



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 726**

51 Int. Cl.:

B01D 21/01 (2006.01) **C01F 7/06** (2006.01)
C01F 7/47 (2006.01) **C08G 67/02** (2006.01)
C08F 120/58 (2006.01) **C08F 120/54** (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01) **C08F 122/10** (2006.01)
C08F 118/16 (2006.01) **C08F 220/68** (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04710211 .6**

86 Fecha de presentación : **11.02.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1597301**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **23.11.2005**

54

Título: **Polímeros de peso molecular elevado que contienen grupos colgantes de ácido salicílico para clarificar líquidos del procedimiento Bayer.**

30

Prioridad: **24.02.2003 US 373132**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73

Titular/es: **Nalco Company**
1601 W. Diehl Road
Naperville, Illinois 60563-1198, US

72

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

74

Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

ES 2 305 726 T3

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

ES 2 305 726 T3

DESCRIPCIÓN

Polímeros de peso molecular elevado que contienen grupos colgantes de ácido salicílico para clarificar líquidos del procedimiento Bayer.

5 Esta invención se dirige a polímeros de peso molecular elevado que comprenden grupos colgantes de ácido salicílico y un método para usar los polímeros para clarificar líquidos que contienen lodos rojos generados en el procedimiento Bayer para la recuperación de alúmina a partir de bauxita.

10 El procedimiento Bayer es casi universalmente usado para la producción de alúmina a partir de mena de bauxita. El procedimiento incluye pulverizar una mena de bauxita, ponerla en suspensión en solución de sosa cáustica y digerirla a temperaturas y presiones elevadas. La solución de sosa cáustica disuelve los óxidos de aluminio para formar una solución acuosa de aluminato de sodio. Los constituyentes insolubles en sosa cáustica de la mena de bauxita (denominados "lodo rojo") son seguidamente separados de la fase acuosa que contiene el aluminato de sodio disuelto. Esta separación se produce normalmente a través de una sedimentación, que es a menudo auxiliada por un floculante, y una filtración. Una vez separado, el trihidrato de alúmina es precipitado a partir del hidróxido de sodio acuoso y es recogido en forma de producto.

20 Más en detalle, la mena de bauxita pulverizada es alimentada a un mezclador de suspensiones en la que se prepara una suspensión cáustica. La solución de sosa cáustica para la preparación de la suspensión es normalmente un líquido agotado (descrito con posterioridad) y sosa cáustica adicional. La suspensión de mena de bauxita es diluida y se hace pasar a través de un digestor o una serie de digestores en los que, bajo presión y temperatura elevadas, es liberada aproximadamente un 98% de la alúmina total disponible de la mena en forma de aluminato de sodio soluble en medio cáustico. Después de la digestión, la suspensión pasa a través de varios depósitos de acción rápida en los que la presión de la suspensión digerida es reducida desde varias atmósferas hasta una atmósfera y la temperatura de la suspensión es reducida desde aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 105°C.

30 La suspensión de aluminato que sale de la operación de acción rápida contiene aproximadamente 1 a 20 por ciento en peso de sólidos, sólidos que consisten en el residuo insoluble que permanece después, o es precipitado durante la digestión. Los sólidos más gruesos pueden ser separados del líquido de aluminato con ciclones "desarenadores". Los sólidos más finos son separados generalmente del primer líquido mediante sedimentación por la gravedad auxiliada por un floculante y seguidamente filtración, si es necesario. En algunos casos, la suspensión de líquido de aluminato que sale de los depósitos de acción rápida es diluida mediante una corriente de líquido de sobredesbordamiento reciclado del lavador. Cualquier suspensión de procedimiento Bayer tomada de los digestores a través de una dilución posterior de la suspensión, que incluye los depósitos de acción rápida, pero antes del decantador primario, es denominado en lo que sigue alimentación primaria del decantador.

40 Normalmente, la alimentación del decantador primario es alimentada con posterioridad al decantador primario en el que es tratada con un floculante. A medida que sedimentan los lodos, la solución clarificada de aluminato de sodio (denominada líquido "verde" o "rica de lixiviación") rebosa hasta un vertedero en la parte superior del recipiente y es recogida. Este sobredesbordamiento del depósito primario de sedimentación se hace pasar seguidamente a etapas posteriores del procedimiento.

45 La claridad del sobredesbordamiento del decantador primario es crucial para tratar de forma eficaz el trihidrato de alúmina. Si el líquido de aluminato que rebosa del decantador contiene una concentración inaceptable de sólidos en suspensión (a veces de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 mg de sólidos en suspensión por litro), puede ser adicionalmente clarificado por filtración para proporcionar un filtrado con no más de 10 mg de sólidos en suspensión por litro de líquido. El tratamiento del líquido recogido después de la sedimentación primaria para separar cualesquiera sólidos en suspensión residuales antes de que el trihidrato de alúmina sea recuperado es denominado fase de clarificación secundaria.

55 El líquido de aluminato de sodio clarificado es enfriado y sembrado con cristales de trihidrato de alúmina para inducir una precipitación de alúmina en la forma de trihidrato de alúmina, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Las partículas o cristales de trihidrato de alúmina son seguidamente clasificadas por tamaño de partículas y separadas del líquido cáustico concentrado. Se usa un floculante para ayudar en este procedimiento de clasificación y separación. Las partículas muy finas de trihidrato de alúmina se hacen volver como los cristales de semillas y las partículas más gruesas son recogidas como producto. La fase líquida restante, denominada "líquido agotado", se hace volver seguidamente a la etapa de preparación y digestión de suspensión inicial de bauxita y es empleada como un digestor después de una reconstitución con sosa cáustica.

60 Los sólidos sedimentados del decantador primario son retirados del fondo del sedimentador o decantador (y denominados "subdesbordamiento") y seguidamente se hacen pasar a través de un circuito de lavado en contracorriente para la recuperación de aluminato de sodio y sosa. El sobredesbordamiento del primer recipiente de lavado (o "espesante") es reciclado como alimentación primaria del decantador, diluyendo la suspensión a medida que sale de los depósitos de acción rápida y/o se puede hacer pasar para una filtración junto con el sobredesbordamiento del decantador primario.

65 La separación parcial de los sólidos de los lodos rojos del líquido rico de lixiviación en el sedimentador (o decantador) primario es desplazada mediante el uso de un floculante. Esta clarificación inicial del líquido rico de lixiviación

es denominada fase del decantador primario. Son comúnmente usados agentes floculantes, como polímeros en emulsión líquidos, polímeros secos y polisacáridos que incluyen almidón, para mejorar la separación de los sólidos de los lodos rojos insolubles aumentando la velocidad a la que estos sólidos sedimentan, reduciendo la cantidad de sólidos en suspensión residuales en el líquido y disminuyendo la cantidad de líquido en la fase sólida sedimentada, o subdesbordamiento. El rendimiento de la floculación es críticamente importante en las fases de sedimentación primaria. Los sólidos de los lodos rojos comprendían principalmente óxidos de hierro (normalmente al menos aproximadamente 50 por ciento en peso de los sólidos de los lodos rojos), junto con óxidos de silicio, titanatos de calcio, fosfato de calcio, hidróxido de aluminio, aluminosilicatos de sodio y otros materiales, comúnmente representados por aproximadamente 5 a aproximadamente 50 por ciento en peso de los materiales de la mena de bauxita. Generalmente, estos lodos rojos están compuestos por partículas muy finas, que obstaculizan la separación rápida y limpia deseada de las partículas de lodos rojos del líquido de alúmina solubilizada. La mejora de la velocidad de separación mejora la eficacia global del procedimiento y aumenta la tasa de producción de alúmina. La mejora de la clarificación de los líquidos de tratamiento reduce la necesidad de una filtración y una purificación adicional y puede aumentar también la producción de alúmina. Si la separación de partículas de lodos rojos no es limpia, el líquido de aluminato solubilizado resultante requerirá un tratamiento más intensivo para separar sólidos residuales y/o el trihidrato de alúmina recuperado contendrá niveles de impurezas que son indeseablemente elevados para muchos usos finales de la alúmina.

Polímeros de pesos moleculares relativamente bajos que contienen grupos colgantes de ácido O-acetilsalicílico para ser usados en dispositivos biomédicos son descritos en la patente de EE.UU. n° 5.693.320. Un polímero en solución de acrilamida/ácido 4-acrilamidosalicílico es descrito en la publicación Intern. J. Polymeric Mater., 1992, 18, 165-177.

El documento WO-A-02/060966 se refiere a polímeros de peso molecular elevado que comprenden grupos de ácido salicílico que son útiles para clarificar líquidos que contienen lodos rojos generados en el procedimiento Bayer, mientras que el documento WO-A-02/060555 describe un método para flocular sólidos en suspensión en un líquido de lavado Bayer que comprende añadir al líquido una cantidad eficaz de un polímero que comprende grupos de ácido salicílico. Sin embargo, ni estos ni ninguno de los demás documentos de la técnica anterior describen los polímeros específicos de la presente invención.

30 Sumario de la invención

Esta invención proporciona un polímero que comprende grupos colgantes de ácido salicílico y que tiene un peso molecular medio ponderal de al menos 2.000.000 daltones, en que dicho polímero es preparado mediante polimerización por radicales libres de uno o más monómeros que contienen ácido salicílico, uno o más monómeros de acrilatos seleccionados entre el grupo que consiste en ácido (met)acrílico y sus sales y uno o más monómeros aniónicos polimerizables, caracterizado porque dicho polímero es seleccionado entre el grupo que consiste en polímeros en emulsión y polímeros en emulsión inversa y comprende 50 a 98 por ciento en moles de acrilato de sodio o amonio, 1 a 20 por ciento en moles de ácido 4-metacrilamidosalicílico o una sal del mismo, éster fenílico de ácido 4-metacrilamidosalicílico o una sal del mismo, ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico o una sal del mismo o éster fenílico de ácido O-acetil-4-metacrilamido-salicílico y 1 a 30 por ciento en moles de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o una sal del mismo.

