalina lo que se traduce en un ensanchamiento de los picos característicos de difracción hasta que finalmente 10 estos desaparecen, momento en el que pensamos que la estructura cristalina ha desaparecido quedando pues la sílice y la alúmina de los arcillosos sin la unión del silicato y sin estructura cristalina propia. Se han estudiado los efectos 15 de la molienda en material calcinado y sin calcinar, así como se han sometido a posterior calcinación los materiales - previamente activados mecánicamente.

A continuación se describen unos ejemplos aclaratorios e indicativos aunque no limitativos. Se refieren los 20 ejemplos a las transformaciones que se observan en los minerales arcillosos que ponen de manifiesto su activación mecánica. Así como la comprobación de esta por ensayos de atacabilidad comparativos con los de los materiales tratados tradicionalmente.

25 Ejemplo 1.-

Se han utilizado un material arcilloso de la siguiente composición aproximada:

Caolinita	24%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20%	Ti <sub>2</sub> O	1,1
Ilita	31%	SiO <sub>2</sub>	57%	Otros	14,2
Interestratificados	5%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,6%		
30 Cuarzo	28%	K <sub>2</sub> O	2,1%		
Otros	12%				

1 Esta arcilla sin calcinación previa se molió durante los tiempos de 80 seg., 2 min. y 4 min. en un molino de anillos. Las intensidades de los picos de la ilita fueron:

5

	0 seg.	80 seg.	2 min.	4 min.
10,05 Å	35	31	15	10
5,00 Å	15	10	11	0

Las intensidades de los picos de la caolinita:

10

	0 seg.	80 seg.	2 min.	4 min.
7,00 Å	50	44	21	12
3,56 Å	25	22	20	0

Ejemplo 2º-

15 La arcilla definida en el ejemplo 1 calcinada una hora 600º C., se molió durante los tiempos de un minuto, dos y cuatro en molino de anillos. Las intensidades de los picos de la ilita fueron:

20

	0 min.	1 min.	2 min.	4 min.
10,05 Å	16	12	0	0
5,00 Å	10	0	0	0

Las intensidades de los picos de la clorita-montmorillonita:

25

	0 min.	1 min.	2 min.	4 min.
14,00 Å	10	0	0	0

Ejemplo 3º-

30 La arcilla definida en el ejemplo 1 calcinada una hora a 700º C se molió en molino de anillos durante tiempo de un minuto, dos y cinco. Las intensidades de los picos de la ilita fueron:

1

	0 min.	1 min.	2 min.	5 min.
10,05 Å	14	10	0	0
5,00 Å	17	7	0	0

Las intensidades de los picos de la caolinita:

5

	0 min.	1 min.	2 min.	5 min.
7,00 Å	0	0	0	0
3,56 Å	13	0	0	0

Ejemplo 4º.-

10 La arcilla definida en el ejemplo 1 molida a diferentes tiempos en molino de anillos fue posteriormente calcinada a 600º C durante una hora: Las intensidades de la ilita:

15

	0 min.	1 min.	2 min.	5 min.
10,05 Å	16	15	13	0
5,00 Å	10	15	10	0

Ejemplo 5º.-

20 La arcilla definida en el ejemplo 1 calcinada a 700º C durante una hora fue molida durante diferentes tiempos en molino de bolas. Las intensidades de la ilita fueron las siguientes:

	0 min.	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	6 h.
10,05 Å	17	15	13	10	6	0
5,00 Å	18	15	13	9	0	0

25 Las intensidades de un pico de clorita-montmorillonita

	0 min.	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	6 h.	10 h.
14,00 Å	12	12	12	14	13	9	9
3,52 Å	10	10	10	10	10	10	10

1 Ejemplo 6º.-

Se utilizó en este ejemplo un esquistó hullero típico molido previamente a 0,1 min. y con la composición siguiente:

5

Caolinita	11 %	SiO <sub>2</sub>	52,3%
Ilita	46%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,5%
Clorita ferrífera	9%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,8%
Cuarzo	20%	K <sub>2</sub> O	3,4%
10 Interestratificados	6%	MgO	1,4%
Otros	8%	CaO	0,9%
		TiO <sub>2</sub>	1,0%
		Otros	13,7%

15 El esquistó sin calcinar se molió en molino de anillos durante unos dos, cinco y diez minutos. Las intensidades de los picos de la ilita fueron:

