

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

**PATENTE DE INVENCION**

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	479148	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	30 Marzo 1979	

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01F 7/32	

(64) TITULO DE LA INVENCION

Procedimiento para obtener alúmina a partir de soluciones que contienen sulfato de aluminio

(71) SOLICITANTE (ES)

Consejo Superior Investigaciones Científicas

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Serrano, 117 - Madrid-6

(72) INVENTOR (ES)

Antonio de la Cuadra Herrera, José Luis Limpo Gil, Angel Luis Martín y Miguel Fernández Tallante

(73) TITULAR (ES)

Consejo Superior Investigaciones Científicas

(74) REPRESENTANTE

Javier Trueba Gutiérrez

## MEMORIA DESCRIPTIVA

El aluminio se encuentra en la naturaleza en dos formas principales, como un óxido hidratado ( $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ,  $n=1,2,3$ ), y como un silicato complejo en el que, junto con Al y Si, aparecen, en proporciones variables, Fe, Mg, Na, K.

5 Frente a la relativa facilidad de obtención de alúmina a partir de la forma primera, por disolución en sosa e hidrólisis posterior del aluminato sódico formado con recuperación de la sosa, la obtención de la alúmina a partir del silicato presenta los si  
guientes problemas:

- Dificultad de solubilizar la mayor parte del aluminio.
- Dificultad de obtención de un compuesto puro de aluminio.
- 10 - Dificultad de recuperar los reactivos.

Es evidente que, dada la mayor abundancia de los silicatos (arcillas) frente a los óxidos (bauxitas), sería muy ventajoso un proceso que, salvando las anteriores dificultades, permitiera el tratamiento de las arcillas con un consumo térmico y equipo similar al empleado en el proceso Bayer de tratamiento de las bauxitas.

15 El problema de la solubilización de la mayor parte del aluminio de una arcilla ha sido ampliamente investigado, dándose una serie de soluciones más o menos complejas al respecto. De acuerdo con ellas existen por vía húmeda dos caminos, según se siga un ataque en medio alcalino o uno en medio ácido. En los procesos vía ácida, son cuatro los ácidos de interés propuestos: clorhídrico, nítrico, sulfuroso y sulfúrico. De ellos, el sulfúrico presenta en conjunto una serie de ventajas que hacen especialmente  
20 atractivo su uso, entre las que destacan: su precio, su alto punto de ebullición y la existencia de materiales y tecnología perfectamente desarrollada para su utilización. En contrapartida presenta la grave desventaja, hasta ahora no salvada, de la dificultad de separar el aluminio de la solución en una forma tal que conduzca a una alúmina de suficiente pureza y con la granulometría apropiada, siendo esto compatible con unos  
25 consumos térmicos que lo hagan viable económicamente.

El objeto de ésta invención es un proceso que permite resolver estos inconvenientes. Parte de las soluciones obtenidas por un ataque de la arcilla con ácido sulfúrico y permite obtener, pasando por un compuesto intermedio, alúmina de alta pureza  
30 con una granulometría apropiada para su utilización metalúrgica. En el proceso se recu

pera en forma de  $\text{SO}_2$  la mayor parte del ácido sulfúrico empleado, de forma que en una planta convencional puede nuevamente regenerarse el ácido para un nuevo ataque de la materia prima.

5 El proceso consta, tras la solubilización del aluminio en forma de sulfato, de las etapas siguientes:

a) Neutralización del ácido sulfúrico en exceso y eliminación de la mayor parte del hierro y de todo el potasio hasta contenidos menores de 0,01 g/l.

10 b) Obtención de una sal pura de aluminio (sulfato básico de Al y Na), cuya composición química exacta depende, fundamentalmente, de la forma en que se realiza la operación, dejando una solución con baja acidez y bajo contenido en  $\text{Al}^{3+}$ .

c) Descomposición térmica del sulfato básico obtenido, recuperando el  $\text{SO}_2$  en forma de un gas con una riqueza de este compuesto de un 8% ó más.

d) Obtención de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eliminando el  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  que le acompaña, que se recicla al proceso.

15 Pasamos a continuación a describir detalladamente estas etapas:

La primera consiste, esencialmente, en la precipitación, por calentamiento entre 80 y 100°C y agitación durante 2 a 6 horas, del ión potasio con el ión  $\text{Fe}^{3+}$  presente o añadido si no lo hubiera, utilizando como neutralizante óxido de aluminio. Este óxido de aluminio puede proceder de las fuentes siguientes:

20 - bauxita activada (sería una materia prima muy buena pero muy cara).  
- cenizas de central térmica. Presenta la ventaja de coste cero sin embargo su poder neutralizante es bajo y muy variable según la marcha de la central. Supone el inconveniente de la gran cantidad de inertes que incorpora al proceso.