Los polímeros de esta invención floculan eficazmente los sólidos en suspensión en líquidos del procedimiento Bayer. En particular, el uso de estos polímeros en corrientes de aluminatos cáusticos del procedimiento Bayer reduce los sólidos de lodos rojos en suspensión y reduce significativamente la necesidad de filtración del líquido rico de lixiviación. Los sólidos inferiores en el líquido del sobredesbordamiento reducen también la cantidad de impurezas como óxido de hierro y otros materiales, mejorando así la pureza de la alúmina producida durante la precipitación.

Los polímeros de esta invención clarifican también eficazmente el trihidrato de alúmina de las corrientes de los procedimientos Bayer. Durante la precipitación continua o discontinua del trihidrato de alúmina, las partículas gruesas se separan de las partículas finas principalmente mediante sedimentación por la gravedad. Una suspensión de partículas finas es enviada a una serie de clarificadores secundarios y terciarios para concentrar las partículas según el tamaño. La floculación y la sedimentación de las partículas muy finas son significativamente mejoradas mediante la adición de los polímeros de esta invención, dando lugar a sólidos reducidos de trihidrato de aluminio en el líquido agotado en comparación con los procedimientos convencionales, incluido el uso de polisacáridos como almidón y dextrano y/o combinaciones con polímeros de ácidos acrílicos y sus sales.

Los polímeros de esta invención muestran una excelente afinidad hacia partículas de trihidrato de alúmina, floculando estas partículas y aumentando la velocidad a la que sedimentan estas partículas. Las partículas muy finas de trihidrato de alúmina se pueden hacer volver seguidamente como cristales de semillas a la etapa primaria de cristalización. El uso de los polímeros de esta invención reduce el trihidrato de aluminio en suspensión en el sobredesbordamiento de los clarificadores terciarios, mejorando así la recuperación de la alúmina y asegurando que es reciclada menos alúmina a la digestión con el líquido agotado.

65 Definiciones de términos

“Acilo” significa un grupo de fórmula -C(O)R en el que R es alquilo o arilo. Un acilo preferido es acetilo (R=CH₃).

ES 2 305 726 T3

“AIBN” significa 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), disponible en la empresa E.I. DuPont de Nemours and Col, Wilmington, DE bajo la marca registrada Vazo® 64.

5 “AIVN” significa 2,2'-azobis(2,4-dimetilvalero-nitrilo), disponible en la empresa E.I. DuPont de Nemours and Col, Wilmington, DE bajo la marca registrada Vazo® 52.

10 “Alquilo” significa un grupo monovalente derivado de una cadena lineal o ramificada saturado con un hidrocarburo C₁-C₄ mediante la separación de un único átomo de hidrógeno. Grupos alquilo representativos incluyen metilo, etilo, n- e iso-propilo, n-, sec-, iso- y terc-butilo y similares. Un alquilo preferido es metilo.

10 “(Met)acrilato de alquilo” significa el éster alquílico de ácido acrílico o ácido metacrílico.

15 “Monómero aniónico” significa un monómero como se define en la presente memoria descriptiva, que posee una carga neta negativa por encima de un cierto valor del pH. Los monómeros aniónicos representativos incluyen sales por adición de bases de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, propano-sulfonato de 2-acrilamido-2-metilo, acrilato o metacrilato de de sulfopropilo u otras formas solubles en agua de estos u otros ácidos carboxílicos o sulfónicos polimerizables, acrilamida sulfometilada, sulfonato de alilo, vinil-sulfonato de sodio y similares.

20 “Arilo” significa un sistema de anillos monocíclico o multicíclico aromáticos de aproximadamente 6 a aproximadamente 14 átomos de carbono. Los grupos arilo representativos incluyen fenilo, naftilo y antraceno. Un arilo preferido es fenilo.

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

30 “Monómero catiónico” significa un monómero como se define en la presente memoria descriptiva que posee una carga neta positiva. Los monómeros catiónicos representativos incluyen las sales cuaternarias o ácidas de acrilatos y metacrilatos de dialquilaminoalquilo, las sales cuaternarias o ácidas de dialquilaminoacil-acrilamidas y -metacrilamidas, haluros de N,N-dialildialquil-amonio (DAD-MAC) y similares.

35 “EDTA” significa ácido etilendiaminotetraacético y sus sales por adición de bases, disponibles en la empresa Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI.

40 “Polímero de peso molecular elevado” significa un polímero soluble en agua que tiene un peso molecular medio ponderal (M_p) mayor que aproximadamente 2.000.000 daltones. Los polímeros tienen preferentemente un peso molecular mayor que aproximadamente 3.000.000 daltones y una RSV mayor que aproximadamente 14 dl/g, más preferentemente mayor que aproximadamente 20 dl/g al ser medido a 400 ppm (basado en unidades monómeras de ácido no ionizadas) en NaNO₃ 2 M, como se describe en la presente memoria descriptiva.

45 “IV” significa viscosidad intrínseca, que es la RSV en el límite de dilución infinita de polímero (es decir, concentración de polímero que se aproxima a cero). La IV es obtenida extrapolando el gráfico de la RSV frente a concentración de polímero en el intervalo de 0,015-0,045 por ciento de polímero en la intersección del eje y.

50 “Ácido (met)acrílico” significa ácido acrílico o ácido metacrílico y sus sales por adición de bases.

“Monómero” significa un compuesto polimerizable alílico, vinílico o acrílico. El monómero puede ser aniónico, catiónico, no iónico o de iones híbridos. Son preferidos monómeros vinílicos o monómeros acrílicos.

55 “Monómero no iónico” significa un monómero como se define en la presente memoria descriptiva que es eléctricamente neutro. Los monómeros no iónicos representativos incluyen acrilamida, metacrilamida, ésteres alquílicos de ácido acrílico y metacrílico como acrilato de metilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, N-metil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida, N-(2-hidroxiopropil)(met)acrilamida, N-metilolacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, (met)acrilato de polietilenglicol, mono(met)acrilato de polietilenglicol-monometil-éter, N-vinil-2-pirrolidona, mono(met)acrilato de glicerol, 2-hidroxietil(met)acrilato, vinil-metilsulfona, acetato de vinilo y similares. Los monómeros no iónicos preferidos incluyen acrilato de metilo, acrilamida y metacrilamida.

65 “Viscosidad específica reducida” (RSV) es una indicación de la longitud de cadena del polímero y el peso molecular medio. La RSV es medida a una concentración y temperatura dadas de polímero y se calcula como sigue:

ES 2 305 726 T3

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

en la que

η = viscosidad de solución de polímero;

η_0 = viscosidad de disolvente a la misma temperatura; y

c = concentración de polímero en solución.

Las unidades de concentración “c” son gramos/100 ml o g/decilitro. Por lo tanto, las unidades de RSV son dl/g. La RSV es medida a 30°C. Las viscosidades η y η_0 se miden usando un viscosímetro de dilución semimicro Cannon-Ubbelohde, tamaño 75. El viscosímetro está dispuesto en una posición perfectamente vertical en un baño a temperatura constante ajustada a $30 \pm 0,02^\circ\text{C}$. El error inherente en el cálculo de la RSV es aproximadamente ± 2 dl/g. Los valores análogos de RSV medidas para dos polímeros lineales de composición igual o muy similar es una indicación de que los polímeros tienen pesos moleculares similares, con la condición de que las muestras de polímero sean tratadas igualmente y que las RSV sean medidas bajo las mismas condiciones.

En el caso de los polímeros en emulsión inversa descritos en la presente memoria descriptiva, la inversión es realizada en solución al 1% de hidróxido de sodio a una concentración de la emulsión de 1% en peso (basado en la emulsión).

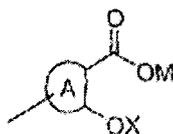
En el caso de los polímeros en emulsión continua en agua descritos en la presente memoria descriptiva, el polímero es hidrolizado en solución al 1% de hidróxido de sodio a una concentración de la emulsión de 1% en peso.

“Monómero que contiene ácido salicílico” significa una unidad monómera que tiene grupo(s) colgante(s) de ácido salicílico como se define en la presente memoria descriptiva. Los monómeros representativos que contienen ácido salicílico incluyen ácido 3-acrilamidosalicílico y sus sales por adición de bases, ácido 3-metacrilamidosalicílico y sus sales por adición de bases, ácido 4-acrilamidosalicílico y sus sales por adición de bases, ácido 4-metacrilamidosalicílico y sus sales por adición de bases, ácido 5-acrilamidosalicílico y sus sales por adición de bases, ácido 5-metacrilamidosalicílico y sus sales por adición de bases, éster fenílico de ácido 4-acrilamidosalicílico, éster fenílico de 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 de ácido 4-metacrilamidosalicílico, ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico y éster fenílico de ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico.

“Polímero que comprende grupos colgantes de ácido salicílico” significa un polímero soluble en agua o insoluble en agua que contiene grupos de ácido salicílico colgantes de la cadena principal del polímero. Los polímeros se preparan polimerizando uno o más monómeros que contienen ácido salicílico con uno o más monómeros aniónicos, no iónicos o monómeros de iones híbridos, o injertando uno o más grupos de ácido salicílico en una cadena principal de polímero natural o sintético previamente formado. Los polímeros comprenden preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 90, más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 y, todavía más preferentemente, de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 por ciento en moles de grupos colgantes de ácido salicílico.

“Grupo de ácido salicílico” significa un grupo de fórmula



en la que M es hidrógeno, alquilo, arilo o una sal por adición de bases; X es hidrógeno o acilo; y el grupo



representa un grupo arilo como se define en la presente memoria descriptiva, en el cual



5

está opcionalmente sustituido con $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$ o $-\text{SO}_3\text{H}$. Los grupos de ácido salicílico representativos incluyen ácido salicílico, éster metílico y fenílico de ácido salicílico, ácido O-acetilsalicílico, ácido 2-hidroxi-5-nitrobenzoico, ácido 2,3-dihidroxibenzoico, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido 2,5-dihidroxibenzoico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico, ácido 5-sulfosalicílico, ácido 1-hidroxi-2-naftoico, ácido 2-hidroxi-5-nitrobenzoico, ácido 2,3-dihidroxibenzoico, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido 2,5-dihidroxibenzoico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico, ácido 5-sulfosalicílico, ácido 1-hidroxi-2-naftoico, ácido 2-hidroxiantraceno-2-carboxílico, ácido 3- y 5-formilsalicílico y similares. Los grupos de ácido salicílico preferidos son ácido salicílico, éster fenílico de ácido salicílico, ácido O-acetilsalicílico y éster fenílico de ácido O-acetilsalicílico.

