



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 313 997**

51 Int. Cl.:
B01D 21/01 (2006.01)
B01D 21/02 (2006.01)
C01F 7/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01992135 .2**
96 Fecha de presentación : **11.12.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1363716**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.11.2003**

54 Título: **Procedimiento para clarificar licores de procesos Bayer usando polímeros que contienen ácido salicílico.**

30 Prioridad: **29.01.2001 US 771844**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2009

73 Titular/es: **Ondeo Nalco Company**
Ondeo Nalco Center
Naperville, Illinois 60563-1198, US

72 Inventor/es: **Quadir, Murat;**
Phillips, Everett, C.;
Brammer, Larry, E., Jr.;
Mahoney, Robert, P.;
Kildea, John, L.;
Ramesh, Manian y
Malito, John, T.

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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 clarificar licores de procesos Bayer usando polímeros que contienen ácido salicílico.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se dirige a un procedimiento para clarificar licores de procesos Bayer usando polímeros que contienen ácido salicílico.

10 **Antecedentes de la invención**

El proceso Bayer se utiliza de forma casi universal para la producción de alúmina a partir del mineral bauxita. El proceso implica la pulverización del mineral bauxita, su resuspensión en una disolución de sosa cáustica y su digestión a temperaturas y presiones elevadas. La disolución de sosa cáustica disuelve los óxidos de aluminio para formar una disolución acuosa de aluminato sódico. Los constituyentes del mineral de bauxita insolubles en sosa cáustica (referidos como “lodo rojo”), se separan posteriormente de la fase acuosa que contiene el aluminato sódico disuelto. Esta separación tiene lugar, normalmente, mediante sedimentación, que frecuentemente se favorece mediante un floculante, y filtración. Una vez separado, el trihidrato de alúmina se precipita a partir del hidróxido sódico acuoso y se recoge como producto.

Más detalladamente, el mineral de bauxita pulverizado se alimenta a una mezcladora de suspensiones en la que se prepara la suspensión cáustica. La suspensión que abastece a la disolución de sosa cáustica es, normalmente, el licor gastado (descrito más adelante) y sosa cáustica adicional. La suspensión del mineral de bauxita se diluye y se pasa a través de un digestor o de una serie de digestores en los que, bajo alta presión y temperatura, aproximadamente el 98% de la alúmina total disponible se libera del mineral como un aluminato sódico soluble en sosa cáustica. Después de la digestión, la suspensión pasa a través de distintos tanques de expansión, en los que la presión de la suspensión digerida se reduce de varias atmósferas a una atmósfera y la temperatura de la suspensión se reduce de aproximadamente 200°C a aproximadamente 105°C.

La suspensión de aluminato que abandona la operación de expansión contiene aproximadamente de 1 al 20 por ciento de sólidos, estando constituidos estos sólidos por el residuo insoluble que queda después, o que se precipita durante, la digestión. Los sólidos más gruesos se podrían separar del licor de alúmina con separadores ciclónicos “trampa de arena”. Generalmente, los sólidos más finos se separan del licor, en primer lugar, mediante sedimentación por gravedad favorecida por un floculante y, posteriormente, si es necesario, por filtración. En algunos casos, la suspensión de licor de alúmina que abandona el tanque de expansión se diluye mediante una corriente de licor de lavado desbordado reciclado. A partir de ahora en este documento, cualquier suspensión del proceso Bayer retirada de los digestores mediante una dilución posterior de la suspensión, que incluye el tanque de expansión, pero antes de la sedimentación primaria, se referirá como alimentación sedimentada primaria.

Normalmente, la alimentación sedimentada primaria se alimenta después en un sedimentador (o decantador) primario, en el que se trata con un floculante. A medida que sedimenta el lodo, la disolución de aluminato sódico clarificada (referida como “verde” o licor “fecundo”) se desborda hasta un rebosadero en la superficie del recipiente y se recoge. Este desbordamiento procedente del tanque de sedimentación primario se pasa, a continuación, a las etapas posteriores del proceso.

La claridad del desbordamiento sedimentado primario es crucial para un procesamiento eficiente del trihidrato de alúmina. Si es licor aluminato que se desborda del sedimentador contiene una concentración inaceptable de sólidos en suspensión (en cantidades de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 mg de sólidos en suspensión por litro), se debe clarificar adicionalmente por filtración para proporcionar un filtrado con no más de 10 mg de sólidos en suspensión por litro de licor. El tratamiento del licor recogido después de la sedimentación primaria para eliminar cualquier sólido en suspensión residual, antes de recuperar el trihidrato de alúmina, se refiere como una etapa de clarificación secundaria.

El licor de aluminato sódico clarificado se enfría y se siembra con cristales de trihidrato de alúmina para inducir precipitación de alúmina en forma de trihidrato de alúmina, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Las partículas o cristales de trihidrato de alúmina se clasifican posteriormente por el tamaño de la partícula y se separan del licor cáustico concentrado. Para favorecer este proceso de clasificación y separación se usa un floculante. Las partículas de trihidrato de alúmina muy finas se utilizan de nuevo como semilla de cristales, y las partículas más gruesas se recogen como producto. La fase líquida que queda, referida como “licor gastado” se vuelve a llevar posteriormente a la etapa inicial de suministro de suspensión de bauxita y digestión y se utiliza como un material para digestión después de la reconstitución con sosa cáustica.

Los sólidos sedimentados de la sedimentación primaria se retiran del fondo del sedimentador o decantador (y se refieren como “subflujo”) y, posteriormente, se pasan a través de un circuito de lavado contra corriente para recuperar el aluminato sódico y la sosa. El licor desbordado del primer recipiente de lavado (o “espesante”) se recicla como alimentación de sedimentación primario, que diluye la suspensión a medida que deja el tanque de expansión, y/o se podría pasar a filtración junto con el desbordamiento de la sedimentación primaria.

La separación parcial de los sólidos de lodo rojo del licor fecundo en el sedimentador (o decantador) primario se acelera mediante el uso de un floculante. Esta clarificación inicial de licor fecundo se refiere como la etapa de sedimentación primaria. Los agentes floculantes, tales como polímeros en emulsión líquida, polímeros secos y polisacáridos, que incluyen almidón, se usan comúnmente para mejorar la separación de los sólidos de lodo rojo insolubles, mediante el aumento de la velocidad a la que estos sólidos sedimentan, mediante la reducción de la cantidad de sólidos residuales resuspendidos en el licor y mediante la disminución de la cantidad de licor en la fase de los sólidos sedimentados, o subflujo. La eficiencia de la floculación es de importancia crítica en las etapas de sedimentación primaria. Los sólidos de lodo rojo comprenden principalmente óxidos de hierro (normalmente, al menos, aproximadamente un 50 por ciento en peso de los sólidos de lodo rojo), junto con óxidos de silicio, titanatos cálcicos, fosfato cálcico, hidróxido de aluminio, aluminosilicatos de sodio y otros materiales, que comúnmente representan de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de los materiales del mineral de bauxita. Generalmente, estos lodos rojos se componen de partículas muy finas que impiden la separación limpia y rápida deseada de las partículas de lodo rojo del licor de alúmina solubilizado. Un incremento de la velocidad de separación, mejora la eficiencia global del proceso y aumenta el rendimiento de la producción de alúmina. Una mejora de la clarificación de los licores del proceso, reduce la necesidad de filtración y de purificación adicional y puede aumentar también la producción de alúmina. Si la separación de las partículas de lodo rojo no es limpia, el licor de aluminato solubilizado resultante requerirá un tratamiento más exhaustivo para eliminar los sólidos residuales, y/o el trihidrato de alúmina recuperado contendrá niveles de impurezas que son indeseablemente altos para muchos usos finales de la alúmina.

Resumen de la invención

En su aspecto principal, esta invención se dirige a un procedimiento para flocular sólidos en suspensión en un licor de un proceso Bayer que comprende la adición al licor de una cantidad efectiva de un polímero que comprende grupos de ácido salicílico.

Los polímeros, para su uso según esta invención, floculan de forma eficiente los sólidos en suspensión en licores de un proceso Bayer. En particular, el uso de estos polímeros en corrientes de aluminato cáustico en un proceso Bayer, reduce los sólidos de lodo rojo en suspensión y reduce de forma significativa la necesidad de filtración del licor fecundo. La disminución de sólidos en el licor desbordado reduce también la cantidad de impurezas, tales como óxido de hierro y otros minerales, mejorando de esta forma la pureza de la alúmina producida durante la precipitación.

Los polímeros, para su uso según esta invención, clarifican también de forma efectiva trihidrato de alúmina a partir de las corrientes de un proceso Bayer. Durante la precipitación continua o en masa del trihidrato de alúmina, las partículas gruesas se separan de los cristales finos por sedimentación por gravedad principalmente. Una suspensión de partículas finas se envía a una serie de clarificadores secundarios y terciarios para concentrar las partículas según su tamaño. La floculación y la sedimentación de partículas muy finas se mejora de forma significativa por la adición de los polímeros, para su uso según esta invención, lo que resulta en una reducción de sólidos de trihidrato de aluminio en el licor gastado, en comparación con procedimientos convencionales, que incluyen el uso de polisacáridos, tales como almidón y dextrano, y/o combinaciones con polímeros del ácido acrílico y las sales del mismo.

Los polímeros, para su uso según esta invención, muestran una afinidad excelente hacia las partículas de trihidrato de alúmina, haciendo que estas partículas floculen, e incrementando la velocidad a la que estas partículas sedimentan. Posteriormente, las partículas muy finas de trihidrato de alúmina se pueden llevar de nuevo, como semilla de cristales, a la etapa de cristalización primaria. El uso de los polímeros reduce el trihidrato de aluminio fino en suspensión en el desbordamiento del clasificador terciario, mejorando por ello la recuperación de alúmina, lo que asegura que se recicle menos alúmina hacia la digestión con el licor gastado.

Descripción detallada de la invención

Definiciones de términos

El término “acilo” significa un grupo de fórmula $-C(O)R$ en el que R es alquilo o arilo. Un acilo preferido es acetilo ($R = CH_3$).

El término “AIBN” significa 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), disponible en E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, DE, bajo el nombre comercial Vazo[®] 64.

El término “AIVN” significa 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), disponible en E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, DE, bajo el nombre comercial Vazo[®] 52.

El término “alquilo” significa un grupo monovalente derivado de un hidrocarburo C_1 - C_4 saturado, de cadena lineal o ramificada, por eliminación de un único átomo de hidrógeno. Los grupos alquilo representativos incluyen metilo; etilo; n- e iso-propilo; n-, sec-, iso- y tert-butilo; y similares. Un alquilo preferido es metilo.

El término “(met)acrilato de alquilo” significa el éster de alquilo del ácido acrílico o del ácido metacrílico.

El término “monómero aniónico” significa un monómero, como se define en esta memoria, que posee una carga negativa neta por encima de un valor de pH determinado. Los monómeros aniónicos representativos incluyen las sales

ES 2 313 997 T3

de adición de base del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, sulfonato de 2-acrilamido-2-metil propano, acrilato o metacrilato de sulfopropilo u otras formas solubles en agua de estos y otros ácido sulfónicos o carboxílicos polimerizables, acrilamida sulfometilada, sulfonato de alilo, sulfonato de vinil sodio, y similares.

5 El término “arilo” significa un sistema de anillo monocíclico o multicíclico aromático de aproximadamente 6 a aproximadamente 14 átomos de carbono. Los grupos arilo representativos incluyen fenilo, naftilo y antraceno. Un arilo preferido es fenilo.

10 El término “sal de adición de base” significa la sal que resulta de la reacción de un grupo ácido carboxílico (-CO₂H) con una base adecuada, tal como hidróxido, carbonato o bicarbonato de un catión metálico o de un catión de tetraalquilamonio, o con amoníaco, o con una amina primaria, secundaria o terciaria de basicidad suficiente para formar una sal con un grupo ácido carboxílico. Las sales de metales alcalinos o alcalino-térreos representativas incluyen las de sodio, litio, potasio, calcio, magnesio y similares. Las aminas orgánicas representativas, útiles para la formación de sales de adición de base incluyen, etilamina, dietilamina, etilendiamina, etanolamina, dietanolamina, piperacina, y
15 similares. Las sales de adición de base preferidas incluyen las sales de sodio y de amonio.

El término “EDTA” significa ácido etilendiaminotetraacético y las sales de adición de base del mismo, disponibles en Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI.

20 El término “IV” significa viscosidad intrínseca, que es RSV en el límite de dilución infinita del polímero (esto es, la concentración del polímero que se aproxima a cero). El valor IV se obtiene extrapolando la representación de RSV frente a la concentración del polímero en el intervalo de 0,015-0,045 por ciento en peso del polímero respecto a la intersección con el eje y.

25 El término “ácido (met)acrílico” significa ácido acrílico o ácido metacrílico y las sales de adición de base de los mismos.

