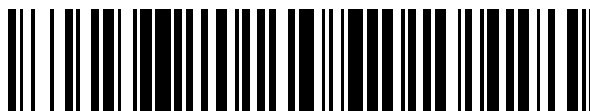


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 879**

51 Int. Cl.:

**C01F 7/06** (2006.01)

**C01F 7/47** (2006.01)

**C22B 3/04** (2006.01)

**C22B 3/22** (2006.01)

**C22B 3/44** (2006.01)

**C22B 21/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2012 E 12004615 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 2676933**

54 Título: **Procedimiento para la descomposición hidroquímica en frío de aluminosilicato ácido de sodio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.03.2015**

73 Titular/es:

**PLEASON VENTURES LTD (100.0%)  
Maryvonne Court 2nd Floor, Office 203, 159  
Leontiou A Street  
Limassol, CY**

72 Inventor/es:

**WELTER, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

**AZNÁREZ URBIETA, Pablo**

**ES 2 531 879 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la descomposición hidroquímica en frío de aluminosilicato ácido de sodio.

La invención se refiere a la metalurgia no ferrosa, en particular al campo de la producción de alúmina mediante el procedimiento hidroquímico alcalino.

5 El procedimiento hidroquímico alcalino para el procesamiento de minerales de aluminosilicato con el fin de obtener alúmina entra en consideración principalmente para bauxitas pobres en silicio, mientras que para otros minerales de aluminosilicato (bauxitas ricas en silicio) sólo se valora de forma limitada o no es aplicable (en caso de arcillas, rocas similares a la bauxita o silimanitas) debido a las grandes pérdidas de componentes útiles, como óxido de sodio y de  
10 aluminio con aluminosilicato ácido de sodio (véase Spravocnik metallurga po cvetnym metallam. Proizvodstvo glinozema, M., Metallurgija, 1970, p. 141).

En la producción de alúmina mediante el procedimiento hidroquímico alcalino, el dióxido de silicio contenido en el mineral a procesar se une al aluminosilicato ácido de sodio  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  insoluble en medios alcalinos. La formación del aluminosilicato ácido de sodio  
15 provoca pérdidas de componentes utilizables, es decir óxido de sodio y aluminio, en el lodo rojo presente en las escorias durante el procesamiento de bauxitas de alta calidad. En el procesamiento de bauxitas de calidad inferior, con un alto contenido en dióxido de silicio, las pérdidas de componentes utilizables en el lodo rojo son tan altas que éstos han de seguir siendo procesados por sinterización.

20 Es conocida la variante consecutiva del procesamiento de bauxitas ricas en silicio mediante el procedimiento de sinterización de Bayer (véase A.I. Lajner, Proizvodstvo glinozema, M., Metallurgija, 1961, p. 575). De acuerdo con este procedimiento, el lodo rojo con un alto contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  se sinteriza en una mezcla de caliza y carbonato sódico. La lejía de aluminato separada del silicio por la lixiviación de la torta de sinterizado se mezcla con la lejía  
25 de aluminato del procedimiento de Bayer para una descomposición conjunta. Las desventajas de este procedimiento son las grandes inversiones de capital, el alto consumo de combustible y las considerables emisiones contaminantes, así como que la composición del lodo rojo dificulta la sinterización del material de alimentación preparado.

También se conoce un procedimiento alcalino para la producción de alúmina a partir de arcilla  
30 mediante sinterización (ibídem pp. 142 - 143). La esencia del procedimiento es la sinterización del material de alimentación, consistente en arcilla, caliza y carbonato sódico calcinado, donde, a alta temperatura, a partir del óxido de aluminio contenido en el material alimentado, se forma aluminato de sodio en su conversión en solución y la precipitación subsiguiente de hidróxido de aluminio de dicha solución, uniéndose el dióxido de silicio durante la sinterización al silicato  
35 dicálcico insoluble en soluciones alcalinas. Este procedimiento ha perdido su importancia técnica debido al elevado gasto en material, energía y combustible y a causa del elevado coste de capital y las considerables emisiones contaminantes.