15

“Monómero de iones híbridos” significa una molécula polimerizable que contiene funcionalidad catiónica y aniónica (con carga) en proporciones iguales, de forma que la molécula es globalmente de carga neutra. “Monómero de iones híbridos” significa una molécula polimerizable que contiene funcionalidad catiónica y aniónica (con carga) en proporciones iguales, de forma que la molécula es globalmente de carga neutra. Monómeros de iones híbridos representativos incluyen N,N-dimetil-N-acriloxietil-N-(3-sulfopropil)-amonio-betaína, N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)amonio-betaína, N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(3-sulfopropil)amonio-betaína, N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)amonio-betaína, N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(3-sulfopropil)amonio-betaína, N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)amonio-betaína, 2-(metiltio)etil-metacriloil-S-(sulfopropil)-sulfonio-betaína, fosfato de 2-[(2-acriloieltil)dimetilamonio]etil-2-metilo, fosfato de 2-(acriloiioxietil)-2’-(trimetilamonio)etilo, ácido [(2-acriloieltil)dimetilamonio]etil-fosfónico, 2-metacriloiioxietil-fosforilcolina (MPC), fosfato de 2-[(3-acrilamidopropil)dimetilamonio]etil-2’-isopropilo (AAPI), hidróxido de 1-vinil-3-(3-sulfopropil)imidazolilo, cloruro de (2-acriloieltil)carboximetil-metilsulfonio (MDABS), N,N-dialil-N-metil-N-(2-sulfoetil)amonio-betaína y similares.

30

El polímero soluble en agua de peso molecular elevado de esta invención se prepara mediante polimerización por radicales libres de uno o más monómeros que contienen ácido salicílico, uno o más monómeros de acrilato seleccionados entre el grupo que consiste en ácido (met)acrílico y sus sales y uno o más monómeros aniónicos polimerizables.

35

En otro aspecto, el polímero se selecciona entre el grupo que consiste en polímeros en emulsión y polímeros en emulsión inversa.

40

“Polímero en dispersión” significa un polímero soluble en agua dispersado en una fase acuosa continua que contiene una o más sales inorgánicas. Ejemplos representativos de polimerización en dispersión de polímeros solubles en agua en una fase acuosa continua pueden encontrarse 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 630.909.

45

50

Los polímeros en dispersión se preparan combinando agua, una o más sales inorgánicas, uno o más monómeros solubles en agua, cualesquiera aditivos de polimerización como quelantes, tamponantes del pH o agentes de transferencia de cadenas y un polímero estabilizante soluble en agua. Esta mezcla es introducida en un reactor equipado con un mezclador, un termopar, un tubo de purga de nitrógeno y un condensador de agua. La solución de monómeros se mezcla vigorosamente, se calienta hasta la temperatura deseada y seguidamente se añade el iniciador soluble en agua. La solución se purga con nitrógeno mientras se mantiene la temperatura y se mezcla durante varias horas. Durante el transcurso de la reacción, se forma una fase discontinua que contiene el polímero soluble en agua. Después de este tiempo, los productos se enfrían a temperatura ambiente y se introducen en el reactor cualesquiera aditivos de post-polimerización. Las dispersiones acuosas continuas de polímeros solubles en agua son líquidos fluidos con viscosidades del producto generalmente de 100-10.000 cP, medidas a bajas velocidades de cizallamiento. Las ventajas de preparar polímeros solubles en agua en forma de dispersiones continuas en agua son similares a las mencionadas en lo que sigue en asociación con los polímeros en emulsión inversa. Los polímeros en dispersión continua en agua tienen las ventajas adicionales de que no contienen aceites de hidrocarburos o tensioactivos, y no requieren ningún tensioactivo para la “inversión” o activación.

55

60

65

“Polímero en emulsión inversa” y “polímero de látex” significan un polímero en emulsión de agua en aceite reversible que consiste en una fase de polímero acuoso dispersada como partículas de tamaño micrónico en una fase continua de aceite de hidrocarburo, diversos agentes emulsionantes y, potencialmente, un tensioactivo de inversión. Las ventajas de polimerizar monómeros solubles en agua en forma de emulsiones inversas incluyen 1) puede ser mantenida una baja viscosidad del fluido durante toda la polimerización, permitiendo una mezcla efectiva y la supresión de calor, 2) los productos pueden ser bombeados, almacenados y usados fácilmente ya que los productos permanecen líquidos y 3) el nivel de “componentes activos” o “sólidos” del polímero puede ser enormemente aumentado sobre polímeros en solución simples que, para los floculantes de peso molecular elevado, están limitados a componentes activos inferiores debido a consideraciones sobre la viscosidad. Los polímeros en emulsión inversa son seguidamente “invertidos” o activados para ser usados liberando el polímero de las partículas usando cizallamiento, dilución y, generalmente, otro tensioactivo, que puede ser o no ser un componente de la emulsión inversa.

ES 2 305 726 T3

Los polímeros en emulsión inversa se preparan disolviendo los monómeros deseados en la fase acuosa, disolviendo el (o los) agente(s) emulsionante(s) en la fase aceitosa, emulsionando la fase acuosa en la fase aceitosa para preparar una emulsión de agua en aceite, en algunos casos homogeneizando 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 en forma de una emulsión de agua en aceite. Si se desea, puede ser añadido un tensioactivo de auto-inversión después de que se completa la polimerización con el fin de obtener la emulsión de auto-inversión de agua en aceite.

La fase aceitosa comprende cualquier líquido hidrófobo inerte. Los líquidos hidrófobos preferidos incluyen líquidos de hidrocarburos alifáticos y aromáticos que incluyen benceno, xileno, tolueno, aceite de parafina, esencias minerales, queroseno, nafta y similares. Es preferido el aceite de parafina.

Los iniciadores que producen radicales libres como peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, Vazo® 64, Vazo® 52, persulfato de potasio y similares son útiles para polimerizar monómeros vinílicos y acrílicos. Son preferidos Vazo® 64 y Vazo® 52. El iniciador es utilizado en cantidades que varían en el intervalo entre aproximadamente 0.002 y aproximadamente 0,2 por ciento en peso de los monómeros, dependiendo de la solubilidad del iniciador.

Los agentes emulsionantes de agua en aceite útiles para preparar los polímeros en emulsión inversa de esta invención incluyen ésteres de sorbitán y ácidos grasos, ésteres de sorbitán etoxilados y ácidos grasos y similares o sus mezclas. Los agentes emulsionantes preferidos incluyen monooleato de sorbitán, monoestearato de polietileno-sorbitán y similares. Detalles adicionales de estos agentes se pueden encontrar en la publicación McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 1980. Puede ser usado cualquier tensioactivo de inversión o mezcla de tensioactivos de inversión descrita 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 polimerizando los monómeros apropiados desde aproximadamente 1°C hasta aproximadamente 85°C durante aproximadamente 1 a aproximadamente 24 horas, preferentemente a una temperatura desde aproximadamente 40°C hasta aproximadamente 70°C durante aproximadamente 3 a aproximadamente 6 horas.

“Polímero en emulsión” significa una dispersión acuosa continua de un polímero insoluble en agua. La preparación de polímeros en emulsión de peso molecular elevado como poli(acrilato de metilo) se describe en el documento US 6.036.869. El polímero se hace soluble en agua cuando es activado con una solución cáustica para hidrolizar los grupos éster y generar poli(acrilato de sodio). Entre las ventajas de polimerizar en el formato acuoso continuo están que no está presente ningún aceite de hidrocarburo en el producto (como es el caso con los sistemas en emulsión inversa), se obtienen fluidos de baja viscosidad como productos (es típico $< C_p$) y los las manchas pueden ser fácilmente limpiadas ya que el polímero no es soluble en agua hasta que es activado.

En la preparación de una dispersión continua en agua, se prepara una mezcla acuosa de uno o más tensioactivos solubles en agua o miscibles con agua de forma que resulte una solución homogénea. Posteriormente, se añaden uno o más monómeros insolubles en agua 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 la reacción se enfría hasta por debajo de temperatura ambiente y se purga con una corriente de nitrógeno. Después de esto, se añade una corriente de iniciadores redox a la polimerización durante un tiempo. Los iniciadores típicos incluyen sales de hierro, peróxidos e hidroperóxidos, persulfatos, bisulfitos y similares.

Una polimerización típica puede durar tres a cuatro horas, tiempo después del cual se permite que la emulsión se caliente a temperatura ambiente, se filtra y se transfiere a un almacenamiento. Una vez que los polímeros son hidrolizados en solución cáustica, pueden ser caracterizados mediante la medición de una RSV de una manera similar a los polímeros en emulsión inversa.

“Polímero seco” significa un polímero preparado secando un polímero preparado mediante polimerización en “gel”. La preparación de polímeros solubles en agua de peso molecular elevado en forma de polvos secos usando una polimerización en gel se realiza generalmente como sigue: una solución acuosa de monómeros solubles en agua, generalmente con una concentración de 20-60 por ciento en peso, junto con cualquier polimerización o aditivos del procedimiento como agentes de transferencia de cadena, quelantes, tamponantes del pH o tensioactivos, es colocada en un recipiente de la reacción aislado equipado con un tubo de purga de nitrógeno. Se añade un iniciador de la polimerización, la solución es purgada con nitrógeno y la temperatura de la reacción se deja elevar de forma incontrolada. Cuando la masa polimerizada está enfriada, el gel resultante se separado del reactor, cortada en tiras, secada y triturada hasta el tamaño de partículas deseado.

Alternativamente, se preparan polímeros secos secando por aspersión polímeros en emulsión, solución o dispersión de esta invención preparados como se describe en el presente documento.