El término “monómero” significa un compuesto alílico, vinílico o acrílico polimerizable. El monómero podría ser aniónico, catiónico, no iónico o bipolar. Se prefieren los monómeros de vinilo y se prefieren más los monómeros acrílicos.
30

El término “monómero no iónico” significa un monómero, como se define en esta memoria, que es eléctricamente neutro. Los monómeros no iónicos representativos incluyen acrilamida, metacrilamida, ésteres de alquilo del ácido acrílico y metacrílico, tales como acrilato de metilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, N-metil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida, N-(2-hidroxipropil)(met)acrilamida, N-metilolacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, (met)acrilato de poli(etilenglicol), mono(met)acrilato del éter monometílico de poli(etilenglicol), N-vinil-2-pirrolidona, mono((met)acrilato) de glicerol, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, vinil metilsulfona, acetato de vinilo, y similares. Los monómeros no iónicos preferidos incluyen acrilamida y metacrilamida. La acrilamida y el acrilato de metilo son los más preferidos.
40

La “viscosidad específica reducida” (RSV) es una indicación de la longitud de la cadena polimérica y del promedio de peso molecular. La RSV se mide a una concentración de polímero y temperatura determinados y se calcula como sigue:

45

$$RSV = \frac{[(\eta/\eta_0) - 1]}{c}$$

en la que η = viscosidad de la disolución del polímero;

50 η_0 = viscosidad del disolvente a la misma temperatura; y

c = concentración del polímero en disolución.

55 Las unidades de concentración “c” son (gramos/100 ml o g/decilitro). Por lo tanto, las unidades de RSV son dL/g. La RSV se mide a 30°C. Las viscosidades η y η_0 se miden usando un viscosímetro de dilución semi-micro Cannon-Ubbelohde, tamaño 75. El viscosímetro se monta en una posición perfectamente vertical en un baño a temperatura constante ajustado a $30 \pm 0,02^\circ\text{C}$. El error inherente en el cálculo de RSV es aproximadamente $\pm 0,2$ dL/g. RSV
60 similares medidas para dos polímeros lineales de composición idéntica o muy similar es una indicación de que los polímeros tienen pesos moleculares similares, con la condición de que las muestras de polímero se traten de forma idéntica y que las RSV se midan bajo condiciones idénticas.

En el caso de los polímeros de emulsión inversa, descritos en esta memoria, la inversión se realiza en una disolución del 1% de hidróxido sódico a una concentración de emulsión del 1% en peso (en base a la emulsión).
65

En el caso de los polímeros de emulsión continua en agua, descritos en esta memoria, el polímero se hidroliza en una disolución del 1% de hidróxido sódico a una concentración de emulsión del 1% en peso.

El término “monómero que contiene ácido salicílico” significa una unidad de monómero que tiene un grupo, o grupos, de ácido salicílico colgante, como se define en esta memoria. Los monómeros que contienen ácido salicílico representativos incluyen: ácido 3-acrilamidosalicílico y sus sales de adición de base, ácido 3-metacrilamidosalicílico y sus sales de adición de base, ácido 4-acrilamidosalicílico y sus sales de adición de base, ácido 4-metacrilamido-
 5 salicílico y sus sales de adición de base, ácido 5-acrilamidosalicílico y sus sales de adición de base, ácido 5-metacrilamidosalicílico y sus sales de adición de base, éster fenílico del ácido 4-acrilamidosalicílico, éster fenílico del ácido 4-metacrilamidosalicílico, ácido *O*-acetil-4-acrilamidosalicílico, ácido *O*-acetil-4-metacrilamidosalicílico, ácido 3-hidroxiestireno-4-carboxílico, ácido 4-hidroxiestireno-3-carboxílico, y similares.

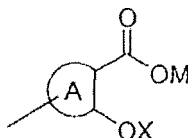
Los monómeros, que contienen ácido salicílico, preferidos son: ácido 4-metacrilamidosalicílico, éster fenílico del ácido 4-metacrilamidosalicílico, ácido *O*-acetil-4-metacrilamidosalicílico y éster fenílico del ácido *O*-acetil-4-metacrilamidosalicílico.

El término “polímero que contiene ácido salicílico” significa un polímero soluble en agua o insoluble en agua que
 15 contiene grupos de ácido salicílico. Los polímeros que contienen ácido salicílico de esta invención tienen una RSV superior a aproximadamente 1 dL/g cuando se miden a 400 ppm (en base a unidades mer de ácido no ionizado) en 2M NaNO₃, como se describe en esta memoria. Los polímeros preferidos tienen una RSV superior a 14 dL/g. Son más preferidos los polímeros que tienen una RSV superior a 20 dL/g.

Los polímeros que contienen grupos de ácido salicílico colgantes se preparan por polimerización de uno o más monómeros que contienen ácido salicílico con uno o más monómeros no iónicos o aniónicos, o mediante injerto de uno o más grupos de ácido salicílico sobre una estructura polimérica natural o sintética. Los polímeros que contienen ácido salicílico, que comprenden grupos de ácido salicílico colgantes, comprenden, preferentemente, de aproximadamente 1 a aproximadamente 90, más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 y todavía más
 25 preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 por ciento en base molar de grupos de ácido salicílico colgantes.

Los polímeros que incorporan ácido salicílico en su estructura se preparan por polimerización por condensación de uno o más compuestos de ácido salicílico y formaldehído o por polimerización por condensación de uno o más
 30 compuestos de ácido salicílico, formaldehído y uno o más compuestos que contienen un centro de hidrógeno reactivo.

El término “grupo ácido salicílico” significa un grupo de fórmula



en el que M es hidrógeno, alquilo, arilo o una sal de adición de base; X es hidrógeno o acilo; y el grupo A representa

un grupo arilo, como se define en esta memoria, estando A opcionalmente sustituido con -NO₂, -OH, -SO₃H.

Los grupos de ácido salicílico representativos incluyen ácido salicílico, éster fenílico y metílico del ácido salicílico, ácido *O*-acetilsalicílico, éster fenílico y metílico del ácido *O*-acetilsalicílico, ácido 2-hidroxi-5-nitrobenzoico, ácido 2,3-dihidrobencicoico, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido 2,5-dihidroxibenzoico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico, ácido 5-sulfosalicílico, ácido 1-hidroxi-2-naftoico, ácido 3-hidroxiantraceno-2-carboxílico, ácido 3- y 5-formilsalicílico, y similares. Los grupos de ácido salicílico preferidos son el ácido salicílico, el éster fenílico del ácido salicílico, ácido *O*-acetilsalicílico y el éster fenílico del ácido *O*-acetilsalicílico.

El término “monómero bipolar” significa una molécula polimerizable que contiene funcionalidades catiónica y aniónica (cargadas) en proporciones iguales, de forma que la molécula tiene una carga neta global neutra.

Formas de realización preferidas

En un aspecto preferido de esta invención, el polímero que contiene ácido salicílico se selecciona entre el grupo
 60 constituido por polímeros de dispersión, polímeros de emulsión, polímeros de emulsión inversa, polímeros secos y polímeros en disolución.

El término polímero de “dispersión” significa un polímero soluble en agua dispersado en una fase continua acuosa que contiene una o más sales inorgánicas. Los ejemplos representativos de polimerización por dispersión de polímeros
 65 solubles en agua en una fase acuosa continua se pueden encontrar en las Patentes de EE.UU. n° 4.929.655, 5.006.590, 5.597.859 y 5.597.858, y en las Patentes europeas n° 657.478 y 603.909.

Los polímeros de dispersión se preparan por combinación de agua, una o más sales inorgánicas, uno o más monómeros solubles en agua, cualquier aditivo de polimerización, tales como quelantes, tampones de pH, o agentes de transferencia de cadena, y un polímero estabilizador soluble en agua. Esta mezcla se carga en un reactor equipado con un mezclador, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno y un condensador de agua. La disolución de monómero se mezcla vigorosamente, se calienta a la temperatura deseada y, posteriormente, se añade un iniciador soluble en agua. La disolución se purga con nitrógeno, a la vez que se mantiene la temperatura, y se mezcla durante varias horas. Durante el curso de la reacción, se forma una fase discontinua que contiene un polímero soluble en agua. Después de este tiempo, los productos se enfrían a temperatura ambiente y se carga en el reactor cualquier aditivo posterior a la polimerización. Las dispersiones continuas en agua de polímeros solubles en agua son líquidos que fluyen libremente, con viscosidades del producto, generalmente, de 100-10.000 cP, medidas a velocidades de cizallamiento bajas. Las ventajas de preparar polímeros solubles en agua como dispersiones continuas en agua son similares a las mencionadas anteriormente en asociación con los polímeros de emulsión inversa. Los polímeros de dispersión continua en agua tienen las ventajas adicionales que no contienen aceite de hidrocarburo o tensioactivos, y no requieren un tensioactivo para la “inversión” o activación.

Los términos “polímero de emulsión inversa” y “polímero de látex” significan un polímero de emulsión de agua-en-aceite que se puede invertir, que está constituido por una fase de polímero acuosa dispersada como partículas de tamaño micrométrico en una fase continua de aceite de hidrocarburo, distintos agentes emulsionantes y, potencialmente, un tensioactivo de inversión. Las ventajas de los monómeros solubles en agua que polimerizan como emulsiones inversas incluyen: 1) se puede mantener una viscosidad del fluido baja en todo el proceso de polimerización, lo que permite un mezclado efectivo y la eliminación del calor, 2) los productos se pueden bombear, almacenar y usar fácilmente debido a que los productos permanecen líquidos y 3) el nivel de “compuestos activos” o “sólidos” del polímero se puede aumentar dramáticamente por encima de los polímeros en disolución sencillos, los cuales, por los floculantes de alto peso molecular, están limitados a un contenido inferior de compuestos activos debido a consideraciones de viscosidad. Los polímeros de emulsión inversa se “invierten” o se activan posteriormente para su uso mediante la liberación del polímero de las partículas usando cizallamiento, dilución y, generalmente, otro tensioactivo, que podría o no ser un componente de la emulsión inversa.

Los polímeros de emulsión inversa se preparan por disolución de los monómeros deseados en la fase acuosa, disolución del agente, o agentes, emulsionante en la fase de aceite, emulsión de la fase de agua en la fase de aceite para preparar una emulsión de agua-en-aceite, homogeneizando, en algunos casos, la emulsión de agua-en-aceite y polimerizando los monómeros disueltos en la fase acuosa de la emulsión de agua-en-aceite para obtener el polímero como una emulsión de agua-en-aceite. Si se desea, se puede añadir un tensioactivo de auto-inversión después de que se haya completado la polimerización, con el fin de obtener la emulsión de agua-en-aceite auto-invertida.

La fase de aceite comprende cualquier líquido hidrofóbico inerte. Los líquidos hidrofóbicos preferidos incluyen líquidos hidrocarburos alifáticos y aromáticos que incluyen benceno, xileno, tolueno, aceite de parafina, esencias minerales, queroseno, nafta y similares. Se prefiere el aceite de parafina.

Los iniciadores que generan radicales libres, tales como peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, Vazo® 64 y Vazo® 52, persulfato potásico, y similares, son útiles en la polimerización de monómeros acrílicos y de vinilo. Se prefieren Vazo® 64 y Vazo® 52. El iniciador se utiliza en cantidades que oscilan entre aproximadamente un 0,002 y aproximadamente un 0,2 por ciento en peso de los monómeros, dependiendo de la solubilidad del iniciador.

Los agentes emulsionantes de agua-en-aceite útiles para la preparación de polímeros de emulsión inversa de esta invención incluyen: ésteres de sorbitán de ácidos grasos, ésteres de sorbitán de ácidos grasos etoxilados y similares o mezclas de los mismos. Los agentes emulsionantes preferidos incluyen monooleato de sorbitán, monoestearato de sorbitán polioxitileno, y similares. Los detalles adicionales de estos agentes se podrían encontrar en McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 1980. Se podría usar cualquier tensioactivo de inversión o cualquier mezcla de tensioactivos de inversión, descritos en la técnica anterior. Los tensioactivos de inversión representativos incluyen nonilfenol etoxilado, alcoholes lineales etoxilados, y similares. Los tensioactivos de inversión preferidos son los alcoholes lineales etoxilados.

El polímero se prepara por polimerización de los monómeros apropiados a una temperatura de aproximadamente 1°C a aproximadamente 85°C, a lo largo de aproximadamente 1 a aproximadamente 24 horas, preferentemente a una temperatura de aproximadamente 40°C a aproximadamente 70°C, a lo largo de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 horas.

El término “polímero de emulsión” significa una dispersión continua en agua de un polímero insoluble en agua. La preparación de los polímeros por emulsión de alto peso molecular tales como poli(acrilato de metilo) se describe en el documento U.S. 6.036.869.

El polímero se hace soluble en agua cuando se activa con una disolución cáustica para hidrolizar los grupos éster y generar poli(acrilato de sodio). Entre las ventajas de la polimerización en el formato continuo en agua se encuentran que no está presente un aceite de hidrocarburo en el producto (como en el caso de sistemas de emulsión inversa), se obtienen fluidos de baja viscosidad como productos (< 100 cP es normal), y los derrames se limpian fácilmente debido a que el polímero no es soluble en agua hasta que está activado.

ES 2 313 997 T3

En la preparación de una dispersión continua en agua, la mezcla acuosa de uno o más tensioactivos solubles en agua o miscibles con agua se prepara de forma que resulte una disolución homogénea. Por lo tanto, uno o más monómeros insolubles en agua se añaden a esta mezcla con cizallamiento, de manera que se forme una emulsión continua en agua. Después de que se ha formado la emulsión, el recipiente de reacción se enfría por debajo de la temperatura ambiente y se purga con una corriente de nitrógeno. Después de esto, se alimenta una corriente de iniciadores redox a la polimerización a lo largo del tiempo. Los iniciadores típicos incluyen sales de hierro, peróxidos e hidroperóxidos, persulfatos, bisulfitos y similares.