	0 min.	1 min.	2 min.	5 min.	10 min.
10,05 Å	30	39	36	22	10
5,00 Å	15	17	11	11	6

20 Las intensidades de los picos de la caolinita fueron:

	0 min.	1 min.	2 min.	5 min.	10 min.
7,00 Å	40	47	42	19	0
3,36 Å	25	24	20	10	0

25 Las intensidades de los picos clorita-montmorillonita:

	0 min.	1 min.	2 min.	5 min.	10 min.
14,00 Å	2	--	10	2	0
3,52 Å	22	29	24	17	8

1 Ejemplo 7º.-

La misma muestra del ejemplo 6 calcinada a 600º C durante una hora se molió cinco minutos. Las intensidades de la ilita fueron:

5

	0 min.	5 min.
10,05 Å	19	0
5,00 Å	19	0

Las intensidades de la clorita montmorillonita fueron:

10

	0 min.	5 min.
14,00 Å	23	2
3,52 Å	--	9

Ejemplo 8º.-

15 Muestras de la arcilla del Ejemplo 1 calcinada a 600º C molida tiempos diferentes en un molino de anillos de alta eficacia presentaron los siguientes valores de extracción en función del tiempo comparándolos con una muestra solamente calcinada, al ser sometidos a ataque con ácido sulfúrico al 5% a ebullición en cantidad estequiométrica para los óxidos de aluminio, hierro y potasio presentes:

20

---

25

---

30

1

Para cinco minutos de ataque las extracciones fueron:

Arcilla calcinada solamente	31% del Al	17% del Fe	15% del K
Arcilla calcinada molida 1 min.	35% " "	20% " "	21% " "
Arcilla calcinada molida 2 min.	41% " "	23% " "	32% " "
Arcilla calcinada molida 5 min.	50% " "	28% " "	52% " "

5

Para cuarenta minutos de ataque las extracciones fueron:

Arcilla calcinada solamente	46% del Al	28% Fe	20% del K
Arcilla calcinada molida 1 min.	51% del Al	34% Fe	30% del K
Arcilla calcinada molida 2 min.	60% del Al	40% Fe	32% del K
Arcilla calcinada molida 5 min.	65% del Al	54% Fe	40% del K

10

15

Para dos horas de ataque las extracciones fueron:

Arcilla calcinada solamente	51% del Al	39% Fe	21% del K
Arcilla calcinada molida 1 min.	56% del Al	45% Fe	26% del K
Arcilla calcinada molida 2 min.	70% del Al	54% Fe	41% del K
Arcilla calcinada molida 5 min.	75% del Al	62% Fe	50% del K

20

25

30

1

Para cinco minutos de ataque las extracciones fueron

	Arcilla calcinada solamente	31% del Al	17
	Arcilla calcinada molida 1 min.	35% " "	20
5	Arcilla calcinada molida 2 min.	41% " "	23
	Arcilla calcinada molida 5 min.	50% " "	28

Para cuarenta minutos de ataque las extracciones fu

10

	Arcilla calcinada solamente	46% del Al	28
	Arcilla calcinada molida 1 min.	51% del Al	34
	Arcilla calcinada molida 2 min.	60% del Al	40
	Arcilla calcinada molida 5 min.	65% del Al	54

15.

Para dos horas de ataque las extracciones fueron:

	Arcilla calcinada solamente	51% del Al	39
	Arcilla calcinada molida 1 min.	56% del Al	45
	Arcilla calcinada molida 2 min.	70% del Al	54
	Arcilla calcinada molida 5 min.	75% del Al	62

20

25

30

10 minutos de ataque las extracciones fueron:

inicialmente	31% del Al	17% del Fe	15% del K
después de 1 min.	35% " "	20% " "	21% " "
después de 2 min.	41% " "	23% " "	32% " "
después de 5 min.	50% " "	28% " "	52% " "

15 minutos de ataque las extracciones fueron:

inicialmente	46% del Al	28% Fe	20% del K
después de 1 min.	51% del Al	34% Fe	30% del K
después de 2 min.	60% del Al	40% Fe	32% del K
después de 5 min.	65% del Al	54% Fe	40% del K

24 horas de ataque las extracciones fueron:

inicialmente	51% del Al	39% Fe	21% del K
después de 1 min.	56% del Al	45% Fe	26% del K
después de 2 min.	70% del Al	54% Fe	41% del K
después de 5 min.	75% del Al	62% Fe	50% del K

---

---

Ejemplo 9a.-

Muestra de la arcilla del ejemplo 1 calcinada a 600°C molida tiempos diferentes en un molino de bolas, presentaron los siguientes valores de extracción en función del tiempo al com- pararlo con una muestra solamente calcinada, al ser sometidos a ataque con ácido sulfúrico al 5% a ebullición en cantidad estequiométrica para los óxidos de aluminio, hierro y potasio presentes.