Aunque no es posible preparar soluciones concentradas de los mismos polímeros de peso molecular elevado preparados en forma de emulsiones inversas, dispersiones acuosas continuas o polímero en gel debido a las viscosidades extremadamente elevadas que se encuentran, a veces es deseable preparar polímeros de peso molecular inferior de composición similar en forma de soluciones en agua. Para realizar una polimerización en solución de monómeros solubles en agua, los monómeros deseados se disuelven en agua, generalmente a concentraciones entre 5 y 40%, jun-

to con tamponantes ácidos o cáusticos, quelantes o agentes de transferencia de cadenas. La solución es purgada con nitrógeno y calentada hasta la temperatura de polimerización. Después de que se alcanza la temperatura de polimerización, se añaden uno o más iniciadores solubles en agua. Estos iniciadores pueden ser de tipo azoico o de tipo redox. Seguidamente, dependiendo de las características deseadas del polímero, la temperatura se deja elevar de forma incontrolada (adiabática) o es controlada con enfriamiento para suprimir el calor generado (isotérmica). Cuando se completa la polimerización, la solución de polímero puede ser retirada del recipiente de la reacción, transferida a un almacenamiento y caracterizada.

En un aspecto de esta invención, los monómeros que contienen ácido salicílico se seleccionan entre el grupo que consiste en ácido 4-metacrilamido-salicílico o una sal del mismo, éster fenílico de ácido 4-metacrilamidosalicílico o una sal del mismo, ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico o una sal del mismo y éster fenílico de ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico.

En otro aspecto preferido, los monómeros no iónicos polimerizables se seleccionan entre acrilamida y metacrilamida.

En otro aspecto preferido, el monómero aniónico polimerizable es ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

En otro aspecto preferido, el polímero se selecciona entre el grupo que consiste en polímeros en emulsión y polímero en emulsión inversa.

En otro aspecto preferido, el polímero comprende aproximadamente 80 a aproximadamente 99 por ciento en moles de acrilato de sodio y amonio y aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento en moles de ácido 4-metacrilamidosalicílico o una sal del mismo, éster fenílico de ácido 4-metacrilamidosalicílico o una sal del mismo, ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico o una sal del mismo o éster fenílico de ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico.

En otro aspecto, el polímero comprende aproximadamente 80 a aproximadamente 99 por ciento en moles de acrilato de sodio o amonio y aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento en moles de ácido 4-metacrilamidosalicílico o una sal del mismo, éster fenílico de ácido 4-metacrilamidosalicílico o una sal del mismo, ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico o una sal del mismo o éster fenílico de ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico.

En otro aspecto, el polímero comprende aproximadamente 50 a aproximadamente 98 por ciento en moles de acrilato de sodio o amonio, aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento en moles de ácido 4-metacrilamidosalicílico o una sal del mismo, éster fenílico de ácido 4-metacrilamidosalicílico o una sal del mismo, ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico o una sal del mismo o éster fenílico de ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico y aproximadamente 1 a aproximadamente 30 por ciento en moles de acrilamida o metacrilamida.

En otro aspecto preferido, el polímero comprende aproximadamente 98 por ciento en moles de acrilato de sodio o amonio, aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento en moles de ácido 4-metacrilamidosalicílico o una sal del mismo, éster fenílico de ácido 4-metacrilamidosalicílico o una sal del mismo, ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico o una sal del mismo o éster fenílico de ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico y aproximadamente 1 a aproximadamente 30 por ciento en moles de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o una sal del mismo.

Los líquidos del procedimiento Bayer son generalmente medios acuosos que contienen aluminato de sodio disuelto y sólidos de lodos rojos a diversas concentraciones. Estos líquidos incluyen la suspensión o alimentación primaria del decantador, que contiene niveles de concentraciones elevadas de lodos rojos y aluminato de sodio disuelto, las suspensiones de lavado de lodos rojos, que tienen concentraciones elevadas de lodos rojos pero concentraciones inferiores de aluminato de sodio y alcalinidad total y los líquidos de la clarificación secundaria, que tienen contenidos elevados de aluminato de sodio disuelto pero contienen muchos menos lodos rojos que los otros tipos de líquidos. Los líquidos adicionales incluyen suspensiones de lodos rojos que son deshidratados en centrifugadoras o en filtros a vacío de tambor o de discos, así como suspensiones de lodos rojos que son floculadas para mejorar sus propiedades de acumulación de lodos o para mejorar la tendencia a liberar agua de la suspensión de lodos. Como se expuso anteriormente, la separación del lodo rojo del aluminato de sodio y su fase acuosa es continuada desde la fase de sedimentación primaria hasta que el lodo rojo concentrado es eliminado del circuito del procedimiento, y desde la fase de decantación primaria hasta que el líquido clarificado es sometido a la cristalización de trihidrato de alúmina.

La floculación del lodo rojo, que rutinariamente precede o sigue a la decantación o filtración, es más difícil en la fase de decantación primaria debido a la elevada concentración de partículas finas y la concentración elevada de alcalinidad total. La mejora de la eficacia de la floculación en la fase de decantación primaria es extremadamente importante para el procedimiento Bayer en su totalidad. Al reducir el nivel de sólidos en suspensión que permanecen en la materia sobrenadante anterior, se reducen los sólidos de lodos sedimentados formados en el líquido del decantador primario y los sólidos que van a ser separados durante las fases de clarificación secundaria.

En el procedimiento Bayer, la mena de bauxita es digerida bajo condiciones altamente alcalinas, y los líquidos del decantador primario típico rutinariamente son altamente alcalinos, conteniendo hidróxido de sodio, aluminato de sodio y comúnmente carbonato de sodio. La alcalinidad total de la alimentación de decantador primario, es decir, el líquido introducido en la fase de decantación primaria, es normalmente de aproximadamente 100 a 300 gramos por litro de alimentación al decantador, en forma de equivalente de carbonato de sodio. El contenido de sólidos de las

ES 2 305 726 T3

alimentaciones típicas del decantador primario varía de aproximadamente 25 a aproximadamente 85 gramos por litro de alimentación del decantador.

5 La alimentación del decantador primario significa la suspensión digerida del procedimiento Bayer introducida en los depósitos de acción rápida u otros recipientes que se vacían en el decantador primario. Esta alimentación puede ser una mezcla de la suspensión digerida más líquido de dilución, y el líquido de dilución es rutinariamente el agua de lavado en técnica de contracorriente de las fases de lavado de lodos rojos expuestas con anterioridad. La alimentación del decantador primario difiere de los líquidos o suspensiones sometidas a clarificación y/o separación en la fase de clarificación secundaria y las fases de lavado del lodo rojo por composición en cuanto al contenido de sólidos,
10 contenido de aluminato de sodio disuelto y alcalinidad total. La alimentación del decantador primario difiere también de los líquidos o suspensiones en cuanto que ninguna fracción insoluble ha recibido un tratamiento de floculación anterior.

15 Consecuentemente, la clarificación mejorada de los líquidos del decantador primario del procedimiento Bayer es un aspecto de esta invención. No obstante, en su sentido más amplio, esta invención se dirige a la clarificación y decantación de líquidos que contienen lodos rojos en cualquier aspecto de un tratamiento de minerales en el que se encuentran estos lodos rojos. Por ejemplo, los polímeros de esta invención pueden ser usados en los líquidos de lavado en contracorriente, líquidos de decantadores primario del procedimiento Bayer, así como en el lodo rojo que es deshidratado en centrifugadoras o mediante filtración a vacío (filtros de tambor y filtros de discos, entre otros) o en el sobredesbordamiento del decantador para mejorar la filtración en los filtros abrillantadores (filtros a presión o de arena) o en un lodo rojo que es floculado después de la última fase de lavado de lodo para mejorar las propiedades de acumulación del lodo en la zona de desecho de lodos, o en un lodo rojo que debe ser hecho útil para otros fines.

25 Tras la floculación de una alimentación del decantador primario, usando los polímeros de esta invención, se formará una superficie interfacial líquido/lodo tras la sedimentación de los sólidos de los lodos. El líquido de la materia sobrenadante tiene un bajo contenido de sólidos en suspensión (generalmente varía en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 mg/l) y se superpone a una capa de lodo. La capa de lodo inferior contiene el material floculado y, como se expuso anteriormente, está comprendida por sólidos de lodo rojo (que varían generalmente en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 70% en peso de sólidos de lodo) y alguna cantidad de líquido rico de lixiviación. La materia sobrenadante superpuesta es el líquido que es separado para la clarificación secundaria, nuevamente como se expuso con anterioridad. La superficie interfacial entre el líquido sobrenadante del lodo y la capa de lodo es claramente observada en algunos casos, pero la materia sobrenadante no está completamente exenta de sólidos en suspensión, apareciendo en lugar de ello un líquido translúcido. La presente invención disminuye la cantidad de sólidos en suspensión en esta materia sobrenadante y, por tanto, disminuye el alcance de la clarificación secundaria necesaria para obtener una pureza dada de solución de aluminato de sodio. El uso de los polímeros de esta invención reduce o elimina también la necesidad de almidón por la claridad mejorada del líquido sobrenadante y la estabilidad mejorada del lodo rojo y las propiedades reológicas de la suspensión concentrada de lodo rojo.

40 La suspensión digerida es normalmente extraída de los depósitos de acción rápida a temperaturas elevadas. La alimentación del decantador primario generalmente no es adicionalmente disminuida antes de introducirla en la fase de decantación primaria aparte del enfriamiento que se puede producir cuando una suspensión digerida es opcionalmente mezclada con el líquido de la primera fase de lavado de lodo rojo hasta formar una alimentación del decantador primario. La floculación de la alimentación del decantador primario se realiza a presiones atmosféricas y temperaturas elevadas de aproximadamente 80°C a aproximadamente 110°C. La floculación de la alimentación decantada primaria
45 puede realizarse también a presiones elevadas y temperaturas elevadas de 200°C.

50 Lo que sigue se aplica a cualquier aspecto de esta invención. Los polímeros que contienen ácido salicílico de peso molecular elevado y/o inferior pueden ser usados en combinación con cualquier floculante de polisacárido no iónico convencional como almidón, dextrano, alginato y harina y floculantes aniónicos como homopolímeros de ácido acrílico o acrilatos, copolímeros de ácido acrílico o acrilatos que contienen al menos 50 por ciento en moles de monómeros de ácido acrílico o acrilato, sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o amonio de dichos ácidos o un éter alquílico de poliácrilato y copolímero de acrilato con 60 a aproximadamente 90 por ciento de grupos de éster alquílico hidrolizados. Cualquiera de los floculantes aniónicos anteriores puede ser adicionalmente funcionalizado con grupos colgantes de ácido hidroxámico. El polímero que contiene ácido salicílico puede ser añadido antes, después o simultáneamente con cualquiera de los que anteceden.