Una polimerización típica podría durar de tres a cuatro horas, tiempo tras el que la emulsión se deja calentar a temperatura ambiente, se filtra y se transfiere para su almacenamiento. Una vez que se han hidrolizado los polímeros en una disolución cáustica, éstos se podrían caracterizar mediante la medida de una RSV en una forma similar a la de los polímeros de emulsión inversa.

El término "polímero seco" significa un polímero preparado mediante secado de un polímero preparado por polimerización en "gel". La preparación de polímeros solubles en agua de alto peso molecular usando una polimerización en gel se realiza generalmente como sigue: una disolución acuosa de monómeros solubles en agua, generalmente 20-60 por ciento de la concentración en peso, junto con cualquier aditivo del proceso o de polimerización, tales como agentes de transferencia de cadena, quelantes, tamponadores de pH o tensioactivos, se colocan en un recipiente de reacción aislado, equipado con un tubo de purga de nitrógeno. Se añade un iniciador de la polimerización, la disolución se purga con nitrógeno, y la temperatura de la reacción se deja aumentar sin control. Cuando la masa polimerizada se enfría, el gel resultante se elimina del reactor, se corta, se seca y se tritura hasta el tamaño de partícula deseado.

Alternativamente, los polímeros secos se preparan mediante secado por pulverización de polímeros en emulsión, disolución o dispersión de esta invención, preparados como se describe en esta memoria.

Aunque no es posible preparar disoluciones concentradas de los mismos polímeros de alto peso molecular, preparados como emulsiones inversas, como dispersiones continuas en agua o como polímeros en gel, debido a las viscosidades extremadamente altas que se encuentran, algunas veces, es deseable preparar polímeros de un peso molecular menor de una composición similar como disoluciones en agua. Para llevar a cabo una polimerización en disolución de monómeros solubles en agua, los monómeros deseados se disuelven en agua, generalmente a concentraciones entre un 5 y un 40%, junto con cualquier tampón, ácido o cáustico, quelante y agente de transferencia de cadena. La disolución se purga con nitrógeno y se calienta a la temperatura de polimerización. Después de que se haya alcanzado la temperatura de polimerización, se añaden uno o más iniciadores solubles en agua. Estos iniciadores podrían ser del tipo azo o del tipo redox. Posteriormente, dependiendo de las características del polímero deseadas, la temperatura se deja aumentar sin controlar (adiabático) o se controla con refrigeración para el eliminar el calor generado (isotermo). Cuando se ha completado la polimerización, la disolución del polímero se puede retirar del recipiente de reacción, se transfiere para su almacenamiento y se caracteriza.

El polímero para su uso según esta invención se podría preparar también mediante funcionalización de un polímero natural o sintético con grupos de ácido salicílico. Por ejemplo, los grupos de ácido salicílico colgantes que contienen poli(acrilamida) se preparan por reacción de Mannich (formaldehído, HCl) de poli(acrilamida). De forma similar, los polímeros que ocurren de forma natural, tales como proteínas, se pueden funcionalizar con grupos de ácido salicílico bajo condiciones de Mannich, como se describió anteriormente. Alternativamente, se pueden hacer reaccionar proteínas y carbohidratos con derivados del ácido salicílico tales como ácido salicílico clorometilado para incorporar grupos de ácido salicílico colgantes en el polímero.

Los polímeros que contienen ácido salicílico que incorporan grupos de ácido salicílico en la estructura del polímero se preparan mediante polimerización por condensación de ácido salicílico sustituido o no sustituido y formaldehído o mediante polimerización por condensación de uno o más compuestos de ácido salicílico, formaldehído y uno o más compuestos que contienen un centro hidrógeno reactivo.

Los compuestos representativos que contienen un centro de hidrógeno reactivo incluyen ureas, amidas tales como acrilamida, aminas tales como melamina, dimetilamina, anilina, y similares, o compuestos aromáticos tales como benceno, tolueno, fenol, anisol, resorcinol, y similares. Los compuestos preferidos que contienen un centro de hidrógeno activo incluyen urea, fenol, anisol, resorcinol y melamina.

En un aspecto preferido, el polímero se selecciona entre el grupo constituido por polímeros de dispersión, polímeros de emulsión, polímeros de emulsión inversa, polímeros secos y polímeros en disolución.

En otro aspecto preferido, el polímero comprende grupos de ácido salicílico colgantes.

En otro aspecto preferido, el polímero se prepara mediante polimerización por radicales libres de uno o más monómeros que contienen ácido salicílico y uno o más monómeros de acrilato seleccionados entre el grupo constituido por ácido (met)acrílico y ésteres de alquilo del ácido (met)acrílico.

En otro aspecto preferido, los monómeros que contienen ácido salicílico se seleccionan entre el grupo constituido por ácido 4-metacrilamidosalicílico, éster fenílico del ácido 4-metacrilamidosalicílico, ácido O-acetil-4-metacrilami-

dosalicílico y éster fenílico del ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico y los monómeros de acrilato se seleccionan entre el grupo constituido por acrilato de metilo y ácido acrílico.

En otro aspecto preferido, el polímero se selecciona entre el grupo constituido por polímeros de emulsión y polímeros de emulsión inversa.

En otro aspecto preferido, el polímero comprende de aproximadamente un 80 a aproximadamente un 99 por ciento en base molar de acrilato sólido o amónico y entre aproximadamente un 1 y aproximadamente un 20 por ciento en base molar de ácido 4-metacrilamidosalicílico, éster fenílico del ácido 4-metacrilamidosalicílico, ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico y éster fenílico del ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico.

En otro aspecto preferido, el polímero comprende entre aproximadamente un 88 y aproximadamente un 98 por ciento en base molar de acrilato de metilo, entre aproximadamente un 1 y aproximadamente un 6 por ciento en base molar de acrilato sódico y entre aproximadamente un 1 y aproximadamente un 6 por ciento en base molar de ácido 4-metacrilamidosalicílico, éster fenílico del ácido 4-metacrilamidosalicílico, ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico y éster fenílico del ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico.

En otro aspecto preferido, el polímero comprende una estructura de grupos de ácido salicílico.

En otro aspecto preferido, el polímero es un co-polímero ácido salicílico-formaldehído.

En otro aspecto preferido, el polímero es un polímero de condensación de uno o más compuestos de ácido salicílico sustituido o no sustituido, formaldehído y uno o más compuestos de hidrógeno activo.

En otro aspecto preferido, el compuesto de ácido salicílico es un ácido salicílico no sustituido y el compuesto de hidrógeno activo se selecciona entre el grupo constituido por amidas, ureas, aminas y compuesto aromáticos.

Los licores del proceso Bayer son, generalmente, un medio acuoso que contiene un aluminato sódico disuelto, y sólidos de lodo rojo a distintas concentraciones. Estos licores incluyen la suspensión o alimentación de sedimentación primaria, que contiene concentraciones elevadas tanto de lodo rojo como de aluminato sódico disuelto, las suspensiones de lavado del lodo rojo, que tienen concentraciones de lodo rojo elevadas pero una concentración menor de aluminato sódico y menor alcalinidad total, y los licores de clarificación secundaria, que son ricos en aluminato sódico disuelto pero contienen mucho menos lodo rojo que otros tipos de licores. Los licores adicionales incluyen suspensiones de lodo rojo que se deshidratan en centrifugas o en un tambor de vacío o en filtros de disco, así como las suspensiones de lodo rojo que se hacen flocular para mejorar sus propiedades de apilamiento de lodos o para mejorar la tendencia a liberar agua de la suspensión de lodo. Como se discutió anteriormente, la separación del lodo rojo del aluminado sólido y su fase acuosa se continúa desde la etapa de sedimentación primaria hasta que el lodo rojo concentrado se elimina del circuito del proceso, y desde la etapa de sedimentación primaria hasta que el licor clarificado se somete a la cristalización de trihidrato de alúmina.

La floculación del lodo rojo que, de forma rutinaria, precede o sigue a la sedimentación o a la filtración, es más difícil en la etapa de sedimentación primaria debido a la alta concentración de partículas finas, y a alta concentración de alcalinidad total. La mejora de la eficiencia de floculación en la etapa de sedimentación primaria es extremadamente importante para el proceso Bayer completo. Reduciendo el nivel de sólidos en suspensión que permanecen en el sobrenadante por encima de los sólidos de lodo sedimentados, formados en el licor de sedimentación primaria, se reducen los sólidos que se van a retirar durante las etapas de clarificación secundaria.

En el proceso Bayer, el mineral de bauxita se digiere bajo condiciones altamente alcalinas, y los licores de sedimentación primaria típicos son, de forma rutinaria, altamente alcalinos, y contienen hidróxido sódico, aluminato sódico y, comúnmente, carbonato sódico. La alcalinidad total de la alimentación de sedimentación primaria, que es el licor cargado en la etapa de sedimentación primaria es, normalmente, de aproximadamente 100 a 300 gramos por litro de alimentación de sedimentación, como equivalentes de carbonato sódico. El contenido en sólidos de las alimentaciones de sedimentación primaria típicas varía de aproximadamente 25 a aproximadamente 85 gramos por litro de alimentación de sedimentación.

La alimentación de sedimentación primaria significa la suspensión digerida del proceso Bayer como se carga en el tanque de expansión u otros recipientes que se vacían en la sedimentación primaria. Esta alimentación podría ser una mezcla de la suspensión digerida más el licor de dilución, y el licor de dilución es, de forma rutinaria, el agua de lavado de la técnica de contracorriente de las etapas de lavado de lodo rojo discutidas anteriormente. La alimentación de sedimentación primaria difiere de los licores o suspensiones sometidos a clarificación y/o separación en la etapa de clarificación secundaria o las etapas de lavado de lodo rojo en la composición respecto del contenido de sólidos, del contenido de aluminato sódico disuelto, y de la alcalinidad total. La alimentación de sedimentación primaria difiere también de los licores o suspensiones en que ninguna fracción insoluble de la misma ha recibido un tratamiento de floculación anterior.

Según esto, la clarificación mejorada de los licores de sedimentación primaria del proceso Bayer es un aspecto de esta invención. Sin embargo, en su sentido más amplio, esta invención se dirige a la clarificación y sedimentación de licores que contienen lodo rojo, en cualquier aspecto del procesamiento del mineral, en el que este lodo rojo

se encuentre. Por ejemplo, los polímeros se podrían usar en los licores de lavado contracorriente, en los licores de sedimentación primaria del proceso Bayer, así como en el lodo rojo que se deshidrata en centrifugas o mediante filtración por vacío (filtros de tambor y filtros de disco entre otros) o en sedimentación por desbordamiento para mejorar la filtración en los filtros de pulido (tanto filtros de presión como de arena) o en el lodo rojo que se hace flocular después de la última etapa de lavado del lodo, para mejorar las propiedades de apilamiento de lodo en el área de evacuación de lodo, o en el lodo rojo que se debe hacer útil para otros propósitos.

Tras la floculación de una alimentación de sedimentación primaria, usando los polímeros según esta invención, se formará una interfase licor/lodo tras la sedimentación de los sólidos de lodo. El licor sobrenadante tiene un nivel bajo de sólidos en suspensión (que oscilan generalmente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 500 mg/l) y está superpuesto a una capa de lodo. La capa de lodo inferior contiene el material floculado y, como se discutió anteriormente, comprende tanto sólidos de lodo rojo (que oscilan generalmente entre aproximadamente un 10 y aproximadamente un 70% de sólidos de lodo en peso) como de alguna cantidad de licor fecundo. El sobrenadante superpuesto es el licor que se ha separado por clarificación secundaria, de nuevo, como se discutió anteriormente. La interfase entre el licor de lodo sobrenadante de lodo y la capa de lodo se ve claramente en algunos casos, pero el sobrenadante no está completamente libre de sólidos en suspensión, apareciendo, por el contrario, como un líquido translúcido. La presente invención disminuye la cantidad de sólidos en suspensión en este sobrenadante y, por ello, reduce la extensión de la clarificación secundaria requerida para obtener una pureza determinada de la disolución de aluminato sódico. El uso de los polímeros según esta invención, reduce o elimina también la necesidad de almidón para mejorar la claridad del licor sobrenadante y mejora la estabilidad del lodo rojo, y las propiedades reológicas de la suspensión de lodo rojo concentrada.

La suspensión digerida se vierte, generalmente, a partir del tanque de expansión a temperaturas elevadas. La alimentación de sedimentación primaria, generalmente, no sufre un enfriamiento adicional, antes de cargarlo en la etapa de sedimentación primaria, distinto del enfriamiento que podría ocurrir cuando una suspensión digerida se mezcla, de forma opcional, con el licor de la primera etapa de lavado de lodo rojo para formar una alimentación de sedimentación primaria. La floculación de la alimentación de sedimentación primaria se lleva a cabo a presión atmosférica y a temperaturas elevadas de aproximadamente 80°C a aproximadamente 110°C. La floculación de la alimentación de sedimentación primaria se puede llevar a cabo, también, a presiones y temperaturas elevadas, tan altas como 200°C.

Lo siguiente es aplicable a cualquier aspecto de esta invención. Se podrían usar polímeros que contienen ácido salicílico de alto y/o bajo peso molecular en combinación con cualquier floculante polisacárido no iónico convencional, tal como almidón, dextrano, alginato y harina, y floculantes aniónicos tales como homopolímeros del ácido acrílico o acrilatos, co-polímeros del ácido acrílico o acrilatos que contienen, al menos, un 50 por ciento en base molar de ácido acrílico o monómeros de acrilato, sales de metales alcalinos, de metales alcalino-térreos o de amonio de dichos ácidos, o un éster alquilo de poliácrlato de un co-polímero acrilato con de un 60 a aproximadamente un 90 por ciento de grupos éster de alquilo hidrolizados. Cualquiera de los floculantes aniónicos anteriores se podría funcionalizar adicionalmente con grupos de ácido hidróxamico colgantes. El polímero que contiene ácido salicílico se podría añadir antes, después o simultáneamente con cualquiera de los anteriores.