Para cinco minutos de atque las extracciones fueron:

Arcilla calcinada solamente	31% del Al	17% del Fe	15% del K
Arcilla calcinada molida 1 hora	37% del Al	19% del Fe	20% del K
Arcilla calcinada molida 2 horas	38% del Al	20% del Fe	23% del K
Arcilla calcinada molida 4 horas	46% del Al	26% del Fe	31% del K
Arcilla calcinada molida 9 horas	55% del Al	29% del Fe	54% del K

Para cuarenta minutos de ataque las extracciones fueron:

Arcilla calcinada solamente	46% del Al	28% del Fe	20% del K
Arcilla calcinada molida 1 hora	48% del Al	34% del Fe	25% del K
Arcilla calcinada molida 2 horas	54% del Al	34% del Fe	28% del K
Arcilla calcinada molida 4 horas	61% del Al	35% del Fe	34% del K
Arcilla calcinada molida 9 horas	67% del Al	53% del Fe	39% del K

Para 120 minutos de ataque las extracciones fueron:

Arcilla calcinada solamente	51% del Al	39% del Fe	21% del K
Arcilla calcinada molida 1 hora	54% del Al	40% del Fe	26% del K
Arcilla calcinada molida 2 horas	62% del Al	50% del Fe	39% del K
Arcilla calcinada molida 4 horas	65% del Al	50% del Fe	40% del K
Arcilla calcinada molida 9 horas	73% del Al	50% del Fe	47% del K

1

Ejemplo 92.-

5

Muestra de la arcilla del ejemplo 1 calcinada a 600°C en un molino de bolas, presentaron los siguientes valores de extracción al ser sometidos a ebullición en cantidad estequiométrica para los óxidos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para cinco minutos de ataque las extracciones fueron:

10

Arcilla calcinada solamente	31% del Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Arcilla calcinada molida 1 hora	37% del Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Arcilla calcinada molida 2 horas	38% del Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Arcilla calcinada molida 4 horas	46% del Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Arcilla calcinada molida 9 horas	55% del Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

15

Para cuarenta minutos de ataque las extracciones fueron:

20

Arcilla calcinada solamente	46% del Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Arcilla calcinada molida 1 hora	48% del Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Arcilla calcinada molida 2 horas	54% del Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Arcilla calcinada molida 4 horas	61% del Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Arcilla calcinada molida 9 horas	67% del Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

25

Para 120 minutos de ataque las extracciones fueron:

Arcilla calcinada solamente	51% del Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Arcilla calcinada molida 1 hora	54% del Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Arcilla calcinada molida 2 horas	62% del Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Arcilla calcinada molida 4 horas	65% del Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Arcilla calcinada molida 9 horas	73% del Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

30

La arcilla del ejemplo 1 calcinada a 600° C molida tiempos diferentes en  
se presentaron los siguientes valores de extracción en función del tiempo al com-  
solamente calcinada, al ser sometidos a ataque con ácido sulfúrico al 5%  
estequiométrica para los óxidos de aluminio, hierro y potasio presentes.  
minutos de ataque las extracciones fueron:

ante	31% del Al	17% del Fe	15% del K
1 hora	37% del Al	19% del Fe	20% del K
2 horas	38% del Al	20% del Fe	23% del K
4 horas	46% del Al	26% del Fe	31% del K
9 horas	55% del Al	29% del Fe	54% del K

a minutos de ataque las extracciones fueron:

ante	46% del Al	28% del Fe	20% del K
1 hora	48% del Al	34% del Fe	25% del K
2 horas	54% del Al	34% del Fe	28% del K
4 horas	61% del Al	35% del Fe	34% del K
9 horas	67% del Al	53% del Fe	39% del K

atos de ataque las extracciones fueron:

ante	51% del Al	39% del Fe	21% del K
1 hora	54% del Al	40% del Fe	26% del K
2 horas	62% del Al	50% del Fe	39% del K
4 horas	65% del Al	50% del Fe	40% del K
9 horas	73% del Al	50% del Fe	47% del K

Ejemplo 10g.-

Muestras de arcilla sin calcinar del ejemplo 1 fueron molidas tiempos diferentes en molino de anillos y atacadas posteriormente con ácido sulfúrico al 5% a ebullición en cantidad estequiométrica para los óxidos de aluminio, hierro y potasio.