60 Los polímeros pueden ser utilizados también para tratar el subdesbordamiento del lavador de la última fase en el sitio de desecho de lodos para mejorar la acumulación de lodos, o una liberación más rápida del líquido a partir del lodo. Además de ello, los polímeros pueden ser utilizados también para el tratamiento de filtros de lodos, incluidos, pero sin limitación, filtros de tambor y a vacío.

65 Los polímeros solubles en agua de esta invención son usados como sigue: se prepara una solución del polímero en una corriente de agua de dilución apropiada normalmente en forma de una solución activa de polímero de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 por ciento en peso. Esta solución es añadida a la corriente del procedimiento de bauxita-aluminato de sodio digerida que contiene sólidos en suspensión en una cantidad suficiente para sedimentar dichos sólidos. Por ejemplo, el polímero es inyectado en la línea de alimentación en dirección ascendente del recipiente de sedimentación y/o es añadido al conducto central del recipiente de decantación.

ES 2 305 726 T3

Alternativamente, los polímeros acuosos continuos de esta invención son añadidos puros o en forma de solución diluida a la alimentación del líquido primario de un procedimiento Bayer. Los polímeros acuosos continuos se hidrolizan *in situ* en el propio líquido del procedimiento Bayer. Más en detalle, los copolímeros o terpolímeros formados a partir de ácido acrílico y/o ésteres de ácido acrílico y ésteres salicílicos puede que no sean activos como floculantes de lodo rojo hasta que se hidrolicen los grupos éster. Cuando se coloca en el procedimiento Bayer el líquido en presencia de lodo rojo, la elevada alcalinidad y las elevadas temperaturas convierten los polímeros en floculantes eficaces de lodo rojo hidrolizando los diversos grupos éster a grupos ionizados de ácido acrílico y ácido salicílico. Además de ello, el polímero no se hidroliza instantáneamente, sino muy a lo largo del tiempo. Por lo tanto, el poli(ácido acrílico/éster de ácido acrílico/éster de ácido salicílico) está siendo activado esencialmente de forma continua

Los polímeros que contienen ácido salicílico son inyectados en dirección ascendente desde el decantador primario, como en uno de los depósitos de acción rápida o entre los depósitos de acción rápida y el conducto de alimentación del decantador primario, en el que hay suficiente temperatura y tiempo de residencia para permitir la hidrólisis del polímero. La hidrólisis progresará a medida que el polímero y el lodo se desplazan desde los depósitos de acción rápida por los diversos conductos y hasta el decantador primario.

El líquido que contiene lodo rojo puede ser una alimentación al decantador primario, una alimentación al lavador de lodos, una alimentación a la centrifugadora o la alimentación al filtro abrillantador (filtro a presión o de arena). La alimentación puede ser de una purga de un digestor, purga de digestor diluido, subdesbordamiento de decantador primario, subdesbordamiento de lavador o una combinación de subdesbordamientos de decantador y lavador con otras corrientes del procedimiento que incluyen, pero sin limitación, sobredesbordamiento de decantador, sobredesbordamientos de lavadores, o una combinación de subdesbordamientos de decantadores y lavadores con otras corrientes del procedimiento que incluyen, pero sin limitación, sobredesbordamiento de decantadores, sobredesbordamiento de lavadores, agua de retorno a lagos o agua corriente. Los polímeros descritos en la presente memoria descriptiva, cuando son utilizados para tratar líquidos que contienen lodos rojos de procedimientos Bayer, dan lugar a un aumento tanto de la claridad como de la velocidad de sedimentación.

Los polímeros acuosos continuos de esta invención pueden ser hidrolizados en una solución cáustica, usando corrientes de líquidos de diversas instalaciones solos o sus combinaciones como líquido agotado, líquido rico de lixiviación, cualquier líquido de sobredesbordamiento de un circuito de lavado que contenga algún componente cáustico, agua de retorno a lagos y/o aguas de condensados con adición de componente cáustico, antes de ser añadidas a la alimentación de líquido primario de un procedimiento Bayer, como se detalla con anterioridad.

En otro aspecto preferido, el polímero es hidrolizado antes de la adición al líquido del procedimiento Bayer.

En otro aspecto preferido, el líquido del procedimiento Bayer se selecciona entre alimentación al decantador, sobredesbordamiento del decantador, purga de digestión, lavador de lodo en el tren del lavador, alimentación a los filtros abrillantadores primarios, alimentación a decantador de lodos, alimentación a los depósitos primarios de cristalización de alúmina, alimentación a los clasificadores o bandejas secundarios y terciarios de alúmina, alimentación a filtros de hidratos o alimentación a una centrifugadora.

En otro aspecto preferido, se añaden uno o más floculante(s) aniónicos o no iónicos al líquido.

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

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

En otro aspecto preferido, el poli(ácido (met)acrílico se selecciona entre el grupo que consiste en poli(ácido (met)acrílico), poli(ácido (met)acrílico) que contiene grupos colgantes hidroxámicos, poli((met)acrilato de alquilo), copolímeros de ácido (met)acrílico/(met)acrilato de alquilo, copolímeros de ácido (met)acrílico/acrilamida, copolímeros de ácido (met)acrílico/acrilamida que contienen grupos colgantes de ácido hidroxámico, terpolímeros de ácido (met)acrílico/acrilamida/(met)acrilato de alquilo y terpolímeros de ácido (met)acrílico/acrilamida/AMPS.

En otro aspecto preferido, el floculante aniónico es añadido antes del polímero que contiene ácido salicílico.

En otro aspecto preferido, el floculante aniónico es añadido después del polímero que contiene ácido salicílico.

En otro aspecto preferido, el floculante es añadido junto con el polímero que contiene ácido salicílico.

En otro aspecto preferido, el polímero que comprende grupos colgantes de ácido salicílico tiene una RSV de al menos aproximadamente 14 dl/g y el floculante aniónico tiene una RSV de al menos aproximadamente 21 dl/g.

Lo que antecede se podrá comprender mejor mediante una referencia a los siguientes ejemplos, que son presentados para fines de ilustración y no están destinados a limitar el alcance de la invención.

ES 2 305 726 T3

Ejemplo 1

Preparación de ácido 4-metacrilamidosalicílico (4-MASA)

5 En un matraz de 5 l, se disuelven 250 g de ácido 4-aminosalicílico (Aldrich Chemical Col., Milwaukee, WI) en 2,0 l de acetona bajo una atmósfera de nitrógeno con la ayuda de agitación mecánica. A esto se añaden, a temperatura ambiente, 375 g de anhídrido metacrílico (Aldrich) gota a gota durante 1 hora. Después de agitar durante 16 horas, se reduce el volumen de acetona hasta 1,0 l mediante destilación a vacío. El producto sólido en bruto que precipita de la solución se recoge mediante filtración a vacío. El producto se lava con 500 ml de 5:1 de agua:metanol y se purifica
10 adicionalmente agitando el sólido durante 30 minutos en 1 l de 5:1 de agua:metanol. El sólido se aísla mediante filtración a vacío y se seca con aire durante una noche para producir 295 g de un sólido color castaño. Este producto se usa sin purificación adicional.

Ejemplo 2

15 *Preparación de éster fenílico de ácido 4-metacrilamidosalicílico (4-MASAPE)*

Una solución de 29,6 g de 4-aminosalicilato de fenilo (Aldrich) en 175 ml de acetona se enfría a 0°C. A esto se añaden gota a gota con agitación 29 ml de anhídrido metacrílico (Aldrich) disueltos en 20 ml de acetona. La solución
20 se deja calentar a temperatura ambiente y seguidamente se calienta a reflujo durante 20 horas. Seguidamente la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se añade a 400 ml de hielo-agua. El sólido amarillo luminoso resultante se aísla y se seca bajo vacío. El producto se usa sin purificación adicional.

Ejemplo 3

25 *Preparación de ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico (A-4-MASA)*

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

Ejemplo 4

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

Se añade trietilamina (9,7 g) bajo nitrógeno a una solución de 20,0 g de éster fenílico de ácido 4-metacrilamidosalicílico en 120 ml de acetona a 0°C. Seguidamente se añade gota a gota cloruro de acetilo (7,52 g, Aldrich) en 40
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 seguidamente se concentra a vacío. El sólido resultante se disuelve en acetona y la mezcla en acetona se añade lentamente a agua. El sólido resultante se filtra y se seca bajo vacío.

Ejemplo 5

Preparación de un copolímero en emulsión inversa de 3 por ciento en moles de ácido 4-metacrilamidosalicílico (4-MASA)/97 por ciento en moles de acrilato de sodio mediante polimerización discontinua

50 En un matraz de reacción de 500 ml equipado con un agitador mecánico, condensador a reflujo, embudo de goteo, tubo de entrada de gases y un termómetro se introducen 33 g de ácido acrílico y 45 g de agua desionizada. Esta solución se neutraliza con hidróxido de sodio (solución acuosa al 50%), de forma que el pH final es de aproximadamente 8,5. La neutralización se realiza en un baño con hielo y se tiene cuidado de asegurar que la temperatura de la solución de monómeros no sobrepasa los 25°C. A la solución neutralizada resultante se añaden 0,013 g de ácido etilendiaminotetraacético, sal de tetrasodio (EDTA, Aldrich). Separadamente, se disuelven 3,67 g de 4-MASA en 10,0 g de agua
55 desionizada ajustando el pH de esta solución a aproximadamente 12,5 con hidróxido de sodio (solución acuosa al 50%). Las dos soluciones de monómeros se combinan y el pH de la mezcla resultante se ajusta a aproximadamente 10,5 con hidróxido de sodio o ácido sulfúrico, en la medida deseada.

60 Se prepara una fase aceitosa calentando una mezcla de 45,2 g de 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 polioxietileno-sorbitán (Tween® 61, ICI), 0,94 g de un triestearato de polioxietileno-sorbitán (Tween® 65, ICI) y 2,89 g de ácido oleico (J.T. Baker, Phillipsburg, NJ) hasta que se disuelven los tensioactivos (54-57°C). La fase aceitosa se transfiere al reactor anteriormente descrito y se calienta a 45°C.