Los polímeros se podrían utilizar también para tratar el subflujo de lavado de la última etapa, en el sitio de evacuación del lodo, para mejorar el apilamiento del lodo, o una liberación más rápida del licor desde el lodo. Además, los polímeros se podrían utilizar también para el tratamiento de filtros de lodo, que incluyen, pero no se limitan a, filtros de tambor o de vacío.

Los polímeros solubles en agua se podrían usar como sigue: se prepara una disolución de polímero a una dilución apropiada en una corriente de agua, normalmente, como aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 1 por ciento en peso de disolución activa de polímero. Esta disolución se añade a una corriente del proceso de aluminato sódico de bauxita digerida que contiene sólidos en suspensión en una cantidad suficiente para sedimentar dichos sólidos. Por ejemplo, el polímero se inyecta en la línea de alimentación anterior al recipiente de sedimentación y/o se añade al pocillo central del recipiente de sedimentación.

Alternativamente, los polímeros continuos en agua se podrían añadir puros o como una disolución diluida de la alimentación de licor primaria de un proceso Bayer. Los polímeros continuos en agua se hidrolizan *in situ*, en el licor del proceso Bayer mismo. En más detalle, los co-polímeros y/o los ter-polímeros formados a partir del ácido acrílico y/o los ésteres del ácido acrílico y los ésteres del ácido salicílico podrían no ser activos como floculantes de lodo rojo hasta que los grupos éster se hidrolicen. Cuando se colocan en el licor del proceso Bayer, en presencia de lodo rojo, la alta alcalinidad y las altas temperaturas convierten a los polímeros en floculantes efectivos de lodo rojo mediante la hidrólisis de los distintos grupos éster a grupos de ácido acrílico y de ácido salicílico ionizados. Además, el polímero no se hidroliza de forma instantánea, sino a lo largo del tiempo. Por lo tanto, el poli (ácido acrílico/éster del ácido acrílico/éster del ácido salicílico) se activa esencialmente de forma continua.

Los polímeros que contienen ácido salicílico se podrían inyectar antes de la sedimentación primaria, tal como en uno de los tanques de expansión o entre los tanques de expansión y el pocillo de alimentación de sedimentación primaria, en el que hay una temperatura y un tiempo de residencia suficiente para permitir la hidrólisis del polímero. La hidrólisis progresará a medida que el polímero y el lodo van en camino desde los tanques de expansión hacia las distintas tuberías y en la sedimentación primaria.

ES 2 313 997 T3

El licor que contiene el lodo rojo podría ser una alimentación de sedimentación primaria, una alimentación de lavado de lodo, una alimentación para centrífuga o la alimentación para el filtro de pulido (filtro de presión o de arena). La alimentación podría proceder de una purga del digestor, de una purga del digestor diluida, de un subflujo de sedimentación primaria, de un subflujo de lavado o una combinación de subflujos de sedimentación y lavado con otras corrientes del proceso que incluyen, pero no se limitan a, desbordamiento de sedimentación, desbordamientos de lavado, agua de retorno al lago o agua pura. Los polímeros descritos en esta memoria, cuando se utilizan para tratar un licor que contiene lodo rojo de un proceso Bayer, dan como resultado un aumento tanto de la claridad como de la velocidad de sedimentación.

Los polímeros continuos en agua de esta invención se podrían hidrolizar en una disolución cáustica, usando distintas corrientes de licor de la instalación individuales o combinaciones de las mismas, tales como licor gastado, licor fecundo, cualquier licor de desbordamiento del circuito de lavado que contiene algún cáustico, agua de retorno al lago, y/o aguas condensadas con adición de cáusticos, antes de ser añadidas a la alimentación del licor primario de un proceso Bayer como se ha detallado anteriormente.

En otro aspecto preferido, el polímero se hidroliza antes de su adición al licor del proceso Bayer.

En otro aspecto preferido, el licor del proceso Bayer se selecciona entre una alimentación de sedimentación, un desbordamiento de sedimentación, una purga de digestión, un líquido de lavado de lodo en la cadena de lavado, una alimentación a los filtros de pulido primarios, una alimentación para sedimentación de lodo, una alimentación para los tanques primarios de cristalización de alúmina, una alimentación para las bandejas o clasificadores secundarios y terciarios de alúmina, una alimentación para filtros de hidrato o una alimentación para una centrífuga.

En otro aspecto preferido, uno o más floculantes aniónicos o no iónicos se añaden al licor.

En otro aspecto preferido, el floculante no iónico es almidón, dextrano o harina.

En otro aspecto preferido, el floculante aniónico comprende ácido poli (met)acrílico.

En otro aspecto preferido, el ácido poli (met)acrílico se selecciona entre el grupo constituido por ácido poli (met)acrílico, ácido poli (met)acrílico que contiene grupos de ácido hidroxámico colgantes, poli (alquil(met)acrilato), co-polímeros de ácido (met)acrílico/(met)acrilato de alquilo, co-polímeros de ácido (met)acrílico/acrilamida, co-polímeros de ácido (met)acrílico/acrilamida que contienen grupos de ácido hidroxámico colgantes, ter-polímeros de ácido (met)acrílico/acrilamida/(met)acrilato de alquilo y ter-polímeros de ácido (met)acrílico/acrilamida/AMPS.

En otro aspecto preferido, el floculante aniónico se añade antes que el polímero que contiene ácido salicílico.

En otro aspecto preferido, el floculante aniónico se añade después que el polímero que contiene ácido salicílico.

En otro aspecto preferido, el floculante aniónico se añade junto con el polímero que contiene ácido salicílico.

En otro aspecto preferido, el polímero que contiene ácido salicílico tiene un RSV de aproximadamente 14 a aproximadamente 21 dL/g y el floculante aniónico tiene un RSV superior a aproximadamente 31 dL/g.

Lo expuesto anteriormente se podría comprender mejor en referencia a los ejemplos siguientes, que se presentan para la ilustración y no pretenden limitar el alcance de la invención.

Ejemplo 1

Preparación del ácido 4-metacrilamidosalicílico (4-MASA)

En un matraz de 5 l, se disuelven 250 g de ácido 4-aminosalicílico (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) en 2,0 l de acetona bajo una atmósfera de nitrógeno con la ayuda de agitación mecánica. A esta disolución se le añaden, a temperatura ambiente, 375 g de anhídrido metacrílico (Aldrich), gota a gota, a lo largo de 1 hora. Después de agitar durante 16 horas, el volumen de acetona se reduce a 1,0 l mediante destilación a vacío. El producto sólido crudo que precipita a partir de la disolución se recoge por filtración a vacío. El producto se lava con 500 ml de 5:1 de agua:metanol y se purifica adicionalmente mediante agitación del sólido durante 30 minutos en 1 l de 5:1 agua:metanol. El sólido se aísla por filtración a vacío y se seca al aire durante toda la noche para dar lugar a 295 g de un sólido tostado. Este producto se usa sin purificación adicional.

Ejemplo 2

Preparación del éster fenílico del ácido 4-metacrilamidosalicílico (4-MASAPE)

Una disolución de 29,6 g de 4-aminosalicilato de fenilo (Aldrich) en 175 ml de acetona se enfría a 0°C. A esta disolución se le añaden, gota a gota, 29 ml de anhídrido metacrílico (Aldrich) disueltos en 20 ml de acetona. La disolución se deja calentar a temperatura ambiente y, posteriormente, se calienta a reflujo durante 20 horas. Posteriormente, la

ES 2 313 997 T3

mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se añaden 400 ml de agua enfriada en hielo. El sólido amarillo claro resultante se aísla y se seca bajo vacío. El producto se usa sin purificación adicional.

Ejemplo 3

Preparación del ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico (A-4-MASA)

Se añaden unas cuantas gotas de ácido sulfúrico concentrado a una disolución en agitación de 35,0 g del ácido 4-metacrilamidosalicílico (preparado según el Ejemplo 1) en 350 ml de anhídrido acético a 0°C. La disolución se agita durante 60 minutos a 0°C y, posteriormente, durante 6 horas adicionales a temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla de reacción se vierte en 800 g de agua desionizada fría. El producto sólido precipita a partir de la disolución y se recoge por filtración. Posteriormente, el producto se seca a temperatura ambiente para generar A-4-MASA en rendimiento cuantitativo.

Ejemplo 4

Preparación del éster fenílico O-acetil 4-metacrilamidosalicílico (A-4-MASAPE)

Se añade trietilamina (9,7 g) bajo nitrógeno a una disolución de 20,0 g del éster fenílico del ácido 4-metacrilamidosalicílico en 120 ml de acetona a 0°C. Posteriormente, se añade, gota a gota, cloruro de acetilo (7,52 g, Aldrich) en 40 ml de acetona a la mezcla de reacción agitada. La mezcla se agita durante 6 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtra y, posteriormente, se concentra a vacío. El sólido resultante se disuelve en acetona y la mezcla de acetona se añade lentamente a agua. El sólido resultante se filtra y se seca bajo vacío.

Ejemplo 5

Preparación de un co-polímero por emulsión inversa del 3 por ciento en base molar de ácido 4-metacrilamidosalicílico (4-MASA)/97 por ciento en base molar de acrilato sódico, mediante polimerización en lote

Un matraz de reacción de 500 ml equipado con un agitador mecánico, un condensador a reflujo, un embudo de decantación, un tubo de entrada de gas y un termómetro, se carga con 33 g de ácido acrílico y 45 g de agua desionizada. Esta disolución se neutraliza con hidróxido sódico (disolución acuosa del 50%), de forma que el pH final es aproximadamente 8,5. La neutralización se lleva a cabo en un baño de hielo y se tiene cuidado para asegurar que la temperatura de la disolución de monómero no exceda de 25°C. A la disolución neutralizada resultante, se le añaden 0,013 g de ácido etilendiaminotetracético, sal tetrasodio (EDTA, Aldrich). Independientemente, se disuelven 3,67 g de 4-MASA en 10,0 g de agua desionizada ajustando el pH de esta disolución a aproximadamente 12,5 con hidróxido sódico (disolución acuosa del 50%). Las dos disoluciones de monómero se combinan y el pH de la mezcla resultante se ajusta a aproximadamente 10,5 con hidróxido sódico o ácido sulfúrico, según se requiera.

Se prepara una fase de aceite calentando una mezcla de 45,2 g de un disolvente parafínico (Escaid® 110, Exxon, Houston, TX), 3,15 g de monooleato de sorbitán (Span® 80, ICI Americas, Wilmington, DE), 1,37 g de monoestearato de sorbitán polioxietilenado (Tween® 61, ICI), 0,94 g de triestearato de sorbitán polioxietilenado (Tween® 65, ICI) y 2,89 g de ácido oleico (J.T. Baker, Phillipsburg, NJ) hasta que los tensioactivos se disuelven (54-57°C). La fase de aceite se transfiere al interior del reactor descrito anteriormente y se calienta a 45°C.

La fase acuosa de monómero se añade a lo largo de dos minutos, con agitación a 1000 rpm. La emulsión de agua-en-aceite resultante se agita durante treinta minutos a la vez que se purga con nitrógeno. Después de este tiempo, se añaden 0,0525 g de Vazo® 64 y 0,0075 g de Vazo® 52 a la emulsión de agua-en-aceite. La polimerización se lleva a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno a 45°C durante 4 horas, posteriormente, a 55°C durante una hora. El producto de emulsión terminado se enfría a 25°C, posteriormente. El polímero tiene una viscosidad específica reducida de 18,8 dl/g (medida como una disolución de 400 ppm en una disolución de nitrato sódico 2N a 30°C) y una viscosidad de Brookfield de 1050 cps (eje n° 3 a 12 rpm).

Ejemplo 6

Polimerización en semi-lote para producir un co-polímero por emulsión inversa del 6 por ciento en base molar de ácido 4-metacrilamidosalicílico (4-MASA)/94 por ciento en base molar de acrilato sódico

El aparato de reacción empleado en este ejemplo es el mismo que el descrito en el Ejemplo 4. Se disuelven 33 g de ácido acrílico y 0,013 g de EDTA en 30 g de agua desionizada y se neutraliza con hidróxido sódico (disolución acuosa del 50%) de forma que el pH final de la disolución es aproximadamente 8,5. La neutralización se lleva a cabo en un baño de hielo y se tiene cuidado para asegurar que la temperatura de la disolución de monómero no exceda de 25°C.

Independientemente, se disuelven 6,65 g de 4-MASA en 10,0 g de agua desionizada ajustando el pH del agua a aproximadamente 12,5 con hidróxido sódico (disolución acuosa del 50%), y esta disolución se reserva.

Se prepara una fase de aceite calentando (54-57°C) 3,15 g de Span® 80, 1,37 g de Tween® 61, 0,94 g de Tween® 65 y 2,89 g de ácido oleico en 45,20 g de Escaid® 110 hasta que los tensioactivos se disuelven.