- arcilla activada.

25 Se han ensayado las dos últimas fuentes y, prescindiendo de la recuperación de aluminio que varía según la procedencia y tratamiento de la materia prima, en todos los casos se ha conseguido una eliminación prácticamente total del ión potasio, siempre que quede un contenido final de  $\text{Fe}^{3+}$  en la solución de más de 1 g/l. Para contenidos más bajos de férrico se puede eliminar el ión potasio hasta valores bajos pero superiores a 0,01 g/l.

30 Una vez eliminado el ión potasio, el contenido residual de férrico se pasa a forma ferrosa mediante la adición de un reductor apropiado (hierro, aluminio etc.)

o se elimina por electrolisis o con disolventes, pasándose a la segunda etapa del proceso.

5 En esta etapa la solución, perfectamente filtrada y en ausencia de oxígeno para evitar la oxidación del ión ferroso si lo hubiere, se mezcla en un autoclave con óxido de aluminio y sulfato sódico, calentándose la mezcla entre los 100 y 200°C, preferiblemente entre 115 y 135°C, previa siembra de la solución con cristales de sulfato básico obtenido en una operación anterior. La reacción se puede llevar en continuo o en discontinuo. El tiempo necesario para efectuar la precipitación varía según sea la granulometría que se desea obtener y la temperatura a la que se realiza la reacción. Asimismo, la composición química del producto obtenido, varía con la temperatura y la relación  $Al_2O_3/Al^{3+}$  utilizada. Las condiciones operativas de la precipitación son pues las que determinan tanto la composición química, como la granulométrica del producto obtenido. En general, y a igualdad de las restantes condiciones, una elevación de temperatura da lugar a una disminución en el tamaño de los cristales obtenidos. Lo mismo sucede si la composición de la solución se desvía mucho de la que le corresponde en el equilibrio.

15 Aunque desde el punto de vista de la precipitación en sí, la relación alúmina añadida-aluminio en solución, puede variarse dentro de un margen bastante amplio, desde un punto de vista práctico, especialmente en cuanto a rendimiento y tiempo de reacción se refiere, es muy importante la dosificación de los reactivos. Un aumento de la relación de  $Al^{3+}$ -alúmina añadida para su precipitación, supone disminuir la cinética, obteniéndose cristales mayores, pero quedando una solución con una mayor concentración de  $Al^{3+}$  y  $H_2SO_4$  libre. Por el contrario, si se disminuye esta relación, se obtiene un sulfato básico de cristales más pequeños, a cambio de obtener una solución prácticamente exenta de  $Al^{3+}$  y  $H_2SO_4$ . El exceso de  $Al_2O_3$  no se pierde y sólo supone un mayor reciclo de este producto.

20 La tercera etapa del proceso puede hacerse en una o dos fases, siendo más aconsejable la última solución. Esta consiste en calcinar primero en atmósfera oxidante el sulfato básico a 650°C, eliminando así todo el agua que contiene. Esta fase puede realizarse en discontinuo o en continuo en contracorriente, en cuyo caso mejora la economía térmica del proceso. Una vez deshidratado y sin enfriar, el producto pasa a una segunda fase de calentamiento en atmósfera reductora. Esta segunda fase es muy conve

niente que se lleve a cabo en contracorriente, de manera que el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) que pueda haberse formado por la reacción del dióxido de azufre ( $SO_2$ ) con un exceso de reductor, se oxide, reconvirtiéndose en  $SO_2$  al ser empleado como reductor del producto procedente de la etapa de deshidratación.

5                   Es muy importante que la temperatura del horno no supere los  $700^{\circ}C$  al objeto de evitar la formación de sulfuro de sodio. Como reductor se ha visto que es posible utilizar cualquiera de los gases comunes tales como hidrógeno (como tal o como producto del cracking de hidrocarburos) o monóxido de carbono (también como tal o procedente de la combustión incompleta de compuestos carbonosos).

10                   Como consecuencia de este tratamiento se obtiene una mezcla de óxido de aluminio y sulfato de sodio. Una parte se recicla al proceso, según se ha indicado al explicar la etapa de hidrólisis, mientras que el resto pasa a la última etapa, que puede llevarse a cabo de dos maneras según la pureza del producto requerido.

15                   La primera, que es la más recomendable, consiste en un lavado a fondo con agua para disolver el sulfato sódico, que, en solución, se incorpora a la etapa de hidrólisis, mientras que el óxido restante, tras su secado, es el producto final del proceso.