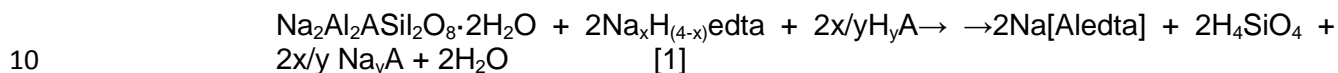
También se conoce un procedimiento alcalino-ácido para la producción de alúmina a partir de  
40 minerales de aluminio ricos en silicio (véase RF-PS nº 2440296, Kl. C01F7/20, publicado en 2012). De acuerdo con este procedimiento, la materia prima se lixivia formando aluminosilicatos ácidos de metales alcalinos, que se descomponen por tratamiento del lodo con una solución débil de un ácido fuerte a bajas temperaturas, con lo que el aluminio y los metales alcalinos se disuelven. A partir de esta solución se separa después el hidróxido de aluminio. La desventaja principal del procedimiento alcalino-ácido es la dificultad de recuperar los ácidos  
45 fuertes.

El objetivo de la presente invención es desarrollar un procedimiento para la descomposición hidroquímica de aluminosilicato ácido de sodio con el fin de evitar las pérdidas de componentes

valiosos durante el procesamiento de bauxitas para obtener alúmina y de generar alúmina a partir de otras rocas de aluminosilicato.

El objetivo planteado se resuelve de la siguiente manera:

5 Un aluminosilicato ácido de sodio cristalino se descompone a baja temperatura con ayuda de un quelato circulante, en concreto con una solución acuosa de una mezcla de sal sódica de ácido etilendiaminoacético y un ácido débil. Con la descomposición del aluminosilicato ácido de sodio se forman compuestos solubles del quelato de aluminio, del ácido silícico y de la sal sódica del ácido débil;

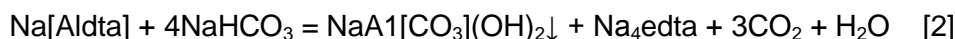


donde A es el anión de un ácido débil,

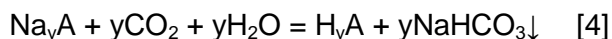
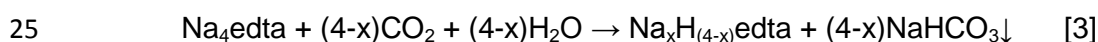
"x" es el grado de sustitución de los átomos de hidrógeno del grupo carboxilo del ácido etilendiaminotetraacético por los átomos de sodio, y es igual a 1, 2, 3 o 4,

"y" es la alcalinidad del ácido débil y es igual a 1 o 2.

15 Después, a la solución obtenida se le añade un agente coagulante, tras lo cual se calienta para coagular el ácido silícico, el gel de ácido silícico formado se separa de la solución y la solución se lleva a la descomposición del quelato de aluminio mediante reacción con bicarbonato de sodio en exceso:

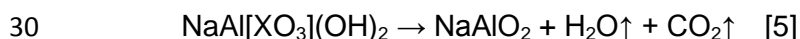


20 Debido a la composición del quelato de aluminio se forma un precipitado de carboaluminato ácido de sodio y una lejía madre del quelato. Después, el precipitado del carboaluminato ácido de sodio se separa de la lejía madre. A continuación, ésta se concentra por evaporación, se enfría y se regenera mediante carbonización bajo presión con dióxido de carbono gas, separándose el carbonato ácido de sodio cristalizado de la solución.



Los productos de regeneración, es decir, la solución del quelato y el ácido débil así como el bicarbonato de sodio son productos circulantes.

Después, el carboaluminato ácido de sodio se calcina formándose aluminato de sodio:



El aluminato de sodio se disuelve en la solución de aluminato y después se conduce de nuevo a la producción de alúmina mediante el procedimiento de Bayer.

Los siguientes esquemas ilustran ejemplos de realización de la invención:

- Fig. 1 procesamiento de lodo rojo;
- 35 Fig. 2 procesamiento hidroquímico alcalino de arcilla para formar alúmina, el ácido débil es ácido carbónico;
- Fig. 3 procesamiento alcalino hidroquímico de arcilla para formar alúmina, el ácido débil es ácido acético.