ES 2 313 997 T3

La fase de aceite se carga en el reactor y el contenido del reactor se agita a 1000 rpm. Posteriormente, la fase acuosa de monómero se añade al reactor a lo largo de dos minutos de manera que se forme una emulsión de agua-en-aceite. La emulsión se purga con nitrógeno y se calienta a 45°C. La polimerización se inicia por adición de 0,0525 g de Vazo® 64 y 0,0075 g de Vazo® 52. Después de sesenta minutos, la disolución de ácido 4-metacrilamidosalicílico se alimenta al reactor a lo largo de unos pocos minutos. La polimerización continúa durante otras dos horas a 45°C y, posteriormente, durante una hora a 55°C. Después de este tiempo, la emulsión se enfría a temperatura ambiente. El polímero tiene una viscosidad específica reducida de 17,4 dl/g (medida como una disolución de 400 ppm en una disolución de nitrato sódico 2N a 30°C) y una viscosidad de Brookfield de 3260 cps (eje nº 3 a 12 rpm).

Ejemplo 7

Polimerización por alimentación continua (CFP) para producir un co-polímero de emulsión inversa del 6 por ciento en base molar de ácido 4-metacrilamidosalicílico (4-MASA)/94 por ciento en base molar de acrilato sódico

El aparato de reacción empleado en este ejemplo es el mismo que el descrito en el Ejemplo 4. Se disuelven ácido acrílico (33 g) y 0,013 g de EDTA en 30 g de agua desionizada y se neutraliza con hidróxido sódico (disolución acuosa del 50%) de forma que el pH final de la disolución es aproximadamente 8,5. La neutralización se lleva a cabo en un baño de hielo y se tiene cuidado para asegurar que la temperatura de la disolución de monómero no exceda de 25°C.

Independientemente, se disuelven 6,65 g de 4-MASA en 10,0 g de agua desionizada ajustando el pH del agua a aproximadamente 12,5 con hidróxido sódico (disolución acuosa del 50%), y esta disolución se reserva.

Se prepara una fase de aceite calentando (54-57°C) 3,15 g de Span® 80, 1,37 g de Tween® 61, 0,94 g de Tween® 65 y 2,89 g de ácido oleico en 45,20 g de Escald® 110 hasta que los tensioactivos se disuelven. La fase de aceite se carga en el reactor y el contenido del reactor se agita a 1000 rpm. Posteriormente, la fase acuosa de monómero se añade al reactor a lo largo de dos minutos de manera que se forme una emulsión de agua-en-aceite. La emulsión se purga con nitrógeno y se calienta a 45°C. La polimerización se inicia por adición de 0,0525 g de Vazo® 64 y 0,0075 g de Vazo® 52. Después de quince minutos, la disolución de 4-MASA se alimenta al reactor a lo largo de sesenta minutos. La polimerización continúa durante un total de tres horas a 45°C y, posteriormente, durante una hora a 55°C. Después de este tiempo, la emulsión se enfría a temperatura ambiente. El polímero tiene una viscosidad específica reducida de 31,0 dl/g (medida como una disolución de 400 ppm en una disolución de nitrato sódico 2N a 30°C) y una viscosidad de Brookfield de 4300 cps (eje nº 3 a 12 rpm).

Ejemplo 8

Polimerización por alimentación continua (CFP) para producir un co-polímero de emulsión inversa del 3 por ciento en base molar de ácido 4-metacrilamidosalicílico (4-MASA)/97 por ciento en base molar de acrilato sódico, con un contenido de sólidos de polímero más alto

El aparato de reacción empleado en este ejemplo es el mismo que el descrito en el Ejemplo 4. Se disuelven ácido acrílico (55,2 g) y 0,015 g de EDTA en 66 g de agua desionizada y se neutraliza con hidróxido sódico (disolución acuosa del 50%) de forma que el pH final de la disolución es aproximadamente 8,5. La neutralización se lleva a cabo en un baño de hielo y se tiene cuidado para asegurar que la temperatura de la disolución de monómero no exceda de 25°C.

Independientemente, se disuelven 5,79 g de 4-MASA en 10,0 g de agua desionizada ajustando el pH del agua a aproximadamente 12,5 con hidróxido sódico (disolución acuosa del 50%), y esta disolución se reserva.

Se prepara una fase de aceite calentando (54-57°C) 3,15 g de Span® 80, 1,37 g de Tween® 61, 0,94 g de Tween® 65 y 2,89 g de ácido oleico en 45,20 g de Escald® 110 hasta que los tensioactivos se disuelven. La fase de aceite se carga en el reactor y el contenido del reactor se agita a 1000 rpm. Posteriormente, la fase acuosa de monómero se añade al reactor a lo largo de dos minutos de manera que se forme una emulsión de agua-en-aceite. La emulsión se purga con nitrógeno y se calienta a 45°C. La polimerización se inicia por adición de 0,0525 g de Vazo® 64 y 0,0075 g de Vazo® 52. Después de quince minutos, la disolución de 4-MASA se alimenta al reactor a lo largo de sesenta minutos. La polimerización continúa durante un total de tres horas a 45°C y, posteriormente, durante una hora a 55°C. Después de este tiempo, la emulsión se enfría a temperatura ambiente y se transfiere para su almacenamiento. El polímero tiene una viscosidad específica reducida de 36,7 dl/g (medida como una disolución de 400 ppm en una disolución de nitrato sódico 2N a 30°C) y una viscosidad de Brookfield de 7300 cps (eje nº 3 a 12 rpm).

Los polímeros de emulsión inversa de alto peso molecular representativos, enumerados en la Tabla 1, se preparan según el procedimiento de los Ejemplos 5-8. En la Tabla 1, Na (o NH₄) AA = acrilato de sodio o amonio y Na 4-MASA = ácido 4-metacrilamidosalicílico, sal de sodio.

TABLA 1

Caracterización de los polímeros de emulsión de agua-en-aceite de alto peso molecular que contienen grupos de ácido salicílico colgantes		
Polímero	Na (o NH ₄) AA/Na 4-MASA, % en base molar	RSV
5	Na; 98,5/1,5	28,2
6	Na; 98,5/1,5	29,0
7	NH ₄ ; 96,5/3,5	24,1
8	Na; 96,5/3,5	23,6
9	Na; 96,5/3,5	36,7
10	Na; 96,5/3,5	18,8
11	Na; 96,5/3,5	21,9
12	Na; 94/6	17,4
13	Na; 93,8/6,2	23,0
14	Na; 93,8/6,2	31,0
15	Na; 93,8/6,2	19,8
16	NH ₄ ; 93,8/6,2	18,8
17	Na; 90/10	21,1
18	NH ₄ ; 90/10	16,6

Ejemplo 9

Preparación de una polimerización por emulsión continua en agua del 6 por ciento en base molar de ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico (A-4-MASA)/6 por ciento en base molar de ácido acrílico/88 por ciento en base molar de acrilato de metilo

El aparato empleado para llevar a cabo este ejemplo comprende un matraz de reacción de 250 ml equipado con un agitador mecánico, un condensadora a reflujo, un embudo de adición, una bomba de jeringa, un tubo de entrada/salida de gas nitrógeno y un termómetro. La temperatura se controla usando un baño de acetona-hielo seco.

Se carga agua desionizada, 95,96 g, en un recipiente de reacción, junto con 0,9 g de SAG2001 (Witco, Osi Specialties Group, Friendly, West Virginia), 6,6 g del 58% de Rhodapex® CO-436 (Rhone-Poulenc, Cranbury, New Jersey), 0,6 g de 70% de IGEPAL-CA-89 (Rhone-Poulenc, Cranbury, New Jersey), 0,6 g de Pluronic® F-68 (BASF, Parsippany, New Jersey) y 0,03 g de EDTA, y la mezcla se agita hasta que se obtiene una disolución transparente. Después, se añade una mezcla de 21,31 g de acrilato de metilo, 1,06 g de ácido acrílico, 0,047 g de ácido fórmico y 7,84 g de A-4-MASA (preparado según el Ejemplo 3) en una porción. El sistema se enfría a 10°C y, posteriormente, se purga con nitrógeno exhaustivamente durante 30 minutos. Después de esto, 10,0 g de una disolución acuosa del 0,0175% de sulfato ferroso y 10,0 g de una disolución acuosa del 0,0175% de hidroperóxido de butilo terciario se introducen en la mezcla de reacción a lo largo de una hora, tiempo durante el cual la temperatura de la polimerización se mantiene entre 10-14°C. Después de que se completa la adición de las disoluciones iniciadoras, la polimerización se deja continuar durante otras dos horas. Después de este tiempo, la temperatura se eleva a 25°C y el sistema se agita durante 30 minutos. El látex resultante se filtra a través de un tamiz para obtener un producto de baja viscosidad blanco lechoso.

Se puede separar una muestra del polímero a partir del látex por precipitación de una porción del látex en una mezcla de acetona-agua. La muestra del polímero se lava con agua desionizada y se seca bajo vacío a temperatura ambiente. Posteriormente, 0,6 g del polímero seco, 4,0 g de NaOH (disolución acuosa del 50%) y 195,4 g de agua desionizada se agitan durante 5 horas a 85°C. El polímero tiene una RSV de 40,0 dl/g (medida bajo las condiciones descritas en los ejemplos previos).

Ejemplo 10

Preparación de un polímero por emulsión continua en agua del 2 por ciento en base molar del éster fenílico del ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico (A-4-MASAPE)/1 por ciento en base molar de ácido acrílico/97 por ciento en base molar de acrilato de metilo

A un matraz de reacción de 0,25 l equipado con un agitador mecánico, un condensadora a reflujo, un embudo de adición, una bomba de jeringa, un tubo de entrada y salida de gas nitrógeno y un termómetro, se le añaden 120,0 g de agua desionizada, 6,75 g del 58% de Rhodapex® CO-436, 0,75 g de 70% de IGEPAL-CA-89, 0,75 g de Pluronic® F-68 y 0,03 g de EDTA, y la mezcla se agita hasta que se obtiene una disolución transparente. A esta disolución transparente se le añaden 0,9 g de SAG 2001, un anti-espumante y se purga nitrógeno a través de la disolución durante 15 minutos, a la vez que la disolución se enfría a 10°C.

Se mezclan en un embudo de adición, 40 g de acrilato de metilo, 3,27 g de A-4-MASAPE (preparado según el Ejemplo 4), 0,7 g de ácido acrílico y 0,0375 g de ácido fórmico, se añaden a la disolución de emulsionante en el reactor y se continúa con la purga de nitrógeno durante 10 minutos más.

Posteriormente, 7,64 g de una disolución acuosa del 0,0175% de sulfato ferroso heptahidratado y 7,64 g de una disolución acuosa del 0,0175% de hidróperóxido de butilo terciario se bombean en su interior, a una velocidad tal que se mantenga una temperatura de aproximadamente 10-14°C a lo largo de una hora. Después de que se ha completado la adición de las disoluciones iniciadoras, la polimerización se deja continuar durante otras dos horas. Pasado este tiempo, la temperatura se eleva hasta temperatura ambiente y el sistema se agita durante 30 minutos. La emulsión resultante se filtra a través de un tamiz para obtener un producto de baja viscosidad blanco lechoso.

El polímero de emulsión se hidroliza en una disolución cáustica del 1%, a una concentración de emulsión del 1%, para determinar el monómero residual mediante cromatografía líquida (ácido acrílico) y la viscosidad específica reducida. Los polímeros de emulsión, de alto peso molecular, representativos, enumerados en la Tabla 2, se preparan según el procedimiento de los Ejemplos 9 y 10. En la Tabla 2, MA = acrilato de metilo, AA = ácido acrílico y 4-MASA = ácido 4-metacrilamidosalicílico.

TABLA 2

Caracterización de los polímeros de emulsión de aceite-en-agua de alto peso molecular que contienen grupos de ácido salicílico colgantes			
Polímero	MA/AA/X (% en base molar)	X	RSV (dL/g)
1	88/6/6	A-4-MASA	40
2	96/1/3	A-4-MASA	31,7
3	98/2/1	A-4-MASAPE	16
4	93/6/1	A-4-MASA	28,8

Ejemplo 11

Hidrólisis del polímero de emulsión 96/1/3 poli(acrilato de metilo/ácido acrílico/ácido 4-metacrilamidosalicílico)

Los ensayos de actividad descritos en esta memoria se realizan usando el polímero poli(acrilato de sodio/ácido 4-metacrilamidosalicílico de sodio), dando como resultado la hidrólisis de los polímeros preparados anteriormente y mostrados en la Tabla 2. La hidrólisis se efectúa usando un 1% de la emulsión en un 1% de NaOH a 85°C durante 20 minutos.

La velocidad a la que los polímeros poli(acrilato de metilo/ácido acrílico/ácido 4-metacrilamidosalicílico) se hidrolizan, se puede controlar mediante la concentración de sosa cáustica y mediante la temperatura de reacción. A medida que ocurre la hidrólisis, los polímeros se hacen más solubles en agua. Por ejemplo, el porcentaje de hidrólisis del Polímero 2, a un 1% de la emulsión en un 1% de NaOH, a 85°C, durante 15, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos se mide y se resume en la Tabla 3. Se usa titulación coloidal para determinar la carga aniónica y el grado de hidrólisis.