20                   La otra variante consiste en un lavado que elimine una fracción importante de sulfato sódico, que se incorpora al proceso, seguida del tratamiento del producto que queda con cal y sosa para obtener un aluminato más yeso. Una vez filtrada la solución se somete a hidrólisis el aluminato dando alúmina y sosa. Una parte de esta sosa vuelve al proceso para compensar las pérdidas de sodio, consiguiendo simultáneamente disminuir la fracción de alúmina reciclada.

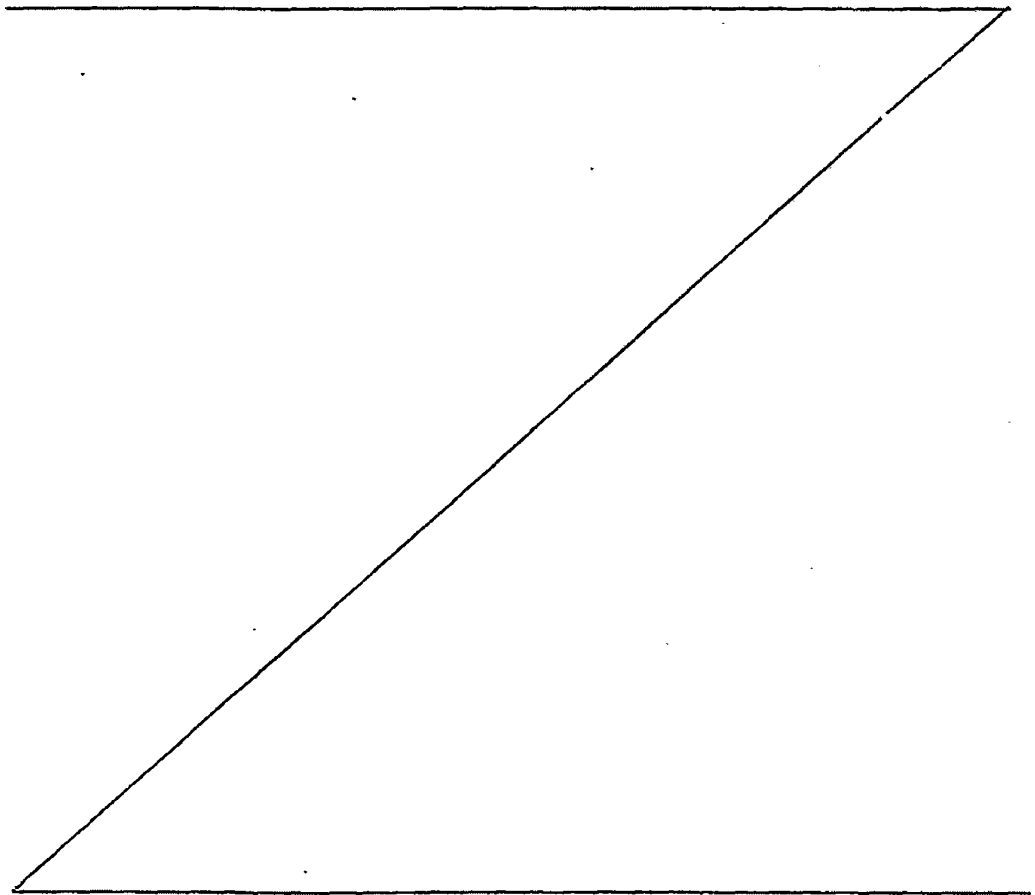
25                   En resumen, el procedimiento objeto de esta memoria consiste esencialmente en precipitar, utilizando alúmina y sulfato sódico, un sulfato básico de aluminio y sodio a partir de una solución de sulfato de aluminio. Calcinar el sulfato básico obteniendo alúmina y sulfato sódico, separar ambos por lavado con agua reciclando al proceso el sulfato sódico, así como una parte de la alúmina obtenida, siendo el resto el producto a obtener.