**Ejemplo 1 - Procesamiento de lodo rojo (véase la Figura 1)**

Composición de la fase sólida del lodo rojo:  $\text{Na}_2\text{O}$  - 12,8%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 18,6%,  $\text{SiO}_2$  - 19,2%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 33,9%,  $\text{TiO}_2$  - 4,3%.

5 La descomposición de la fase sólida del lodo rojo se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones:

- disolución del quelato circulante,
- concentración de la sal disódica de ácido etilendiaminatetraacético:  $120 \text{ g/dm}^3$  y concentración del ácido acético: 7%,
- temperatura:  $25^\circ\text{C}$ ,
- 10 - duración de la descomposición: 3 horas,
- relación fase líquida:fase sólida: 10 1.

La fase líquida de los productos de reacción se separó por filtración del precipitado insoluble. Composición del precipitado (producto de mineral de hierro):  $\text{Na}_2\text{O}$  - 0,31%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 4,70%,  $\text{SiO}_2$  - 3,40%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 75,3%,  $\text{TiO}_2$  - 7,3%.

15 La extracción de la fase sólida del lodo rojo en la fase líquida fue respectivamente del 98,8% en el caso del  $\text{Na}_2\text{O}$  y del 89,0% en el caso del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La fase líquida se mantuvo a una temperatura de  $120^\circ\text{C}$  durante 2 horas para la coagulación del ácido silícico. El gel de ácido silícico formado con la siguiente composición:  $\text{Na}_2\text{O}$  - 1,5%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 1,4% y  $\text{SiO}_2$  - 77,9% se retiró por filtración y la solución libre de silicio se descompuso después a  $90^\circ\text{C}$  por reacción con una disolución de carbonato ácido de sodio en un exceso estequiométrico de un 30%. Con la descomposición se obtuvo un precipitado de carboaluminato ácido de sodio con la siguiente composición:  $\text{Na}_2\text{O}$  - 20,4%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 34,4%,  $\text{SiO}_2$  - 0,4% y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,03%. Después, este precipitado se retiró por filtración y se calcinó a una temperatura de  $700^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. El aluminato de sodio formado tenía la siguiente composición:  $\text{Na}_2\text{O}$  - 36,3%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 62,2%,  $\text{SiO}_2$  - 0,8% y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,1%.

20 **Ejemplo 2: Procesamiento hidroquímico alcalino de arcilla para obtener alúmina (véase la Figura 2).**

Una carga de arcilla con la siguiente composición:  $\text{Na}_2\text{O}$  - 0,25%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 37,50%,  $\text{SiO}_2$  - 44,80%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 1,59% y  $\text{TiO}_2$  - 2,51% se lixivió con una solución de lejía cáustica bajo las siguientes condiciones:

- concentración de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ky}}$ :  $120 \text{ g/dm}^3$ ,
- relación fase líquida:fase sólida: 7:1,
- duración de la descomposición: 5 horas,
- temperatura de descomposición:  $102^\circ\text{C}$ .

35 La fase sólida formada durante el proceso de lixiviación se retiró por filtración y se lavó. La fase sólida del producto de lixiviación de la arcilla presentaba la siguiente composición química:  $\text{Na}_2\text{O}$  - 19,0%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 29,70%,  $\text{SiO}_2$  - 36,30%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 1,50% y  $\text{TiO}_2$  - 2,50%. Composición química del resto de material: principalmente aluminosilicato ácido de sodio ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

40 El aluminosilicato ácido de sodio se descompuso bajo las siguientes condiciones:

- disolución del quelato circulante,

- concentración de la sal disódica de ácido etilendiaminatetraacético: 100 g/dm<sup>3</sup>,
  - relación fase líquida:fase sólida: 10:1,
  - temperatura: 25 C,
  - presión de CO<sub>2</sub>: 40 bar,
- 5      – duración de la descomposición: 4 horas.