TABLA 3

Hidrólisis del polímero 2 en una disolución de 10 g/l de NaOH a 85°C	
Tiempo de hidrólisis	% hidrolizado
15 min	77
30 min	93
45 min	89
60 min	93
90 min	99
120 min	100

Ejemplo 12

Preparación de la sal de sodio del ácido N-acrilamido-4-aminosalicílico

En un reactor equipado con un embudo de adición, equipado con un tubo de secado, un agitador mecánico y un condensador, se colocan la sal de sodio del ácido 4-aminosalicílico (21 g, 1,2 eq) y agua desionizada (400 g). Esta mezcla se enfría a 10°C y el pH se ajusta a aproximadamente 12 por adición de una disolución acuosa de hidróxido sódico. Una mezcla de cloroformo (200 ml) y cloruro de acrililoilo (Aldrich, 9 g, 1 eq) se añade, gota a gota, mediante el embudo de adición, a lo largo de un periodo de 15 minutos, a la vez que se agita vigorosamente la mezcla de aminosalicilato de sodio/agua. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene a 10°C usando un baño de hielo. Después de dos horas, la capa de cloroformo se separa. Los estudios por RMN indican que la fase acuosa contiene ácido N-acrililoil-4-aminosalicílico como el componente principal.

Posteriormente, la fase acuosa se neutraliza con ácido acético hasta pH 8 y el precipitado resultante se filtra, se seca al aire hasta un peso constante (19,0 g) y se usa en la polimerización con acrilato de sodio sin purificación adicional.

Ejemplo 13

Preparación de la emulsión inversa del co-polímero acrilato de sodio/N-acrilamido-4-aminosalicilato de sodio (93/7% en base molar)

Una mezcla de ácido acrílico (80,9 g) y agua desionizada (114 g), en un vaso de precipitados de 500 ml equipado con un agitador magnético, se enfría a 7-10°C y se añade, gota a gota, una disolución del 50% de hidróxido sódico en agua (92 g) a lo largo de 30 minutos, a la vez que se mantiene la temperatura de la mezcla de reacción por debajo de 15°C. Después de la adición del hidróxido sódico, se añade ácido N-acrililoil-4-aminosalicílico en polvo (19 g, preparado como se describe en el Ejemplo 11) y la mezcla se agita para formar una disolución homogénea.

En un reactor de polimerización equipado con una entrada de nitrógeno, un condensador, un agitador mecánico y un embudo de adición, se coloca una mezcla de Escaid® 110 (130 g), Ethomeen® T12 (9,24 g, Akzo America, Inc., Dobbs Ferry, NY) y Brij® (ICI) 93 (4 g). El contenido del vaso de precipitado de la etapa anterior se añade a esta mezcla. Posteriormente, el vaso de precipitado se lava con agua desionizada (50 ml) y los lavados se añaden al reactor. La mezcla de reacción se agita a 1000 rpm y se calienta a 38°C. Después de agitación durante 30 minutos a 38°C, la temperatura de reacción se eleva a 45°C. Se añade una mezcla de Vazo® 64 (0,2 g) y Vazo® 52 (0,05 g) y comienza la purga de nitrógeno. La mezcla de reacción se mantiene a 45°C durante 7 horas y, posteriormente, a 60°C durante una hora. Posteriormente, el reactor se enfría y el producto se transfiere a un contenedor. El producto tiene una RSV de 17,2 dl/g (disolución de 400 pp en 2N NaNO₃).

Ejemplo 14

Preparación del polímero por condensación ácido salicílico/formaldehído

En un reactor equipado con un condensador, un embudo de adición y agitador mecánico, se calienta agua desionizada (300 g) a 95°C. A esta temperatura, se añade una mezcla de ácido salicílico en polvo (40 g) y anhídrido bórico (0,2 g). Posteriormente, se añade una disolución acuosa de formaldehído (40%, 35 ml), acidificado previamente con ácido clorhídrico (6,5 ml, densidad 1,19), a lo largo de 15 minutos. Durante la adición, la temperatura de reacción se mantiene a 90-100°C. La mezcla de reacción se agita durante 60 minutos a 95°C y, posteriormente, se enfría a temperatura ambiente. El polímero resultante precipitado se filtra y se disuelve en agua (200 ml) que contiene una disolución acuosa del 50% de hidróxido sódico (26 ml) para el ensayo de eficiencia.

Ejemplo 15

Preparación del polímero por condensación ácido salicílico/resorcinol/formaldehído

5 En un reactor equipado con un condensador, un embudo de adición y agitador mecánico, una mezcla de resorcinol (55 g), una disolución acuosa del 50% de hidróxido sódico (20 g) y agua desionizada (300 g) se calienta a 60°C con agitación. A esta mezcla, se le añade lentamente una disolución acuosa del 30% de formaldehído (120 g) a lo largo de 15 minutos. Posteriormente, la mezcla de reacción se calienta a 95°C y se agita durante una hora. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfría a 50°C y el pH se lleva a 3,5 por la adición de ácido sulfúrico diluido. Se añade ácido salicílico en polvo (60 g) y la mezcla de reacción se calienta a 95°C y se mantiene a esa temperatura durante una hora. Tras enfriamiento se separa un polímero gomoso de resorcinol/ácido salicílico/formaldehído a partir de la mezcla de reacción. El material gomoso se disuelve completamente en una disolución acuosa de hidróxido sódico y se usa para ensayos de eficiencia sin purificación adicional.

Ejemplo 16

Eficiencia de sedimentación y claridad de floculantes, que contienen ácido salicílico, representativos frente a los tratamientos de polímeros convencionales

20 La eficiencia de sedimentación y claridad de polímeros que contienen ácido salicílico, representativos de esta invención, se compara con los tratamientos de polímeros convencionales. Los resultados se resumen en las Tablas 4-18. Los datos resumidos en las Tablas 4-18 se obtienen como se describe a continuación.

25 El siguiente procedimiento general de ensayo se utiliza para obtener información de la velocidad de sedimentación. Una muestra bien mezclada de una suspensión de alimentación de sedimentación (lodo rojo obtenido de una instalación de procesamiento de mineral) se reparte en dieciocho a veinte cilindros graduados Nalgene® de 1000 ml, llenando todos los cilindros hasta la graduación de 500 ml. Los 500 ml restantes se añaden posteriormente a los cilindros en el orden opuesto. Estos cilindros se colocan inmediatamente en un baño de agua caliente, de plástico o vidrio con laterales transparentes, mantenido a 98-100°C. Un procedimiento alternativo implica la realización de ensayos a menor escala usando cilindros de 0,1 o 0,25 l.

Los cilindros que contienen la suspensión de alimentación se dejan equilibrar a la temperatura del baño a lo largo de un periodo de 20-30 minutos.

35 Mientras permanece en el baño de agua, el cilindro se mezcla inmediatamente mediante dos émbolos. El émbolo es una barra de metal de 3,2 mm (1/8") con un tope de goma nº 10 unido en el extremo inferior. El émbolo se deja caer libremente en el recorrido hacia abajo y se eleva a la misma velocidad en el recorrido hacia arriba. Para ensayar un polímero, este polímero se añade al cilindro graduado de 1000 ml y se mezcla con un número constante de recorridos de émbolo (normalmente, cuatro o seis).

Para determinar la velocidad de sedimentación, se registra el tiempo necesario para que la interfase sólido/líquido se desplace entre las marcas de 900 y 700 ml del cilindro. Después de medir la distancia entre las dos marcas, la velocidad de sedimentación se puede calcular en unidades (metro/hora) o (pie/hora).

45 En base a esta información, se podría calcular una relación de reemplazo (RR) representado una gráfica con la velocidad de sedimentación sobre el eje Y y la dosis sobre el eje X, para cada producto analizado. La dosificación requerida para producir la velocidad de sedimentación deseada de la instalación, se determina a partir de la gráfica anterior. La relación de reemplazo es la dosis de nuevo polímero dividida por la dosis del tratamiento convencional que se necesita para obtener la velocidad de sedimentación de la instalación. Si el valor RR es inferior a uno, el polímero experimental es superior, si es uno, es equivalente y si es superior a uno tiene una actividad relativa más débil respecto del polímero de tratamiento convencional.

55 Para todas los ensayos de sedimentación, el polímero A de tratamiento convencional (CTP A, un co-polímero de acrilato de metilo/ácido acrílico, disponible en Nalco Chemical Company, Naperville, IL) se hidroliza como una emulsión del 1% en una disolución de 10 g/l de NaOH, a 80-85°C, durante un periodo de tiempo óptimo (normalmente, 20-30 minutos), diluyéndose posteriormente en agua desionizada hasta un 0,1-0,2 por ciento en peso (respecto de la emulsión). Los polímeros de emulsión representativos 1-4 se hidrolizan a 80-85°C en una disolución de 10 g/l de NaOH al 1,0-1,5% durante 30 minutos, diluyéndose posteriormente de forma adicional con agua des-ionizada hasta el 0,2 por ciento en peso (respecto de la emulsión). El polímero B de tratamiento convencional (CTP B, un poli(acrilato de amonio), disponible en Nalco Chemical Company, Naperville, IL) se invierte como una emulsión del 1% en una disolución de 10 g/l de NaOH, se diluye posteriormente con agua des-ionizada hasta un 0,05-0,1 por ciento en peso (respecto de la emulsión). Los polímeros de emulsión inversa representativos 5-18 se invierten como una emulsión de un 1,0 o un 2,0% en una disolución de 10 g/l de NaOH, se diluyéndose posteriormente con agua des-ionizada hasta un 0,1-0,2 por ciento en peso (respecto de la emulsión).

La claridad del desbordamiento de sedimentación se determina en una muestra del licor tomada a partir de la parte superior del cilindro graduado de 1000 ml, después de un tiempo específico tras la sedimentación (por ejemplo,

ES 2 313 997 T3

normalmente 10 minutos, o 30 minutos). Los sólidos desbordados se podrían determinar de forma gravimétrica por filtración de un volumen específico de licor, lavado de los sólidos con agua caliente y secado de los sólidos en un horno a 100°C durante 2-4 horas. Alternativamente, la turbidez del licor desbordado se considera que es una medida indirecta de los sólidos desbordados. La turbidez (como NTU) se determina usando un turbidímetro Hach Co. Si la turbidez de la muestra desbordada está por encima del intervalo del medidor, entonces todas las muestras se podrían diluir hasta un volumen específico usando una disolución caliente del 30% en peso de NaOH (por ejemplo, 5 ml del licor desbordado combinado con 10 ml de una disolución del 30% en peso de NaOH).

La relación de claridad se evalúa como una medida de la eficacia del nuevo polímero en comparación con los polímeros convencionales. Esto se determina como la relación de la turbidez del licor desbordado (o sólidos residuales) usando el nuevo polímero, dividido por la turbidez (o los sólidos residuales) del licor desbordado con el floculante convencional, a la misma velocidad de sedimentación específica (esto es, la velocidad de sedimentación de la instalación).

Los ensayos de sedimentación en laboratorio se realizan a 95-100°C sobre distintas suspensiones de lodo rojo, usando el procedimiento estándar descrito anteriormente. Una alícuota (100 ml) de licor se retira mediante una jeringa de la parte superior del cilindro después de un tiempo específico tras la sedimentación (por ejemplo, normalmente 10 minutos o 30 minutos). La velocidad de filtración de esta alícuota a través de un papel de filtro, pesado previamente, se mide en segundos. Se usa una bomba de vacío con un manómetro de control para mantener un vacío constante para/durante todos los ensayos. El cronómetro se inicia inmediatamente después del vertido del licor sobre el papel de filtro y, posteriormente, se para al primer signo de superficie seca del filtro. La claridad del licor desbordado de la alícuota se determina también de forma gravimétrica (mg/l) después del lavado y secado del papel de filtro. Para determinar la claridad y los tiempos de filtración, se usan dosis apropiadas de cada floculante de forma que se obtengan aproximadamente las mismas velocidades de sedimentación para todos los cilindros.

Los tiempos de filtración se pueden comparar, de forma efectiva, para polímeros distintos que producen, aproximadamente, la misma velocidad de sedimentación. Un valor del tiempo de filtración más corto significa que el floculante está ayudando a la filtración más eficientemente. Se ha mostrado que el floculante residual (floculantes de lodo rojo tanto sintéticos como naturales) en el licor sobrenadante reduce de forma severa la velocidad de filtración en la etapa de clarificación secundaria.

Una relación de filtración se determina dividiendo el tiempo de filtración del polímero experimental por el tiempo de filtración del CTP.

Los ensayos se realizan sobre distintas suspensiones de lodo rojo usando distintos minerales de bauxita jamaicana. Los resultados de los ensayos mencionados para polímeros representativos de esta invención se muestran en las Tablas 4-11, a continuación.