30                   Sobre esta idea fundamental y de acuerdo con las necesidades del proceso, pueden hacerse una serie de variantes de las cuales sólo vamos a indicar las más importantes. Una es la que corresponde a la iniciación del proceso: por supuesto, el primer sulfato básico ha de obtenerse utilizando una alúmina y un sulfato sódico no proceden

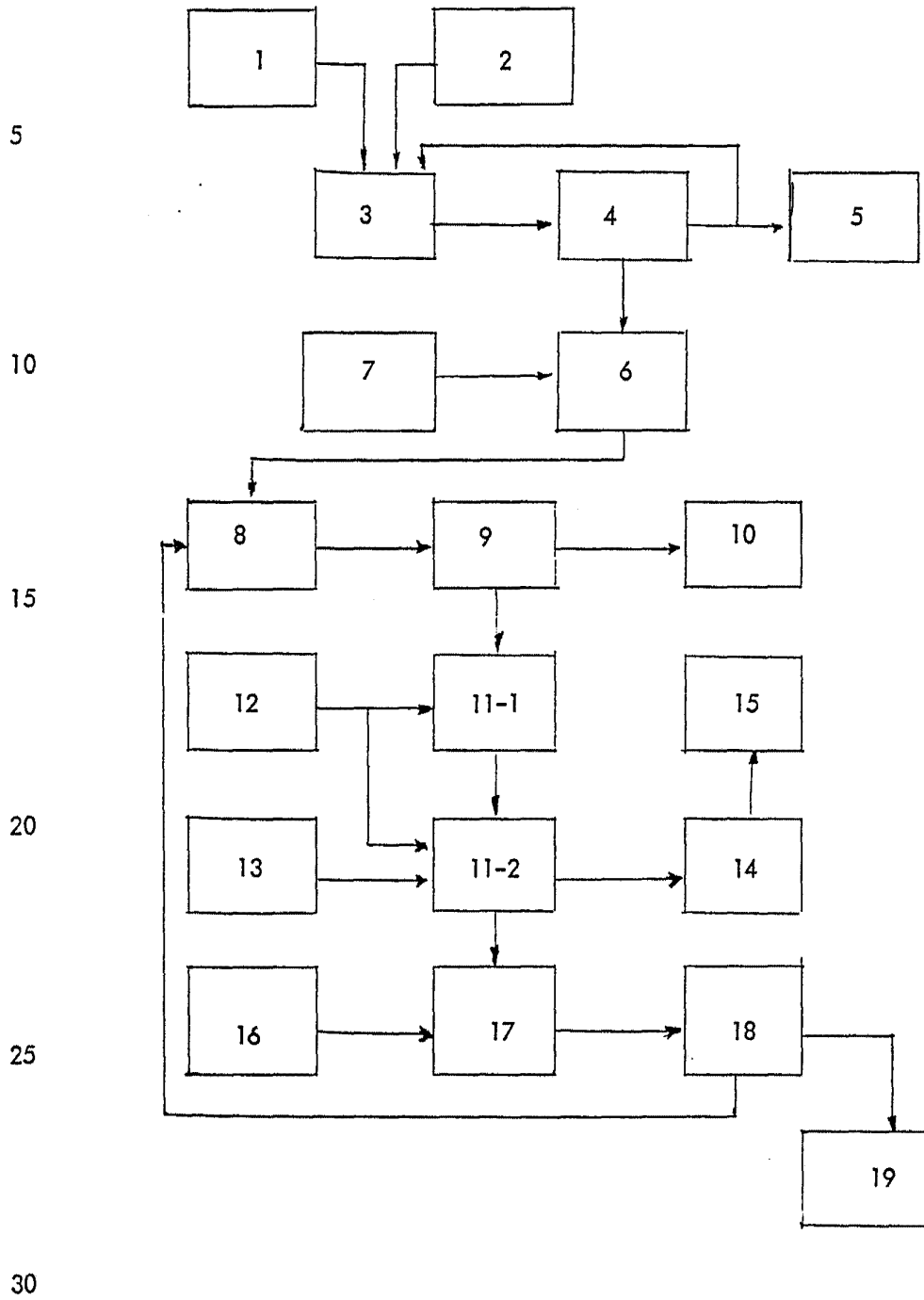
5 te del proceso; en este caso existen dos soluciones obvias, adquirir ambos productos ya que son comerciales (como alúmina se puede utilizar el trihidrato obtenido en un proceso Bayer antes de su calcinación) o bien obtenerlos por reacción de sulfato de aluminio con sosa. Otra variante es la alcalinización con alúmina en el proceso de eliminación de potasio y hierro; es evidente que son muchas las materias primas a poder utilizar. De ellas estimamos que la más conveniente es la que resulta de la descomposición térmica de la arcilla, es decir la propia materia prima debidamente acondicionada.

10 Hechas estas observaciones vamos a dar a continuación un esquema de cómo sería el proceso una vez resueltos los problemas de materias primas necesarias para el arranque. Dado que la transformación de la arcilla en sulfato no es objeto de esta patente, consideramos que se dispone de una solución de sulfato de aluminio obtenida por ataque con ácido sulfúrico de una arcilla, así como de arcilla activada térmicamente.