La fase líquida de los productos de reacción se separó del precipitado contaminado insoluble y se mantuvo bajo una presión de CO<sub>2</sub> de 16 bar a una temperatura de 120°C durante 2 horas para la coagulación del ácido silícico. El gel de ácido silícico formado con la siguiente composición: SiO<sub>2</sub> - 84,60%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,63%, Na<sub>2</sub>O - 1,15% se retiró por filtración y la solución libre de silicio se descompuso a una temperatura de 25°C mediante reacción con una disolución de carbonato ácido de sodio en un exceso estequiométrico de un 30%.

El precipitado de carboaluminato ácido de sodio formado se separó de la solución por filtración. Composición del precipitado: Na<sub>2</sub>O - 21,40%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 36,80%, SiO<sub>2</sub> - 0,81%. El carboaluminato ácido de sodio se calcinó durante 0,5 horas a una temperatura de 700°C. El aluminato de sodio obtenido tenía la siguiente composición: Na<sub>2</sub>O - 35,80%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 61,50%, SiO<sub>2</sub> - 1,40%.

**Ejemplo 3: Procesamiento hidroquímico de arcilla para obtener alúmina** (véase la Figura 3).

La carga de arcilla se lixivió como en el Ejemplo 2.

El aluminato ácido de sodio se descompuso bajo las siguientes condiciones:

- disolución del quelato circulante,
- concentración de la sal disódica de ácido etilendiaminatetraacético: 100 g/dm<sup>3</sup> y concentración del ácido acético: 7%,
- temperatura: 25°C,
- duración de la descomposición: 1,5 horas.

La fase líquida de los productos de reacción se separó del precipitado contaminado insoluble por filtración y se mantuvo a una temperatura de 120°C durante 2 horas para la coagulación del ácido silícico. El gel de ácido silícico formado con la siguiente composición: SiO<sub>2</sub> - 83,50%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,50%, Na<sub>2</sub>O - 0,60%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,05% se retiró por filtración y la solución libre de silicio se descompuso a 90°C por reacción con carbonato ácido de sodio en un exceso estequiométrico de un 30%.

El precipitado de carboaluminato ácido de sodio se separó de la solución por filtración. Composición del precipitado: Na<sub>2</sub>O - 21,30%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 36,70%, SiO<sub>2</sub> - 0,51%.

El carboaluminato ácido de sodio se calcinó durante 0,5 horas a una temperatura de 700°C. El aluminato de sodio así obtenido tenía la siguiente composición: Na<sub>2</sub>O - 35,9%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 62,0%, SiO<sub>2</sub> - 0,83%.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la descomposición hidroquímica fría de aluminosilicato ácido de sodio, caracterizado porque el aluminosilicato ácido de sodio se descompone a baja temperatura con una solución circulante de quelato en presencia de un ácido débil bajo formación de composiciones solubles de quelato de aluminio, ácido silícico y sal sódica del ácido débil, las impurezas insolubles se separan de la solución, se añade un agente coagulante a la solución, para la coagulación del ácido silícico se calienta a una temperatura de 100 - 120°C, el gel de ácido silícico formado se separa de la solución, la solución de quelato de aluminio libre de ácido silícico se descompone por reacción con un exceso de carbonato ácido de sodio, formándose un precipitado de carboaluminato ácido de sodio y una lejía madre, el precipitado de carboaluminato ácido de sodio se separa, la lejía madre se concentra por evaporación, se enfría y se regenera mediante carbonización con dióxido de carbono gas y una presión de al menos 16 bar bajo formación de un precipitado de carbonato ácido de sodio, éste se separa de la solución de quelato, el carboaluminato ácido de sodio se calcina a una temperatura de 700 - 900°C bajo formación de aluminato de sodio y éste se conduce de nuevo a la producción de alúmina.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como quelato circulante se utilizan tanto sales sódicas de ácido etilendiaminotetraacético como el propio ácido etilendiaminotetraacético.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de la descomposición del carboaluminato ácido de sodio es de 20-45°C.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la descomposición del quelato de aluminio se lleva a cabo por reacción con bicarbonato de sodio en un exceso estequiométrico del 30 - 100%.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en las etapas de separación de las fases sólidas de las soluciones, es decir el gel de ácido silícico y el carboaluminato ácido, se utiliza una solución circulante de cristal de siembra del componente correspondiente.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los productos de la regeneración de la solución del quelato, del ácido débil y del carbonato ácido de sodio son productos circulantes.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el gel de ácido silícico aislado es un producto comercial.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las impurezas insolubles en la descomposición del lodo rojo representan el producto de mineral de hierro que es adecuado para la fundición de arrabio con el fin de obtener escoria de titanio.