En las Tablas 4-11:

- Suspensión de lodo A es una suspensión de mineral de bauxita jamaicana con un total de compuestos de sodio = 245 g/l como Na_2CO_3 y 45,7 g/l de sólidos;
- Suspensión de lodo B es una suspensión de mineral de bauxita jamaicana con un total de compuestos de sodio = 270 g/l como Na_2CO_3 y 56,8 g/l de sólidos;
- Suspensión de lodo C es una suspensión de mineral de bauxita jamaicana con un total de compuestos de sodio = 235 g/l como Na_2CO_3 y 52,4 g/l de sólidos;
- Suspensión de lodo D es una suspensión de mineral de bauxita jamaicana con un total de compuestos de sodio = 305 g/l como Na_2CO_3 y 32,9 g/l de sólidos;
- Suspensión de lodo E es una suspensión de mineral de bauxita jamaicana con un total de compuestos de sodio = 248 g/l como Na_2CO_3 y 28,5 g/l de sólidos;
- Suspensión de lodo F es una suspensión de mineral de bauxita jamaicana con un total de compuestos de sodio = 300 g/l como Na_2CO_3 y 39,5 g/l de sólidos; y
- Suspensión de lodo G es una suspensión de mineral de bauxita jamaicana con un total de compuestos de sodio = 304 g/l como Na_2CO_3 y 33,6 g/l de sólidos;

ES 2 313 997 T3

TABLA 4

Eficacia de sedimentación y claridad de flocculantes que contienen ácido salicílico, representativos, frente al polímero A de tratamiento convencional (CTP A)						
Suspensión de lodo	Polímero	Dosis de polímero (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h (p/h))	Claridad @ 10 min (NTU)	Claridad @ 10 min (mg/l)	Tiempo de filtración (seg)
A	1	3,5	1,3 (4,4)	187	46	7,1
		5,7	5,9 (19,5)	123	72	20,3
A	CTPA	2,4	2,0 (6,5)	258	145	11,75
		3,8	6,1 (19,9)	292	162	40,0
B	1	4,4	1,1 (3,6)	120	60	6,5
		5-5	3,3 (10,8)	143	82	13,0
		7,2	6,4 (20,9)	144	75	38,1
B	2	4,4	1,2 (4,1)	139	69	15,0
		7,2	2,7 (8,9)	122	75	23,0
		9,9	4,8 (15,7)	158	91	51,5
B	CTPA	3,1	1,2 (3,9)	229	110	6,0
		4,1	6,9 (22,5)	400	176	42,8
		5,0	12,4 (41)	302	139	40,2
C	3	38	0,6 (2)	116		
		48	0,7 (2,2)	145		
C	4	2,4	1,3 (4,4)	204		
		3,0	4,6 (15,2)	247		
		3,6	6,6 (21,7)	245		
		4,8	8,2 (26,8)	232		

ES 2 313 997 T3

TABLA 4 (continuación)

Eficacia de sedimentación y claridad de floclantes que contienen ácido salicílico, representativos, frente al polímero A de tratamiento convencional (CTP A)						
Suspensión de lodo	Polímero	Dosis de polímero (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h (p/h))	Claridad @ 10 min (NTU)	Claridad @ 10 min (mg/l)	Tiempo de filtración (seg)
C	CTPA	2,6	5,1 (16,7)	318		
		3,2	11,0 (36,0)	263		
		3,8	10,1 (33)	285		
		5,1	9,6 (31,5)	336		

Como se muestra en la Tabla 4, los polímeros de emulsión que contienen ácido salicílico, representativos, proporcionan velocidades de sedimentación comparables a aquellas del tratamiento convencional, como es evidente por una relación de reemplazo de aproximadamente 1,6 a 2,4 (respecto de los compuestos activos del polímero).

La eficacia relativa de los polímeros para su uso según esta invención en comparación con CTP A se muestran en la Tabla 5.

TABLA 5

Promedio de la eficiencia de sedimentación, claridad y filtración de floclantes que contienen ácido salicílico, representativos, frente al polímero A de tratamiento convencional (CTPA)				
Polímero	Relación de reemplazo del polímero, (compuestos activos)	Relación de claridad (por NTU)	Relación de claridad (por mg/l de sólidos)	Relación de filtración
1	1,6	0,44	0,51	0,65
2	2,4	0,45	0,55	0,90
3	> 5,0	0,43	-	-
4	1,6	0,74	-	-

Como se muestra en la Tabla 5, los polímeros para su uso según esta invención dan lugar a un 25-55% de mejora en la claridad del licor desbordado, como es evidente por las relaciones de claridad de 0,75 a 0,45, respectivamente. Los polímeros mejoran también la capacidad de filtración del licor desbordado en aproximadamente un 10 a un 35%.

ES 2 313 997 T3

TABLA 6

Eficiencia de sedimentación y claridad de floculantes que contienen ácido salicílico, representativos, frente al polímero B de tratamiento convencional, para la suspensión de lodo D

Polímero	Dosis de polímero (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h (p/h))	Claridad @ 10 min (NTU)
14	3,7	2,4 (8)	178
	5,6	2,7 (9)	185
	7,4	6,4 (21)	280
	9,3	11,9 (39)	194
15	3,8	0,9 (3)	176
	5,7	3,0 (10)	211
	7,6	7,9 (26)	210
8	3,7	2,1 (7)	229
	5,5	4,9 (16)	263
	7,4	13,4 (44)	243
9	3,8	2,1 (7)	180
	5,7	2,4 (8)	198
	7,6	6,7 (22)	231
	9,6	7,9 (26)	217
CTPB	1,9	1,5 (5)	367
	2,6	4,9 (16)	397
	2,9	6,7 (22)	465
	3,2	9,8 (32)	433
	3,2	11,6 (38)	480

ES 2 313 997 T3

TABLA 7

Eficiencia de sedimentación y claridad de floculantes que contienen ácido salicílico, representativos, frente al polímero B de tratamiento convencional, para la suspensión de lodo E					
Polímero	Dosis de polímero (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h (p/h))	Claridad @ 10 min (NTU)	Claridad promedio (NTU)	Relación de claridad
17	1,5	3,7 (12)	464		
	2,9	9,8 (32)	305		
	5,8	23,2 (76)	235	335	0,85
12	1,2	2,7 (9)	616		
	1,6	4,9 (16)	461		
	2,0	7,9 (26)	371		
	4,1	19,2 (63)	246	424	0,68
CTP B	0,8	3,0 (9,8)	918		
	1,0	4,3 (14,1)	725		
	1,3	8,2 (27)	500		
	2,5	24,6 (80,7)	346	622	1,0*
* por definición.					

TABLA 8

Eficiencia de sedimentación y claridad de floculantes que contienen ácido salicílico, representativos, frente al polímero B de tratamiento convencional, para la suspensión de lodo F					
Polímero	Dosis de polímero (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h (p/h))	Claridad @ 10 min (NTU)	Claridad promedio (mg/l)	Tiempo de filtración (seg)
15	7,9	2,3 (7,7)	136	39	33
	11,9	4,3 (14)	155	50	56
	13,9	4,9 (16)	139	46	50
8	5	1,5 (4,9)	151	43	18,5
	6,7	4,2 (13,8)	180	76	43
	10	6,5 (21,2)	177	61	54

ES 2 313 997 T3

TABLA 8 (continuación)

Eficiencia de sedimentación y claridad de floculantes que contienen ácido salicílico, representativos, frente al polímero B de tratamiento convencional, para la suspensión de lodo F					
Polímero	Dosis de polímero (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h (p/h))	Claridad @ 10 min (NTU)	Claridad promedio (mg/l)	Tiempo de filtración (seg)
CTP B	1,6	1,2 (4,1)	327	145	50,5
	2,4	3,7 (12)	287		
	3,2	8,7 (28,5)	299	105	43
	4,8	16,5 (54,2)	260	93	47

TABLA 9

Eficiencia de sedimentación y claridad de floculantes que contienen ácido salicílico, representativos, frente al polímero B de tratamiento convencional, para la suspensión de lodo G						
Polímero	p.NaAA/4-MASA % en base molar	Dosis de polímero (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h (p/h))	Claridad @ 10 min (NTU)	Claridad promedio (mg/l)	Relación de claridad
6	98,5/1,5	4,8	2,1 (7)	304		
		6,4	4,6 (15)	313		
		9,6	5,8 (19)	382		
		12,8	9,8 (32)	360	340	0,71
8	96,5/3,5	6	3,4 (11)	285		
		8	5,2 (17)	285		
		10	6,7 (22)	352		
		12	6,4 (21)	302	306	0,64
14	93,8/6,2	6	1,8 (6)	188		
		8	4,6 (15)	222		
		10	6,4 (21)	228		
		12	6,7 (22)	223	215	0,45

ES 2 313 997 T3

TABLA 9 (continuación)

Eficiencia de sedimentación y claridad de floculantes que contienen ácido salicílico, representativos, frente al polímero B de tratamiento convencional, para la suspensión de lodo G						
Polímero	p.NaAA/4-MASA % en base molar	Dosis de polímero (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h (p/h))	Claridad @ 10 min (NTU)	Claridad promedio (mg/l)	Relación de claridad
CTP B		1,6	0,9 (3)	473		
		2,4	4,0 (13)	426		
		3,2	5,8 (19)	475		
		4,8	10,7 (35)	535	477	1,0

La eficiencia relativa de los polímeros de emulsión inversa para su uso según esta invención, en comparación con el polímero B de tratamiento convencional se resume en la Tabla 10.

TABLA 10

Promedio de la eficiencia de sedimentación, claridad y filtración de floculantes que contienen ácido salicílico, representativos, frente al polímero B de tratamiento convencional. Se enumeran resultados de múltiples ensayos		
Polímero	RR (compuestos activos)	Relación de claridad
5	1,7	0,74
6	2,4	0,71
7	3-4,1	0,5; 0,7
8	2,1; 2,8; 2,7	0,57; 0,50; 0,64
9	2,6-3,0	0,48
10	2,4	0,73
11	1,7	0,80
12	1,9; 1,8	0,7
13	4,3	0,24
14	2,6; 2,8	0,50; 0,45
15	2,5; 4,7	0,46; 0,4
16	8,7	0,23
17	2,0; 2,6	0,5; 0,4

Como se muestra en las Tablas 6-10, los polímeros que contienen ácido salicílico, representativos, proporcionan buenos resultados de velocidad de sedimentación respecto a un tratamiento convencional, como es evidente por las relaciones de reemplazo (respecto de los compuestos activos del polímero), generalmente de aproximadamente 1,6 a 5. En algunos casos, la relación de reemplazo es superior a 4, por ejemplo, de aproximadamente 5 a 9. Esto se puede explicar en parte por una RSV significativamente inferior para el polímero que contiene grupos salicílico, respecto al polímero de tratamiento convencional. En general, las relaciones de reemplazo para polímeros de emulsión inversa para su uso según esta invención, son superiores que las de los polímeros de emulsión para su uso según esta invención, debido a que, en promedio, tienen una RSV del polímero inferior.

Los nuevos polímeros de emulsión inversa dan lugar a mejoras significativas de aproximadamente un 10 a un 75% en la claridad del licor desbordado respecto a los tratamientos convencionales, como es evidente por las relaciones de claridad de aproximadamente 0,75 a 0,25, respectivamente. La mejora en la claridad del licor desbordado está afectada por la relación molar de los grupos de ácido salicílico presentes en el polímero, por ejemplo, compárense los resultados en la Tabla 9, anterior. El incremento de la cantidad de grupos de ácido salicílico en el co-polímero, aumenta la eficiencia de clarificación del polímero resultante respecto al homopolímero de poli(ácido acrílico).

Los polímeros para su uso en esta invención mejoran también la capacidad de filtración del licor de desbordamiento en aproximadamente un 10 a un 35%. Los datos de la capacidad de filtración para un polímero representativo se muestran en la Tabla 11.

TABLA 11

Datos de capacidad de filtración para un floculante polimérico que contiene ácido salicílico, frente a un polímero B de tratamiento convencional						
Polímero	Dosis de polímero (ppm)	Émbolos	Velocidad de sedimentación (m/h (p/h))	Claridad @ 10 min. (NTU)	Sólidos en suspensión (mg/l)	Tiempo de filtración (seg)
CTP B	3,34	5	3,0 (10)	408	147	118
	3,34	25	3,3 (10,7)	413	182	57,5
	5,01	15	7,2 (23,6)	496	170	94,5
	6,68	25	15,3 (50,2)	366	142	142
14	10,66	5	1,6 (5,2)	205	66	52
	10,66	25	1,0 (3,3)	106	87	25,1
	15,99	15	3,0 (9,83)	146	39	45,5
	21,32	25	6,1 (19,9)	141	35	87

El análisis estadístico de los datos anteriores muestra (con un nivel de confianza del 95%): una disminución del 38% de la turbidez del licor desbordado; una disminución del 42% de sólidos en el licor desbordado; y un tiempo de filtración un 6% más rápido para el polímero 14 respecto de CTP B.

La eficiencia de sedimentación y claridad de los polímeros representativos que se van a usar según esta invención, en combinación con los polímeros de tratamiento convencional se muestra en las Tablas 12-14.