65 Con agitación a 1000 rpm, se añade la fase acuosa de monómeros durante dos minutos. La emulsión de agua en aceite resultante se agita durante treinta minutos mientras es purgada con nitrógeno. Después de este período de 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

ES 2 305 726 T3

se lleva a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno a 45°C durante 4 horas y seguidamente a 55°C durante una hora. El producto de emulsión acabado se enfría seguidamente a 25°C. El polímero tiene una viscosidad específica reducida de 18,8 dl/g (medida como una solución de 400 ppm en solución 2 N de nitrato de sodio a 30°C) y una viscosidad Brookfield de 1050 cps (husillo nº 3 a 12 rpm).

Ejemplo 6

Polimerización semi-discontinua para producir copolímero en emulsión inversa de 6 por ciento en moles de ácido 4-metacrilamidosalicílico (4-MASA)/94 por ciento en moles de acrilato de sodio

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 de sodio (solución acuosa al 50%) de forma que el pH final de la solución sea aproximadamente 8,5. La neutralización se realiza en un baño con hielo y se tiene cuidado de asegurar que la temperatura de la solución de monómeros no sobrepasa los 25°C.

Separadamente, 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 de sodio (solución acuosa al 50%) y esta solución se coloca aparte.

Se prepara una fase aceitosa calentando (54-57°C) 3,15 g de Span® 80, 1,37 g de Tween® 61, 0,94 g de Tween® 64 y 2,89 g de ácido oleico en 45,20 g de Escaid® 110 hasta que se disuelven los tensioactivos.

La fase aceitosa se introduce en el reactor y el contenido del reactor se agita a 1000 rpm. Seguidamente se añade la fase acuosa de monómeros al reactor durante 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 añadiendo 0,0525 g de Vazo® 64 y 0,0075 g de Vazo® 52. Después de sesenta minutos, se alimenta la solución de ácido 4-metacrilamidosalicílico al reactor durante unos pocos minutos. La polimerización se continúa durante otras dos horas a 45°C y seguidamente 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 solución de 400 ppm en solución 2 N de nitrato de sodio a 30°C) y una viscosidad Brookfield de 3260 cps (husillo nº 3 a 12 rpm).

Ejemplo 7

Polimerización continua de alimentación (CFP) para producir un copolímero en emulsión inversa de 6 por ciento en moles de ácido 4-metacrilamidosalicílico (4-MASA)/94 por ciento en moles de acrilato de sodio

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 de sodio (solución acuosa al 50%) de manera que el pH final de la solución sea de aproximadamente 8,5. La neutralización se realiza en un baño con hielo y se tiene cuidado de asegurar que la temperatura de la solución de monómeros no sobrepasa los 25°C.

Separadamente, 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 de sodio (solución acuosa al 50%) y esta solución se coloca aparte.

Se prepara una fase aceitosa calentando (54-57°C) 3,15 g de Span® 80, 1,37 g de Tween® 61, 0,94 g de Tween® 64 y 2,89 g de ácido oleico en 45,20 g de Escaid® 100 hasta que se disuelven los tensioactivos. La fase aceitosa se introduce en el reactor y el contenido del reactor se agita a 1000 rpm. Seguidamente se añade la fase acuosa de monómeros al reactor durante 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. Se inicia la polimerización añadiendo 0,0525 g de Vazo® 64 y 0,0075 g de Vazo® 52. Después de quince minutos, se alimenta la solución de 4-MASA al reactor durante sesenta minutos. La polimerización se continúa durante un total de tres horas a 45°C y seguidamente durante una hora a 55°C. Después de este período de tiempo, la emulsión se enfría a temperatura ambiente. El polímero tiene una viscosidad específica reducida de 31,0 dl/g (medida como una solución de 400 ppm en solución 2 N de nitrato de sodio a 30°C) y una viscosidad Brookfield de 4300 cps (husillo nº 3 a 12 rpm).

Ejemplo 8

Polimerización de alimentación continua (CFP) para producir un copolímero en emulsión inversa de 3 por ciento en moles de ácido 4-metacrilamidosalicílico (4-MASA)/97 por ciento en moles de acrilato de sodio con sólidos de polímeros más elevados

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 de sodio (solución acuosa al 50%) de manera que el pH final de la solución sea de aproximadamente 8,5. La neutralización se realiza en un baño con hielo y se tiene cuidado de asegurar que la temperatura de la solución de monómeros no sobrepasa los 25°C.

Separadamente, se disuelven 5,79 g de 4-MASA en 10,00 g de agua desionizada ajustando el pH del agua a aproximadamente 12,5 con hidróxido de sodio (solución acuosa al 50%), y esta solución se coloca aparte.

ES 2 305 726 T3

Se prepara una fase aceitosa calentando (54-57°C) 3,1 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 se disuelven los tensioactivos.

La fase aceitosa se introduce en el reactor y el contenido del reactor se agita a 1000 rpm. Seguidamente se añade la fase acuosa de monómeros al reactor durante dos minutos de manera que se forma una emulsión de agua en aceite. La emulsión se purga con nitrógeno y se calienta a 45°C. Se inicia la polimerización añadiendo 0,0525 g de Vazo® 64 y 0,0075 g de Vazo® 52. Después de quince minutos, se alimenta la solución de 4-MASA al reactor durante el transcurso de sesenta minutos. La polimerización se continúa durante un total de tres horas a 45°C y seguidamente durante una hora a 55°C. Después de este período de tiempo, la emulsión se enfría a temperatura ambiente y se transfiere a un almacenamiento. El polímero tiene una viscosidad específica reducida de 36,7 dl/g (medida como solución de 400 ppm en solución 2 N de nitrato de sodio a 30°C) y una viscosidad Brookfield de 7300 cps (husillo nº 3 a 12 rpm).

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

TABLA 1

Caracterización de en emulsión de agua en aceite de peso molecular elevado que contienen grupos colgantes de ácido salicílico		
Polímero	Na (o NH ₄) AA/Na 4-MASA, % moles	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	Na, 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 en emulsión continua acuosa de 6 por ciento en moles de ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico (A-4-MASA)/6 por ciento en moles de ácido acrílico/88 por ciento en moles de acrilato de metilo

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

ES 2 305 726 T3

Se introduce agua desionizada, 95,96 g, en el recipiente de reacción, junto con 0,9 g de SAG2001 (Witco, Osi Specialties Group, Friendly, West Virginia), 6,6 g de Rhodapex® CO-436 al 58% (Rhone-Poulenc, Cranbury, New Jersey), 0,6 g de IGEPAL-CA-89 al 70% (Rhone-Poulenc, Cranbury, New Jersey), 0,6 g de Pluronic® F-6 (BASF, Parsippany, New Jersey) Y 0,03 g de EDTA, y la mezcla se agita hasta que se obtiene una solución clara. Posteriormente, se añade en una parte 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). El sistema se enfría a 10°C y seguidamente se purga con nitrógeno a fondo durante 30 minutos. Después de esto, se introducen en la mezcla de reacción 10,0 g de solución acuosa al 0,0175% de sulfato ferroso y 10,0 g de solución acuosa al 0,0175% de hidroperóxido de butilo terciario durante 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 soluciones de iniciadores, la polimerización se deja continuar durante otras dos horas. Después de este tiempo, la temperatura se eleva hasta 25°C y el sistema se agita durante 30 minutos. El látex resultante se filtra a través de un tamiz para proporcionar un producto lechoso blanco de baja viscosidad.

Puede ser separada una muestra de polímero del látex precipitando una parte del látex en una mezcla de acetona-agua. La muestra de polímero se lava con agua desionizada y se seca bajo vacío a temperatura ambiente. Seguidamente se agitan durante 5 horas a 85°C 0,6 g del polímero seco, 4,0 g de NaOH (solución acuosa al 50%) y 195,4 g de agua desionizada. 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 en emulsión acuosa continua de 2 por ciento en moles de éster fenílico de ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico (A-4-MASAPE)/1 por ciento en moles de ácido acrílico/97 por ciento en moles de acrilato de metilo

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

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

Seguidamente se bombean 7,64 g de solución acuosa al 0,0175% de heptahidrato de sulfato ferroso y 7,64 g de solución acuosa al 0,0175% de hidróxido de butilo terciario a una velocidad tal que se mantenga una temperatura de aproximadamente 10-14°C durante una hora. Después de que se completa la adición de las soluciones de los iniciadores, se deja que continúe la polimerización durante dos horas adicionales. Después de este período de 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 suministrar un producto blanco lechoso de baja viscosidad.

El polímero en emulsión se hidroliza en solución cáustica al 1% a una concentración de la emulsión de 1% para determinar el monómero residual mediante cromatografía líquida (ácido acrílico) y la viscosidad específica reducida.

Los polímeros en emulsión representativos de peso molecular elevado recogidos en la Tabla 2 se preparan según el método 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 polímeros en emulsión de aceite en agua de peso molecular elevado que contienen grupos colgantes de ácido salicílico			
Polímero	MA/AA/A (% moles)	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

ES 2 305 726 T3

Ejemplo 11

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

5 En un reactor equipado con un embudo de adición equipado con un tubo de secado, agitador mecánico y un condensador se colocan sal de sodio de ácido 4-amino-salicílico (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 añadiendo hidróxido de sodio acuoso. Se añade gota a gota una mezcla de cloroformo (200 ml) y cloruro de acrililoilo (Aldrich, 9 g, 1 eq) a través del embudo de adición durante un período de 15 minutos mientras se agita vigorosamente la mezcla de amino-salicilato de sodio/agua. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene a 10°C usando un baño con hielo. Después de dos horas, se separa la capa de cloroformo. Unos estudios de RMN indican que la fase acuosa contiene ácido N-acrililoil-4-amino-salicílico como componente principal.

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

Ejemplo 12

20 *Preparación de emulsión inversa de copolímero de acrilato de sodio/N-acrilamido-4-aminosalicilato de sodio (93/7% en moles)*

25 Una mezcla de ácido acrílico (80,9 g) y agua desionizada (114 g) en una probeta de 500 ml equipada con un agitador magnético se enfría a 7-10°C y se añade gota a gota una solución al 50% de hidróxido de sodio en agua (92 g) durante 30 minutos mientras se mantiene la temperatura de la mezcla de reacción por debajo de 15°C. Después de la adición de hidróxido de sodio, se añade ácido N-acrililoil-4-amino-salicílico (19 g, preparado como se describe en el ejemplo 11) y la mezcla se agita para formar una solución homogénea.