A los 5 minutos de ataque las extracciones fueron:

Arcilla cruda	1% del Al	52% del Fe	4% del K
Arcilla cruda molida 5 min.	22% del Al	68% del Fe	17% del K

A los 40 minutos de ataque las extracciones fueron:

Arcilla cruda	5% del Al	62% del Fe	4% del K
Arcilla cruda molida 5 min.	29% del Al	75% del Fe	18% del K

A los 120 minutos de ataque las extracciones fueron:

Arcilla cruda	6% del Al	63% del Fe	6% del K
Arcilla cruda molida 5 min.	34% del Al	75% del Fe	21% del K

Ejemplo 11g.-

Los esquistos hulleros del ejemplo 6 molidos previamente a 0,1 mm. y calcinados a 650°C han sido sometidos a ataque con ácido sulfúrico al 5%, en cantidad estequiométrica para el Al, Fe y K presentes en el mineral, molidos durante 5 minutos en molino de anillos y sin moler. Los resultados de extracción son los siguientes:

A los 5 minutos de ataque las extracciones son:

Esquistos calcinado	14% del Al	56% del Fe	10% del K
Esquistos calcinado molido 5 min.	60% del Al	49% del Fe	67% del K

A los 45 minutos de ataque las extracciones son:

Esquistos calcinado	26% del Al	55% del Fe	14% del K
Esquistos calcinado molido 5 min.	67% del Al	51% del Fe	70% del K

A los 120 minutos de ataque las extracciones son:

Esquistos calcinado	28% del Al	61% del Fe	14% del K
Esquistos calcinado molido 5 min.	80% del Al,	64% del Fe	83% del K

1 Ejemplo 10º.-

Muestras de arcilla sin calcinar del ejemplo 1 fueron molidas en un molino de anillos y atacadas posteriormente con ácido sulfúrico de pureza tequiométrica para los óxidos de aluminio, hierro y potasio.

A los 5 minutos de ataque las extracciones fueron:

Arcilla cruda 1% del Al  
Arcilla cruda molida 5 min. 22% del Al

A los 40 minutos de ataque las extracciones fueron:

10 Arcilla cruda 5% del Al  
Arcilla cruda molida 5 min. 29% del Al

A los 120 minutos de ataque las extracciones fueron:

Arcilla cruda 6% del Al  
Arcilla cruda molida 5 min. 34% del Al

15 Ejemplo 11º.-

Los esquistos hulleros del ejemplo 6 molidos previamente a 650º C han sido sometidos a ataque con ácido sulfúrico al 5%, en el Al, Fe y K presentes en el mineral, molidos durante 5 minutos en un molino de anillos. Los resultados de extracción son los siguientes:

A los 5 minutos de ataque las extracciones son:

Esquistos calcinado 14% del Al  
Esquistos calcinado molido 5 min. 60% del Al

A los 45 minutos de ataque las extracciones son:

25 Esquistos calcinado 26% del Al  
Esquistos calcinado molido 5 min. 67% del Al

A los 120 minutos de ataque las extracciones son:

Esquistos calcinado 28% del Al  
Esquistos calcinado molido 5 min. 80% del Al,

illa sin calcinar del ejemplo 1 fueron molidas tiempos diferentes en  
posteriormente con ácido sulfúrico al 5% a ebullición en cantidad es-  
s de aluminio, hierro y potasio.

de ataque las extracciones fueron:

1% del Al	52% del Fe	4% del K
22% del Al	68% del Fe	17% del K

s de ataque las extracciones fueron:

5% del Al	62% del Fe	4% del K
29% del Al	75% del Fe	18% del K

os de ataque las extracciones fueron:

6% del Al	63% del Fe	6% del K
34% del Al	75% del Fe	21% del K

ulleros del ejemplo 6 molidos previamente a 0,1 mm. y calcinados a  
ataque con ácido sulfúrico al 5%, en cantidad estequiométrica para  
l mineral, molidos durante 5 minutos en molino de anillos y sin mo-  
cción son los siguientes:

de ataque las extracciones son:

	14% del Al	56% del Fe	10% del K
min.	60% del Al	49% del Fe	67% del K

s de ataque las extracciones son:

	26% del Al	55% del Fe	14% del K
min.	67% del Al	51% del Fe	70% del K

os de ataque las extracciones son:

	28% del Al	61% del Fe	14% del K
min.	80% del Al,	64% del Fe	83% del K

Ejemplo 129.-

Los esquistos hulleros del ejemplo 6 anterior se sometieron a ataque con ácido clorhídrico al 5%, en cantidad estequiométrica para el Al, Fe y K, molidos 5 minutos en molino de anillos y sin moler. Los resultados de extracción son los siguientes:

A los 30 minutos de ataque las extracciones son:

Esquistos calcinados	25% del Al	68% del Fe	14% del K
Esquistos calcinados molidos 5 min.	65% del Al	88% del Fe	62% del K

Ejemplo 130.-

El esquisto hullero del ejemplo anterior se sometió a ataque con ácido nítrico al 5% en cantidad estequiométrica para el Al, Fe y K presentes, molido cinco minutos en molino de anillos y sin moler. Los resultados de extracción son los siguientes:

A los 30 minutos de ataque las extracciones son:

Esquisto calcinado	21% del Al	32% del Fe	14% del K
Esquisto calcinado molido 5 min.	60% del Al	35% del Fe	59% del K

Ejemplo 149.-

Una muestra de arcilla del ejemplo 1, calcinada a 650°C fue molida durante 10 minutos en un molino de anillos, y atacada posteriormente con ácido sulfúrico al 5%, a ebullición, en cantidad estequiométrica para los óxidos de aluminio, hierro y potasio. A los 90 minutos de ataque las extracciones fueron:

90% del Al	33% del Fe	86% del K
------------	------------	-----------

1

5

10

15

20

25

30

1

Ejemplo 12º.-

5

Los esquistos hulleros del ejemplo 6 anterior se s  
clorhídrico al 5%, en cantidad estequiométrica para el Al, Fe y  
no de anillos y sin moler. Los resultados de extracción son lo

A los 30 minutos de ataque las extracciones son:

Esquistos calcinados	25% del Al
Esquistos calcinados molidos 5 min.	65% del Al

10

Ejemplo 13º.-

15

El esquisto hullero del ejemplo anterior se sometió  
al 5% en cantidad estequiométrica para el Al, Fe y K presentes,  
de anillos y sin moler. Los resultados de extracción son los si

A los 30 minutos de ataque las extracciones son:

Esquisto calcinado	21% del Al
Esquisto calcinado molido 5 min.	60% del Al

20

Ejemplo 14º.-

25

Una muestra de arcilla del ejemplo 1, calcinada a 65  
tos en un molino de anillos, y atacada posteriormente con ácido  
en cantidad estequiométrica para los óxidos de aluminio, hierro  
ataque las extracciones fueron:

90% del Al

33% del

30

stos hulleros del ejemplo 6 anterior se sometieron a ataque con ácido  
antidad estequiométrica para el Al, Fe y K, molidos 5 minutos en moli-  
ler. Los resultados de extracción son los siguientes:

minutos de ataque las extracciones son:

	25% del Al	68% del Fe	14% del K
idos 5 min.	65% del Al	88% del Fe	62% del K

to hullero del ejemplo anterior se sometió a ataque con ácido nítrico  
quiométrica para el Al, Fe y K presentes, molido cinco minutos en molino  
. Los resultados de extracción son los siguientes:

minutos de ataque las extracciones son:

	21% del Al	32% del Fe	14% del K
ido 5 min.	60% del Al	35% del Fe	59% del K

de arcilla del ejemplo 1, calcinada a 650° C fue molida durante 10 minu-  
llos, y atacada posteriormente con ácido sulfúrico al 5%, a ebullición,  
rica para los óxidos de aluminio, hierro y potasio. A los 90 minutos de  
: fueron:

90% del Al	33% del Fe	86% del K
------------	------------	-----------

1 Ejemplo 15<sup>o</sup>.-

5 Una muestra de arcilla del ejemplo 1, calcinada a 650<sup>o</sup> C fue molida durante 10 minutos en un molino de anillos, y atacada posteriormente con ácido sulfúrico al 15%, a ebullición, en cantidad estequiométrica para los óxidos de aluminio, hierro y potasio. A los 90 minutos de ataque las extracciones fueron:

91% del Al                      39% del Fe                      87% del K

10 Ejemplo 16<sup>o</sup>.-

15 Una muestra de esquisto del ejemplo 6, calcinada a 650<sup>o</sup> C fue molida durante 10 minutos en un molino de anillos, atacada posteriormente con ácido sulfúrico al 5% a ebullición, en cantidad estequiométrica para los óxidos de aluminio, hierro y potasio. A los 90 minutos de ataque las extracciones fueron:

93% del Al                      35% del Fe                      89% del K

20 Ejemplo 17<sup>o</sup>.-

25 Muestra de arcilla del ejemplo 1 calcinadas a 650<sup>o</sup> C, 1 hora fueron molidas durante 5 minutos en molino de anillos y atacadas posteriormente en dos pasos de contracorriente con ácido sulfúrico, en cantidad estequiométrica para los óxidos del Al, Fe, y K, y en tiempo total de una hora.

La concentración del ácido de aportación inicial es del 20%. Las extracciones de aluminio, hierro y potasio fueron:

85% del Al                      90% del Fe                      85% del K

30

---

1 Ejemplo 189.-

5 Muestra de esquisto hullero del ejemplo 69 calcinadas a 650° C y molidas en molino de anillos durante 5 min. han sido sometidas a ataque con ácido sulfúrico en cantidad estequiométrica para Al, Fe y K, en dos pasos en contracorriente y en tiempo total de 1 hora.

10 La concentración de ácido de aportación inicial es del 20% y la extracción de aluminio hierro y potasio fueron:

81% del Al                      85% del Fe                      72% del K

En resumen la Patente de Invención que se solicita debiera recaer sobre las siguientes:

15 REIVINDICACIONES

15 1a.- PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO PREVIO DE MATERIALES ALUMINOSOS, PARA EXTRACCION DE ALUMINIO, que estando orientado hacia la permisividad de diseño de una planta de tratamiento con materiales convencionales para manejar ácidos como el sulfurico, de concentraciones no superiores al 20%, evitandose la necesidad de uso de materiales especiales en los reactores, como grafito, permitiendo disponer de un producto activado con un gran poder neutralizante superior al de la arcilla simplemente calcinada, y siendo aplicable a la purificación de contaminantes, hierro y/o calcalinas de las soluciones de ataque de otros procesos de base sulfurico con elevada acidez o a sequedad, acortando los tiempos de los tratamientos de precipitación de sales básicas complejas de hierro que se efectuan a temperaturas elevadas, logrando bajar las perdidas de aluminio debidas al uso de la mena activada como neutralizante, y en orden a obtener una arcilla

20

25

30

1 esquisto hullero o pizarra activada que puede ser la materia  
base de un procedimiento de ataque ácido de baja concentra-  
ción y materiales de construcción convencionales, o que pue-  
5 de usarse de una forma parcial en los esquemas de tratamien-  
to con ácido fuerte en los que se dispone de líquidos de pro-  
ceso o residuales ácidos de concentraciones bajas, infe-  
riores o del orden del 20% y que pueden atacar perfectamente  
el mencionado producto aumentando los rendimientos de ácido  
y de aluminio, esencialmente se caracteriza porque se reali-  
10 za una activación mecánica por molienda, aplicable tanto a  
las arcillas caoliniticas como a materiales arcillosos con  
elevada cantidad de constituyentes no caoliniticos, como illi-  
ta, clorita, montmorillonita e interestratificados, con el  
fin de proceder posteriormente al beneficio del aluminio y  
15 de otros cationes valiosos mediante ataque ácido.

20 2ª.- PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO PREVIO DE MATE-  
RIALES ALUMINOSOS, PARA EXTRACCION DE ALUMINIO, según rei-  
vindicación 1ª, caracterizado porque se realiza el ataque  
del material aluminoso activado mecánicamente con ácido sul-  
furico, clorhídrico o nítrico, y otros ácidos usados en ar-  
cillas de concentraciones bajas, como puede ser 5% de ácido  
sulfurico, y nunca mas del ácido sulfúrico al 20%, a ebulli-  
ción en tiempos del orden de 2 horas y con excesos casi es-  
tequiométricos para Al, Fe, K y, otros cationes solubles al  
ataque, consiguiendose elevadas extracciones de aluminio que  
25 pueden superar el 90% trabajando a contracorriente.

30 3ª.- Se reivindica por último como objeto sobre  
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO PREVIO DE MATERIALES ALUMINOSOS,  
PARA EXTRACCION DE ALUMINIO.

1                    Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de dieciocho páginas  
mecanografiadas.

5                    Madrid, 31 de Enero 1.979

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30