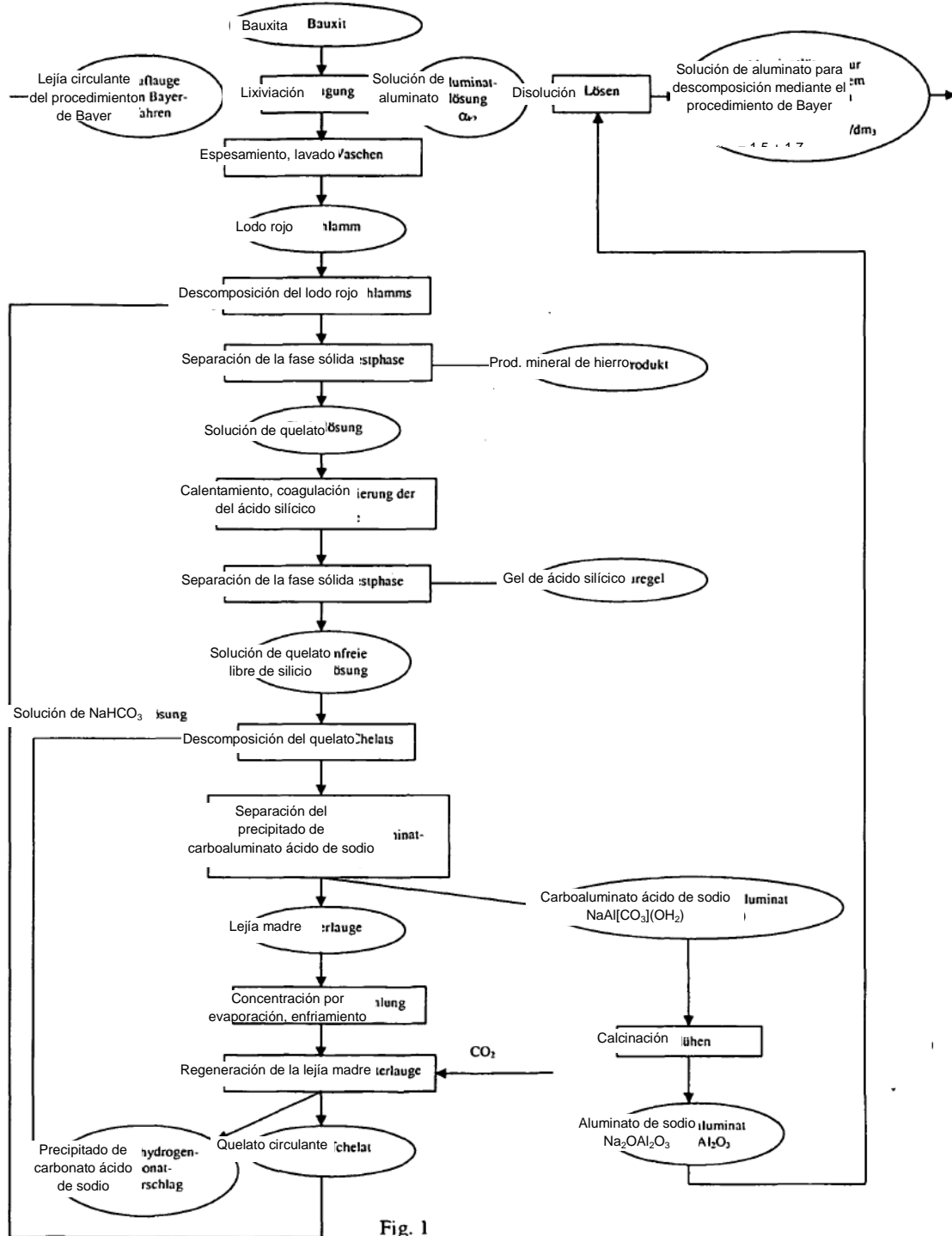


Fig. 1