30 En un reactor de polimerización equipado con entrada de nitrógeno, agitador mecánico y 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 de la probeta de la etapa anterior se añade a esta mezcla. La probeta se lava seguidamente con agua desionizada (50 ml) y los líquidos de lavado se añaden al reactor. La mezcla de reacción se agita a 1000 rpm y se calienta a 38°C. Después de agitar durante 30 minutos a 38°C, la temperatura de reacción se aumenta hasta 45°C. Se añade una mezcla de Vazo® 64 (0,2 g) y Vazo® 52 (0,05 g) y se comienza la purga de nitrógeno. La mezcla de reacción se mantiene a 45°C durante 7 horas y seguidamente a 60°C durante una hora. Seguidamente el reactor se enfría y el producto se transfiere a un recipiente. El producto tiene una RSV de 17,2 dl/g (solución de 400 ppm en NaNO₃ 2 N).

Ejemplo 13

40 *Preparación de un copolímero en emulsión inversa de 6 por ciento en moles de ácido 4-metacrilamidosalicílico (4-MASA)/6 por ciento en moles de sal de sodio de ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS)/88 por ciento en moles de acrilato de sodio mediante polimerización discontinua*

45 En un matraz de reacción de 1500 ml equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo, embudo de adición, tubo de entrada de gas y un termómetro se introducen 250,0 g de agua desionizada, 204,5 g de ácido acrílico y 76,6 g de AMPS (solución acuosa al 58%). La solución se neutraliza con hidróxido de sodio (solución acuosa al 50%) hasta un pH de 7,0 y se añaden 51,6 g de 4-MASA (83,1%) a la mezcla de reacción. Seguidamente se continúa la neutralización hasta que la solución tiene un pH de 8,5. La temperatura se mantiene por debajo de aproximadamente 25°C usando un baño con hielo durante el transcurso de la neutralización. A la solución neutralizada resultante se añaden 0,12 g de sal de sodio de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, Aldrich).

55 Se prepara una fase aceitosa calentando una mezcla de 235,0 g de disolvente parafínico (Escaid® 110, Exxon, Houston, TX), 20,0 g de un monooleato de sorbitán (Span® 80, ICI Americas, Wilmington DE) y 11,7 g de monoestearato de polioxietileno-sorbitán (Tween® 61, ICI) hasta que los tensioactivos se disuelven (45-47°C). La fase aceitosa se transfiere al reactor anteriormente descrito y se calienta a 45°C.

60 Con agitación a 1000 rpm, se añade la fase de monómero acuoso durante dos minutos. La emulsión de agua en aceite resultante se agita durante treinta minutos. Después de este período de tiempo, se añaden 0,68 g de Vazo® 64 y 0,03 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 5 horas y seguidamente a 58°C durante una hora. El producto de la emulsión acabado se enfría a 25°C. El polímero tiene una viscosidad específica reducida de 22,9 dl/g (medida como una solución de 400 ppm en solución 2 N de nitrato de sodio a 30°C).

65

ES 2 305 726 T3

Ejemplo 14

Preparación de un copolímero en emulsión inversa de 6 por ciento en mmoles de ácido 4-metacrilamidosalicílico (4-MASA)/88 por ciento en moles de acrilato de sodio mediante polimerización discontinua

En un matraz de reacción de 1500 ml equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo, embudo de goteo, tubo de entrada de gas y un termómetro se introducen 283,2 g de agua desionizada, 32,8 g de acrilamida (solución acuosa al 47,6%) y 232 g de ácido acrílico. La solución se neutraliza con hidróxido de sodio (solución acuosa al 50%) a un pH de 7,0 y se añaden 57,0 g de 4-MASA (85,2%) a la mezcla de reacción. Seguidamente se continúa la neutralización hasta que la solución tiene un pH de 8,5. La temperatura se mantiene por debajo de aproximadamente 25°C usando un baño con hielo durante el transcurso de la neutralización. A la solución neutralizada resultante se añaden 0,12 g de sal de tetrasodio de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, Aldrich).

Se prepara una fase aceitosa calentando una mezcla de 237,9 g de disolvente parafínico (Escaid® 110, Exxon, Houston, TX), 19,3 g de monooleato de sorbitán (Span® 80, ICI Americas, Wilmington, DE) y 11,3 g de monoestearato de polioxietileno-sorbitán (Tween® 61, ICI) hasta que se disuelven los tensioactivos (45-47°C). La fase aceitosa se transfiere al reactor anteriormente descrito y se calienta a 45°C.

Con agitación a 1000 rpm, se añade la fase acuosa de monómero durante dos minutos. La emulsión de agua en aceite resultante se agita durante treinta minutos. Después de este período de tiempo, se añaden 0,49 g de Vazo® 64 y 0,071 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 5 horas y seguidamente a 58°C durante una hora. El producto en emulsión acabado se enfría a 25°C. El polímero tiene una viscosidad específica reducida de 23,1 dl/g (medida como una solución de 400 ppm en solución 2 N de nitrato de sodio a 30°C) y una viscosidad Brookfield de 900 cps (husillo n° 3 a 12 rpm).

Se recogen en la tabla 3 polímeros en emulsión inversa de peso molecular elevado representativos preparados según el método de los ejemplos 13 y 14. En la tabla 3, Na o (NH₄) AA = acrilato de sodio o amonio, 4-MASA = sal de sodio de ácido 4-metacrilamidosalicílico, NaAMPS = sal de sodio de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato y AcAm = acrilamida.

TABLA 3

Caracterización de polímeros en emulsión de agua en aceite de peso molecular elevado que contienen grupos colgantes de ácido salicílico			
Polímero	Na o (NH ₄) AA/4-MASA/X (% moles)	X	RSV (dl/g)
19	88/6/6	NaAMPS	23,0
20	79/6/15	NaAMPS	25,1
21	64/6/30	NaAMPS	30,9
22	81,5/3,5/15	NaAMPS	31,0
23	88/6/6	AcAm	22,5
24	79/6/15	AcAm	25,0
25	64/6/30	AcAm	27,0
26	90,5/3,5/6	AcAm	25,6
27	92,5/1,5/6	AcAm	31,5

Ejemplo 15

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

Se describen en la presente memoria descriptiva ensayos de actividad usando el poli(acrilato de sodio/ácido 4-metacrilamidosalicílico de sodio) que resulta de la hidrólisis de los polímeros anteriormente preparados y mostrados en la Tabla 2. La hidrólisis se efectúa usando un 1% de la emulsión en NaOH al 1% a 85°C durante 20 minutos.

ES 2 305 726 T3

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

TABLA 4

10

Hidrólisis de Polímero 2 en 10 g/l de solución 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

15

20

25

30

Ejemplo 16

Rendimiento de sedimentación y claridad de floculantes representativos que contienen ácido salicílico frente a tratamientos convencionales de polímeros

35

El rendimiento de sedimentación y claridad de polímeros representativos que contienen ácido salicílico se compara con tratamientos convencionales de polímeros. Los resultados se resumen en las Tablas 5-24. Los datos resumidos en las Tablas 5-24 se obtienen como se describe a continuación.

40

45

Se utiliza el siguiente procedimiento general de ensayo para obtener información de la velocidad de sedimentación. Una muestra bien mezclada de suspensión de alimentación al decantador (lodo rojo obtenido a partir de una instalación de tratamiento de minerales) se divide en partes entre dieciocho a veinte cilindros graduados Nalgene® de 1000 ml relleno hasta la graduación de 500 ml. Seguidamente se añaden los 500 ml restantes a los cilindros en el orden opuesto. Estos cilindros se colocan inmediatamente en un baño de agua caliente de vidrio o de plástico con lados claros mantenido a 98-100°C. Un método alternativo incluye realizar los ensayos en un a escala más pequeña usando cilindros de 0,1 ó 0,25 l.

50

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

55

Mientras permanece en el baño de agua, el cilindro es inmediatamente mezclado mediante dos émbolos. El émbolo es una varilla metálica de 0,317 cm con un tapón de caucho nº 10 unido al extremo inferior. El émbolo se deja caer libremente sobre el recorrido descendente y es elevado a la misma velocidad en el recorrido descendente. Para ensayar un polímero, es polímero es añadido al cilindro graduado de 1000 ml y es mezclado con un número constante de émbolos (normalmente cuatro a seis).

60

Para determinar la velocidad de sedimentación, se registra el tiempo para que la superficie interfacial de sólido/líquido se desplace entre las marcas de 900 y 700 ml en el cilindro. Después de medir la distancia entre las dos marcas, puede ser calculada la velocidad de sedimentación en unidades de m/h.

65

Basada en esta medición, puede ser calculada una relación de desplazamiento (RR) representando un gráfico con la velocidad de sedimentación en el eje Y y la dosis en el eje X para cada producto ensayada. La dosificación requerida para producir la velocidad de sedimentación deseada de la instalación se determina a partir del gráfico anterior. La relación de sustitución es la dosis de polímero nuevo dividida por la dosis de tratamiento convencional necesario para obtener la velocidad de sedimentación de la instalación. Si el valor de RR está por debajo de uno, el polímero experimental es superior, si es uno, es equivalente y si está por debajo de uno es más escaso en actividad con relación al polímero del tratamiento convencional.

ES 2 305 726 T3

Para todo el ensayo de sedimentación, el Polímero A de tratamiento convencional (CTP A, un copolímero de acrilato de metilo/ácido acrílico, disponible en la empresa Nalco Chemical Company, Naperville, IL) es hidrolizado como emulsión al 1% en una solución de 10 g/l de NaOH a 80-85°C durante un período de tiempo óptimo (normalmente 20-30 minutos) y seguidamente es diluido en agua desionizada a 0,1-0,2 por ciento en peso (basado en la emulsión).
5 Los polímeros en emulsión representativos 1-4 son hidrolizados a 80-85°C en una solución de 10 g/l de NaOH a 1,0-1,5% durante 30 minutos, seguidamente son nuevamente diluidos con agua desionizada hasta 0,2 por ciento en peso (basado en la emulsión). El Polímero B de tratamiento convencional (CTP B, poli(acrilato de amonio), disponible en la empresa Nalco Chemical Company, Naperville, IL) es invertido como una emulsión al 1% en una solución de 10 g/l de NaOH, seguidamente es diluido con agua desionizada hasta 0,05-0,1 por ciento en peso (basado en la emulsión).
10 Los polímeros en emulsión inversa representativos 5-18 son invertidos como una emulsión al 1,0 2,0% por ciento en peso en una solución de 10 g/l de NaOH, seguidamente son diluidos con agua desionizada hasta 0,1-0,2 por ciento en peso (basado en la emulsión).