15



ESQUEMA DEL PROCEDIMIENTO



### Ejemplo de proceso

La solución impura de sulfato de aluminio (1) se lleva a un mezclador (3) consistente en un tanque, debidamente agitado, al que llega también, en la proporción adecuada, la arcilla activada (2) y se mantiene en agitación durante unas dos o tres ho  
5 ras la mezcla para precipitar la jarosita potásica; es de advertir que es muy conveniente añadir siembra de jarosita (obtenida en una operación anterior) al objeto de favorecer la cinética de precipitación. La pulpa obtenida se filtra en (4) y el sólido (5) se elimina en su mayor parte, quedando así una solución libre de ión potasio. Esta solución pasa a otro reactor agitado (6) donde, mediante la adición de chatarra de alumi  
10 nio (7), se reduce el ión férrico a ferroso, quedando la solución lista para el proceso de precipitación.

La solución entra en un autoclave (8) donde llega la alúmina y el sulfato sódico procedente de (18). En este reactor y tras un tiempo variable, dependiente fundamentalmente del tamaño y cantidad de sulfato básico de aluminio que se mantiene en  
15 él como siembra, se obtiene una solución con bajo contenido de aluminio y un precipitado de sulfato básico. En un dispositivo convencional de separación sólido-líquido se separa la solución (10) que podrá desecharse o emplearse para obtener nuevo sulfato de aluminio. El sólido resultante se carga en un horno (11) que trabaja en dos etapas. En la primera (11-1) se procede a la deshidratación a una temperatura de 650°C conse  
20 guida con gases de combustión (12) pasando el producto caliente a la segunda etapa (11-2), donde se sigue el calentamiento, pero añadiendo un gas reductor (13) (por ejemplo CO, gas pobre o simplemente utilizando gases de combustión incompleta). Los gases conteniendo el SO<sub>2</sub> (14) producido en esta segunda etapa se envían a un sistema convencional de producción de ácido sulfúrico (15).

25 Finalmente el producto de la descomposición térmica se somete a un lavado con agua (16) en un reactor (17), de donde se obtiene por decantación una pulpa de alúmina en una solución de sulfato sódico que se recicla en (18) y un residuo sólido que es la alúmina buscada (19).

30

### REIVINDICACIONES

Se reivindica como de nueva y propia invención la propiedad y explotación exclusiva de:

1) "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER ALUMINA A PARTIR DE SOLUCIONES QUE CONTIENEN SULFATO DE ALUMINIO" caracterizado porque a partir de la solución de sulfato de aluminio se precipita un sulfato básico de aluminio y sodio mediante la adición de alúmina y sulfato sódico; posteriormente se calcina este sulfato básico obteniéndose sulfato sódico, que se recicla al proceso, y alúmina.

2) Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado por una etapa de purificación previa a la obtención de sulfato básico de aluminio y sodio, consistente en la neutralización del ácido sulfúrico en exceso y la eliminación del ión potasio mediante la agitación a una temperatura comprendida entre 80 y 100°C de la solución (a la que se añade sulfato férrico si no lo tuviera) con un compuesto que tenga óxido de aluminio soluble en ácido, seguido de la eliminación de ión férrico por un procedimiento convencional.

3) Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado por la descomposición entre 650 y 700°C del sulfato básico de aluminio, preferentemente en dos etapas (una oxidante para eliminar el agua y otra reductora para eliminar el dióxido de azufre), obteniendo un gas que contiene el azufre en forma de  $SO_2$ , que se emplea en fabricar ácido sulfúrico, y un sólido formado por una mezcla de alúmina y sulfato sódico.

4) Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, y 3 caracterizado porque la obtención de sulfato básico de aluminio y sodio se realiza en autoclave, en ausencia de oxígeno y a una temperatura comprendida entre 100 y 300°C, aunque se considera como óptimo el intervalo de 120 a 130°C, mediante agitación con óxido de aluminio y sulfato sódico de la solución de sulfato de aluminio purificada.

5) Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4 caracterizado por utilizar, en el curso del proceso, como óxido de aluminio y sulfato sódico, una parte de los productos obtenidos.

6) Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5 caracterizado por la obtención de alúmina después de separar por disolución el sulfato sódico que le acompaña en el proceso resultante de la calcinación del sulfato básico de aluminio.

7) "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER ALUMINA A PARTIR DE SOLUCIONES QUE CONTIENEN SULFATO DE ALUMINIO", tal y como se describe en el cuer

po de esta memoria y reivindicaciones que consta de diez páginas escritas por una sola cara.

Madrid, 30 de Marzo 1979

Juan Burell