ES 2 313 997 T3

TABLA 12

Tratamiento de combinación de un floculante polimérico que contiene ácido salicílico, representativo, frente a un polímero B de tratamiento convencional.						
polímero/polímero (aplicación)	Dosis del polímero (ppm/ppm)	Dosis total (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h (p/h))	Claridad @ 10 min (NTU)	Promedio de claridad (NTU)	Relación de claridad
18, posteriormente CTP B	1,5/1,6	3,1	1,2 (4)	221		
	3,0/3,2	6,2	10,1 (33)	200		
	4,5/1,9	6,4	10,1 (33)	161	194	0,6
18 con CTP B	1,6/1,6	3,2	3,7 (12)	237		
	3,1/3,2	6,3	23,5 (77)	249	243	0,8
16, posteriormente CTP B	2,9/1,3	4,2	4,3 (14)	191		
	5,4/2,4	7,8	17,4 (57)	165		
	10,8/1,3	12,1	7,0 (23)	152	169	0,5
16 con CTP B	2,9/1,3	4,2	3,7 (12)	220		
	5,0/2,2	7,3	9,1 (30)	206		
	5,4/2,4	7,8	14,9 (49)	208	211	0,7
CTP B, posteriormente CTP B	1,0/1,0	2,0	3,3 (10,7)	330		
	1,1/1,1	2,2	6,3 (20,7)	390		
	1,6/1,6	3,2	8,4 (27,6)	295		
	2,4/2,4	4,8	22,6 (74,3)	265	320	1,0*
* por definición						

ES 2 313 997 T3

TABLA 13

Tratamiento de combinación de floculantes poli(acrilato de sodio/ácido 4-metacrilamidosalicílico de sodio) representativos, frente al polímero B de tratamiento convencional					
Polímero	Dosis de compuestos activos (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h (p/h))	Claridad del licor desbordado (NTU)	Sólidos en suspensión (mg/l)	Tiempo de filtración (seg)
CTP B solo	1,31	8,7 (28,5)	4732	1610	124
	1,97	22,9 (75,2)	2964	980	95
	1,64	13,4 (44,0)	4924	1703	120
	1,64	18,0 (59,1)	3751	1138	92
14 solo	3,3	13,3 (43,7)	1212	483	58
	4,4	18,0 (59,1)	1107	508	83
	2,2	9,0 (29,5)	1959	765	49
	5,5	16,5 (64,0)	1065	438	94
	3,3	11,5 (37,6)	1491	643	75
	3,3	10,9 (36,9)	930	563	46
17 solo	1,9	9,5 (31,2)	2355	815	35
	2,7	14,6 (47,8)	1575	545	41
	3,8	16,8 (55,1)	1329	613	49
17 con CTP B	2,9	18,7 (61,2)	2031	735	62
	2,3	19,4 (63,6)	2673	868	72
	1,7	11,5 (37,8)	3241	1075	83
17, posteriormente CTP B	2,8	18,7 (61,2)	1968	765	64
	4,1	16,0 (52,5)	1413	528	51
	4,9	14,4 (47,2)	1131	420	44
CTP B, posteriormente 17	2,6	11,5 (37,6)	2514	715	67
	3,3	29,3 (92,9)	2295	813	105
	4,9	12,7 (41,8)	1446	483	59

ES 2 313 997 T3

Como se muestra en las Tablas 12 y 13, cuando un polímero que contiene ácido salicílico, con RSV de 14-21 dl/g, se aplica primero a la suspensión de lodo, seguido por la adición de una pequeña cantidad de un polímero poli (acrilato de metilo/ácido acrílico) o poli (acrilato amónico) de alto peso molecular, que tenga una RSV de > 31-49 dl/g, la claridad de los licores desbordados puede mejorar en un 40 a un 70%, respecto del tratamiento convencional solo. Además, la adición de un polímero de bajo peso molecular antes que el polímero de alto peso molecular, es más efectiva en la reducción de la cantidad de sólidos desbordados residuales durante la clarificación de los sólidos de alimentación, que múltiples adiciones de una mezcla realizada previamente de los dos polímeros.

TABLA 14

Promedio de la eficiencia de sedimentación, claridad y velocidad de filtración de polímeros que contienen ácido salicílico, representativos, frente al polímero A de tratamiento convencional.						
Polímero	Relación de reemplazo	Claridad promedio (NTU)	Relación de claridad (en NTU)	Sólidos en suspensión (mg/l)	Relación de claridad (en mg/l de sólidos)	Tiempo de filtración promedio (seg)
CTP B solo	1,0	4093	1,0	1360	1,0	108
14 solo	3,5	1336	0,33	570	0,42	68
17 solo	2,6	1753	0,43	660	0,48	42
17 con CTP B	1,7	2648	0,65	890	0,66	72
17, posteriormente CTP B		1504	0,37	570	0,42	53
CTP B, posteriormente 17		2085	0,51	670	0,49	77

Como se muestra en la Tabla 14, la claridad mejorada se obtiene también usando combinaciones de polímeros de bajo y alto peso molecular que contienen grupos de ácido salicílico colgantes. Los ensayos con adición de los polímeros de bajo peso molecular únicamente, para su uso según esta invención (esto es, RSV < de 20 dl/g), no proporciona velocidades de sedimentación de lodo adecuadas, en el intervalo deseado de 3-15 m/h (10-50 p/h).

La Tabla 14 muestra, además, que por comparación con el polímero B del tratamiento convencional, el polímero para su uso según esta invención mejora las velocidades de filtración, en promedio. Se prefieren una claridad mejor, un NTU inferior o una proporción menor de sólidos en suspensión, ya que el licor resultante permitirá, de forma efectiva, una refinería para filtrar una cantidad mayor de licor antes de regenerar el coadyuvante de filtración.

Como nota, en ausencia de algún tratamiento polimérico, la velocidad de sedimentación del lodo sería inferior a 0,3 m/h (1 p/h) y la claridad sería > 4000 NTU, en referencia a las Tablas 3 a 13.

Los polímeros para su uso según esta invención, de forma individual o en combinación con almidón y/o dextrano, clarifican de forma efectiva una alimentación espesante de lodo rojo de un proceso Bayer. Los datos se muestran en la Tabla 15. Los datos muestran una marcada reducción en los sólidos de licor desbordado residual y una velocidad de filtración mejorada, respecto a un tratamiento polimérico convencional.

TABLA 15

Eficiencia de sedimentación y claridad de polímeros que contienen ácido salicílico, representativos, frente a un polímero B de tratamiento convencional, sobre la alimentación espesante de lodo rojo de un proceso Bayer						
Polímero	Dosis	Velocidad de sedimentación	Sólidos de licor desbordado residual		Velocidad de filtración	
	g/ton	m/h	g/l	% de mejora	l/min	% de mejora
CTP	125	11,9	0,321		0,55	
14	250	15,6	0,160	50	0,67	22
14 y almidón	250					
	1000	13,2	0,145	55	0,80	45
14 y dextrano	250					
	500	14,7	0,066	79	1,20	118
14 y almidón y dextrano	250					
	1000					
	500	11,9	0,057	82	0,86	56
14 y 12	250					
	500	27,8	0,05	84	0,11	

Los polímeros para su uso según esta invención son efectivos, también, en la remoción de los sólidos de alúmina precipitados (hidrato brillante) de los licores de un proceso Bayer. Los datos para un polímero poli(acrilato de sodio/ácido 4-metacrilaminosalicílico de sodio) representativo, para su uso según esta invención, se muestran en las Tablas 16 y 17. En las Tablas 16 y 17, CTP C es dextrano.

TABLA 16

Eficiencia de sedimentación y claridad de polímeros que contienen ácido salicílico, representativos, frente a un polímero C de tratamiento convencional, sobre licores de un proceso Bayer que contienen sólidos de alúmina precipitados			
Polímero	Dosis, g/ton	Velocidad de sedimentación, m/h	Sólidos desbordados, g/l
Ninguno		0,6	4,8
CTP C	100	1,4	4,5
12	200	1,7	2,5
12	400	1,9	2,3
12	600	2,3	1,9

ES 2 313 997 T3

Como se muestra en la Tabla 16, los polímeros para su uso según esta invención proporcionan, aproximadamente, un 40-55 por ciento menos de sólidos desbordados en el licor, en comparación con el programa de tratamiento convencional.

TABLA 17

Eficiencia de sedimentación y claridad de polímeros que contienen ácido salicílico, representativos, frente a un polímero C de tratamiento convencional, en los espesantes hidrato secundarios de un proceso Bayer				
Polímero	Dosis, g/ton	Velocidad de sedimentación, m/h	Sólidos desbordados, g/l	Densidad de subflujo g/l
Ninguno		1,0	4,9	800
CTP C	83	3,5	1,1	800
CTP C	167	4,0	0,70	800
12	83	2,1	1,8	1000
12	167	2,5	1,5	1000
12	333	2,7	1,4	960

Como se muestra en la Tabla 17, los polímeros para su uso según esta invención proporcionan claridades de los licores de desbordamiento similares a las del programa de tratamiento convencional y mejoran de forma significativa las densidades de subflujo.

La eficiencia de sedimentación y claridad de polímeros representativos, para su uso según esta invención, que incorporan grupos de ácido salicílico en la estructura del polímero, se resumen en la Tabla 18. En la Tabla 18, el polímero 19 es un co-polímero ácido salicílico/formaldehído, preparado como se describe en el Ejemplo 14. El polímero 20 es un polímero ácido salicílico/resorcinol/formaldehído, preparado según el procedimiento del Ejemplo 15.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 18

Eficiencia de sedimentación y claridad de floculantes que contienen ácido salicílico, representativos, frente a un polímero B de tratamiento convencional (CTP B)			
Polímero	Dosis de polímero (mg/l)	Velocidad de sedimentación (m/h (p/h))	Claridad del licor desbordado (NTU)
CTP B	7	1,6 (5,4)	> 1000
	10	10,4 (34)	382
	12	25,6 (84)	235
19/CTP B	50/7	1,9 (6,1)	791
	50/10	8,2 (27)	393
	50/12	25,0 (82)	212
19	250	0,8 (2,7)	928
	500	1,6 (5,2)	788
20/CTP B	100/2	8,8 (29)	416
	100/2	16,5 (54)	271
	100/2,5	24,4 (80)	162

Como se muestra en la Tabla 18, los polímeros que incorporan grupos de ácido salicílico en la estructura del polímero son útiles como floculantes de lodo rojo.

Se debe entender que las mezclas de polímeros, para su uso según esta invención, o las mezclas de uno o más polímeros, para su uso según esta invención, con un polímero, o polímeros, de tratamiento convencional (por ejemplo, polisacáridos, homopolímeros de acrilato, co-polímeros y ter-polímeros con acrilamida, ácido hidroxámico).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de floculación de sólidos en suspensión en un licor de un proceso Bayer, **caracterizado** porque comprende la adición al licor de un polímero que comprende grupos de ácido salicílico.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero se selecciona entre en grupo constituido por polímeros de dispersión, polímeros de emulsión, polímeros de emulsión inversa, polímeros secos y polímeros en disolución.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los grupos de ácido salicílico son grupos de ácido salicílico colgantes.
4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el polímero se ha preparado mediante polimerización de radicales libres de uno o más monómeros que contienen ácido salicílico y uno o más monómeros acrilato, seleccionados entre el grupo constituido por el ácido (met)acrílico y los ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que los monómeros que contienen ácido salicílico, se seleccionan entre el grupo constituido por ácido 4-metacrilamidosalicílico, éster fenílico del ácido 4-metacrilamidosalicílico, ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico y éster fenílico del ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico, y los monómeros de acrilato se seleccionan entre el grupo constituido por acrilato de metilo y ácido acrílico.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el polímero se selecciona entre el grupo constituido por polímeros de emulsión y polímeros de emulsión inversa.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el polímero comprende del 80 al 99 por ciento en base molar de unidades de acrilato sódico o amónico y del 1 al 20 por ciento en base molar de unidades de ácido 4-metacrilamidosalicílico, éster fenílico del ácido 4-metacrilamidosalicílico, ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico y éster fenílico del ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico.
8. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el polímero comprende del 88 al 98 por ciento en base molar de unidades de acrilato de metilo, del 1 al 6 por ciento en base molar de unidades de acrilato sódico y del 1 al 6 por ciento en base molar de unidades de ácido 4-metacrilamidosalicílico, éster fenílico del ácido 4-metacrilamidosalicílico, ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico y éster fenílico del ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero es un polímero de emulsión continua en agua que comprende, además, la hidrólisis del polímero en una disolución del 1% de hidróxido sódico, a una concentración de emulsión del 1% en peso, antes de la adición del licor del proceso Bayer.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la estructura del polímero comprende grupos de ácido salicílico.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el polímero es un co-polímero de ácido salicílico-formaldehído.
12. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el polímero es un polímero de condensación de uno o más compuestos de ácido salicílico, sustituidos o no sustituidos, formaldehído y uno o más compuestos de hidrógeno activo, seleccionados entre el grupo constituido por amidas, ureas, aminas y compuestos aromáticos.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el compuesto de ácido salicílico es un ácido salicílico no sustituido.
14. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende, además, la adición de uno o más floculantes aniónicos o no iónicos adicionales a la corriente del proceso.
15. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que el floculante no iónico es almidón, dextrano o harina.
16. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que el floculante aniónico comprende un polímero (met)acrílico.
17. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que el polímero (met)acrílico se selecciona entre el grupo constituido por ácido poli(met)acrílico, ácido poli (met)acrílico que contiene grupos de ácido hidroxámico colgantes, poli (alquil(met)acrilato), co-polímeros de ácido (met)acrílico/(met)acrilato de alquilo, co-polímeros de ácido (met)acrílico/acrilamida, co-polímeros de ácido (met)acrílico/acrilamida que contienen grupos de ácido hidroxámico colgantes, ter-polímeros de ácido (met)acrílico/acrilamida/(met)acrilato de alquilo y ter-polímeros de ácido (met)acrílico/acrilamida/AMPS.
18. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que los floculantes aniónicos se añaden antes que el polímero que contiene ácido salicílico.

ES 2 313 997 T3

19. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que los floculantes aniónicos se añaden después que el polímero que contiene ácido salicílico.

5 20. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que los floculantes aniónicos se añaden junto con el polímero que contiene ácido salicílico.

10 21. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que el polímero que contiene ácido salicílico tiene una RSV de 14 a 21 dl/g y el floculante aniónico tiene una RSV mayor de 31 dl/g, habiéndose medido dichos valores de RSV a 30°C y 400 ppm en 2M NaNO₃.

15 22. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el licor del proceso Bayer se selecciona entre una alimentación de sedimentación, un desbordamiento de sedimentación, una purga de digestión, un líquido de lavado de lodo en la cadena de lavado, una alimentación para los filtros de pulido primarios, una alimentación para la sedimentación de lodo, una alimentación para los tanques primarios de cristalización de alúmina, una alimentación para las bandejas o clasificadores secundarios y terciarios de alúmina, una alimentación para filtros de hidrato o una alimentación para una centrifuga.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65