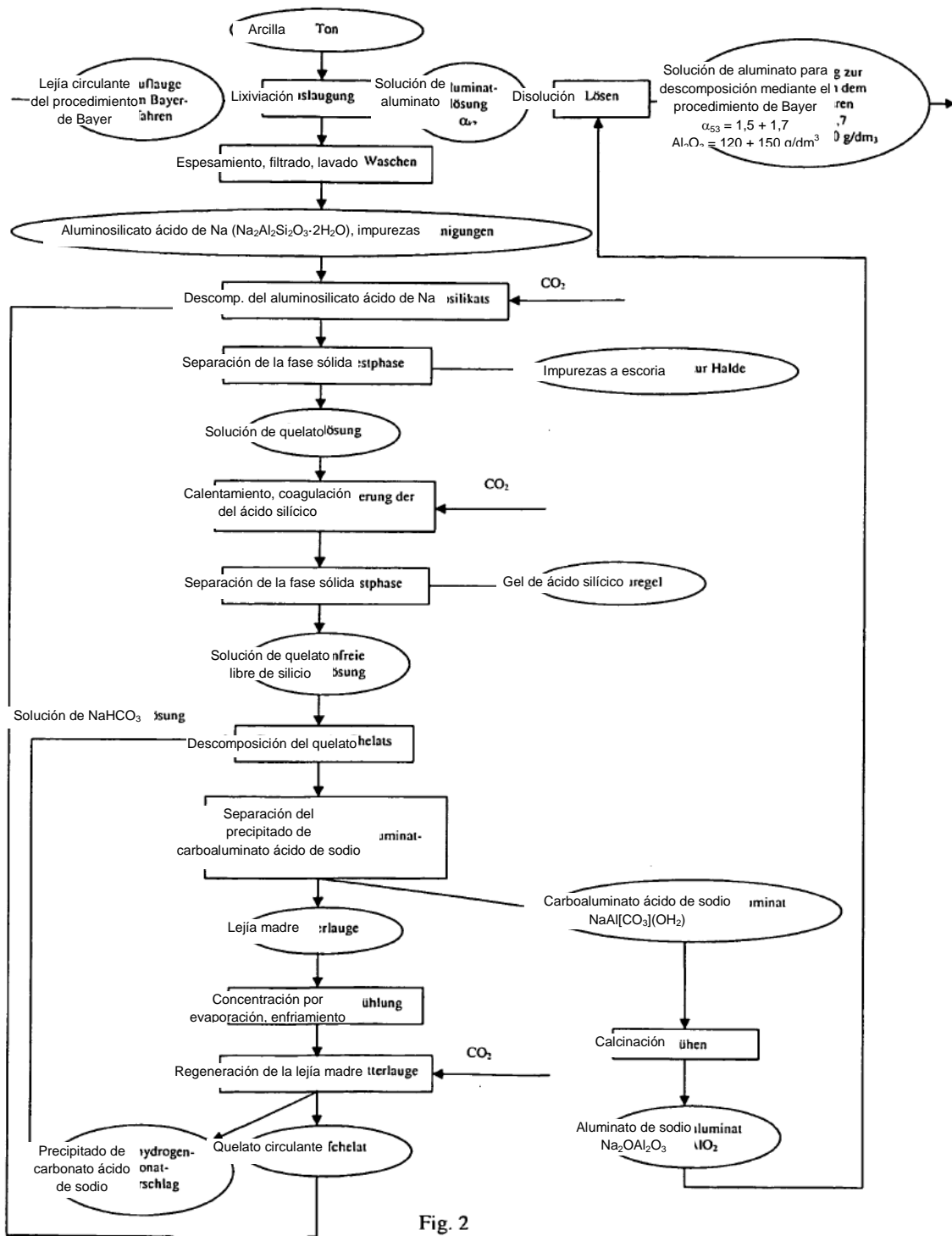


Fig. 2



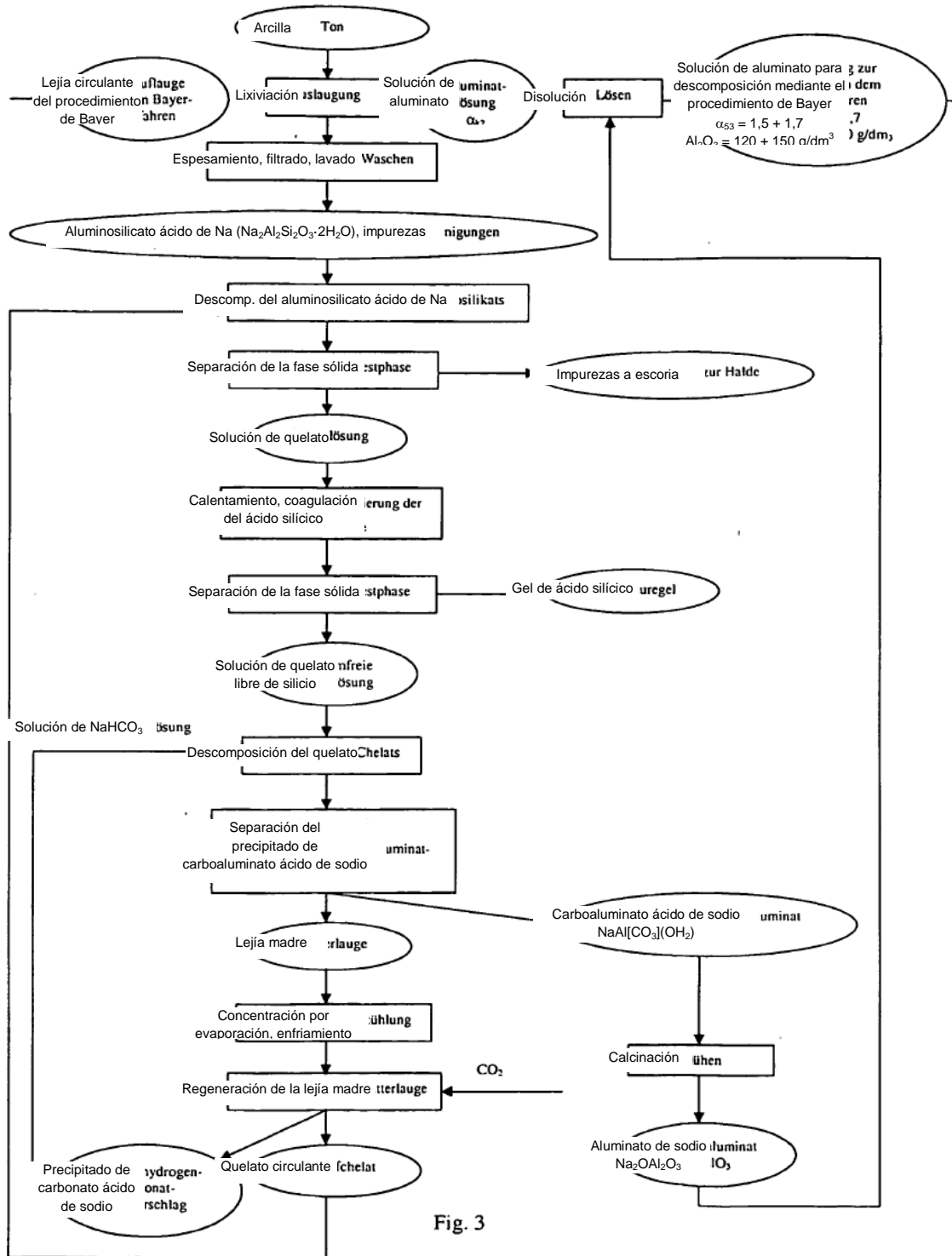


Fig. 3