La claridad del sobredesbordamiento se determina en una muestra del líquido tomado de la parte superior del cilindro graduado de 1000 ml después de un tiempo específico tras la sedimentación (por ejemplo, normalmente 10 minutos o 30 minutos). Los sólidos del sobredesbordamiento pueden ser determinados por gravimetría filtrando un volumen específico de líquido, lavando los sólidos con agua caliente y secando los sólidos en una estufa a 100°C durante 2-4 horas. Alternativamente, la turbidez del líquido de sobredesbordamiento se considera que es una medida indirecta de los sólidos de sobredesbordamiento. La turbidez como NTU) se determina usando un turbidómetro Hach
20 Co. Si la turbidez de la muestra de sobredesbordamiento está por encima del intervalo del metro, entonces todas las muestras pueden ser diluidas hasta un volumen específico usando una solución de NaOH al 30% en peso caliente (por ejemplo, 5 ml de sobredesbordamiento combinados con 10 ml de solución de NaOH al 30% en peso).

Se evalúa una relación de claridad como una medida del rendimiento del nuevo polímero comparado con polímeros convencionales. Esto se determina como la relación de la turbidez de sobredesbordamiento (o sólidos residuales) usando el nuevo polímero dividido por la turbidez (o sólidos residuales) del sobredesbordamiento para el floculante convencional a la misma velocidad de sedimentación específica (es decir, la velocidad de sedimentación de la instalación).

Se realizan ensayos de sedimentación de laboratorio a 95-100°C sobre una diversidad de suspensiones de lodos rojos usando el método estándar anteriormente descrito. Se retira una parte alícuota (100 ml) a través de una jeringuilla desde la parte superior del cilindro después de un período de tiempo específico tras la sedimentación (normalmente 10 minutos o 30 minutos). Se mide en segundos la velocidad de filtración de esta parte alícuota a través de un papel de filtro previamente pesado. Se usa una bomba a vacío con un calibrador de control para mantener un vacío constante durante todos los ensayos. Se pone en marcha el cronómetro inmediatamente tras verter el líquido sobre el papel de filtro y seguidamente se detiene a la primera señal de superficies secas en el filtro. La claridad del sobredesbordamiento de la parte alícuota se determina también por gravimetría (mg/l) después de lavar y secar el papel de filtro. Para valorar 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.
40

Los tiempos de filtración pueden ser eficazmente comparados para polímeros diferentes que produzcan aproximadamente la misma velocidad de sedimentación. Un valor del tiempo de filtración más corto significa que el floculante está ayudando a la filtración de forma más eficaz. El floculante residual (floculantes de lodos rojos tanto sintéticos como naturales) en el líquido sobrenadante se ha mostrado que reducen grandemente la velocidad de filtración en la fase de clarificación secundaria.
45

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

Se realizan ensayos sobre una diversidad de suspensiones de lodos rojos usando diferentes menas de bauxita jamaicana. Los resultados de los ensayos que anteceden para polímeros representativos de esta invención se muestran en las Tablas 5-24 siguientes.

En las Tablas 5-24, las suspensiones A-K de lodos son suspensiones de lodos rojos preparadas a partir de la digestión a bajas temperaturas de una bauxita jamaicana que tiene el siguiente contenido total de sosa y sólidos.
55

Suspensión de lodos A: sosa total = 245 g/l como Na_2CO_3 y 45,7 g/l de sólidos;

Suspensión de lodos B: sosa total = 270 g/l como Na_2CO_3 y 56,8 g/l de sólidos;

60 Suspensión de lodos C: sosa total = 235 g/l como Na_2CO_3 y 52,4 g/l de sólidos;

Suspensión de lodos D: sosa total = 305 g/l como Na_2CO_3 y 32,9 g/l de sólidos;

65 Suspensión de lodos E: sosa total = 248 g/l como Na_2CO_3 y 28,5 g/l de sólidos;

Suspensión de lodos F: sosa total = 300 g/l como Na_2CO_3 y 39,5 g/l de sólidos;

ES 2 305 726 T3

Suspensión de lodos G: sosa total = 304 g/l como Na₂CO₃ y 33,6 g/l de sólidos;

Suspensión de lodos H: sosa total = 240 ± 10 g/l como Na₂CO₃ y 40,7 g/l de sólidos;

5 Suspensión de lodos J: sosa total = 240 ± 10 g/l como Na₂CO₃ y 51,6 g/l de sólidos;

Suspensión de lodos K: sosa total = 240 ± 10 g/l como Na₂CO₃ y 42,8 g/l de sólidos;

10 La suspensión de lodos L es una suspensión de lodos rojos Bayer típica recogida en una refinería con sosa: 232 g/l como Na₂CO₃ y 77,8 g/l de sólidos.

TABLA 5

Rendimiento de sedimentación y claridad de flocculantes que contienen ácido salicílico frente a Polímero A de tratamiento convencional (CTP A)						
Suspensión de lodos	Polímero	Dosis de polímero (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h)	Claridad a 10 min (NTU)	Claridad a 10 min (mg/l)	Tiempo de filtración (véase)
A	1	3,5	1,34	187	46	7,1
		5,7	5,94	123	72	20,3
A	CTP A	2,4	1,98	258	145	11,75
		3,8	6,06	292	162	40,0
B	1	4,4	1,10	120	60	6,5
		5,5	3,29	143	82	13,0
		7,2	7,37	144	75	38,1
B	2	4,4	1,25	139	69	15,0
		7,2	2,71	122	75	23,0
		9,9	4,78	158	91	51,5
B	CTP A	3,1	1,19	229	110	6,0
		4,1	6,85	400	176	42,8
		5,0	12,49	302	139	40,2
C	3	38	0,61	116		
		48	0,67	145		
C	4	24	1,34	204		
		3,0	4,63	207		
		3,6	6,61	245		
		4,8	8,16	232		
C	CTP A	2,6	5,09	318		
		3,2	10,97	263		
		3,8	10,05	285		
		5,1	9,60	336		

ES 2 305 726 T3

Como se muestra en la Tabla 5, los polímeros en emulsión representativos que contienen ácido salicílico proporcionan velocidades de sedimentación comparables a los de tratamiento convencional, como se pone de manifiesto mediante una velocidad de sustitución de aproximadamente 1,6 a 2,4 (basada en componentes activos polímeros).

5 El rendimiento relativo de los polímeros que contienen ácido salicílico comparado con un CTP A se proporciona en la Tabla 6.

10 TABLA 6

Rendimiento de sedimentación, medio, claridad y filtración				
Polímero	Relación de sustitución de polímero (activos)	Relación de claridad (en NTU)	Relación de claridad (en mg/l 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	-	-

30 Como se muestra en la Tabla 6, los polímeros de esta invención suministran una mejora de 25-55% en la claridad de sobredesbordamiento como se pone de manifiesto por relaciones de claridad de aproximadamente 0,75 a 0,45, respectivamente. Los polímeros mejoran también la capacidad de filtración del líquido de sobredesbordamiento en aproximadamente 10 a 35%.

35 TABLA 7

Rendimiento de sedimentación y claridad de floculantes representativos que contienen ácido salicílico frente a polímero B de tratamiento convencional para suspensión de lodos D			
Polímero	Dosis de polímero (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h)	Claridad a 10 min. (NTU)
14	3,7	2,44	178
	5,6	2,74	185
	7,4	6,40	280
	9,3	11,88	194
15	3,8	0,91	176

ES 2 305 726 T3

Rendimiento de sedimentación y claridad de flocculantes representativos que contienen ácido salicílico frente a polímero B de tratamiento convencional para suspensión de lodos D			
Polímero	Dosis de polímero (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h)	Claridad a 10 min. (NTU)
	5,7	3,04	211
	7,6	7,92	210
8	3,7	2,13	229
	5,5	4,87	263
	7,4	13,41	243
9	3,8	2,13	180
	5,7	2,43	198
	7,6	6,70	231
	9,6	7,92	217
CTP B	1,9	1,52	367
	2,6	4,87	397
	2,9	6,70	465
	3,2	9,75	433
	3,2	11,58	480

TABLA 8

Rendimiento de sedimentación y claridad de flocculantes representativos que contienen ácido salicílico frente a Polímero B de tratamiento convencional para suspensión de lodos E					
Polímero	Dosis de polímero (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h)	Claridad a 10 min. (NTU)	Claridad media (NTU)	Relación de claridad
17	1,5	3,65	464		
	2,9	9,75	305		
	5,8	23,16	235	335	0,55
12	1,2	2,74	616		
	1,6	4,87	461		
	2,0	7,92	371		
	4,1	19,20	246	424	0,68
CTP B	0,8	2,98	918		
	1,0	4,29	725		
	1,3	8,23	500		
	2,5	25,59	346	622	1,0*
*por definición					

ES 2 305 726 T3

TABLA 9

Rendimiento de sedimentación y claridad de floculantes representativos que contienen ácido salicílico frente a Polímero B de tratamiento convencional para suspensión de lodos E					
Polímero	Dosis de polímero (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h)	Claridad a 10 min. (NTU)	Claridad media a 10 min. (mg/l)	Tiempo de filtración (s)
15	7,9	2,34	136	39	33
	11,9	4,26	155	50	56
	13,9	4,87	139	46	59
8	5	1,49	151	43	18,5
	6,7	4,20	180	76	43
	10	6,46	177	61	54
CTP B	1,6	1,25	327	145	50,5
	2,4	3,65	287		
	3,2	8,68	299	105	43
	4,8	16,5	260	93	47

TABLA 10

Rendimiento de sedimentación y claridad de floculantes que contienen ácido salicílico frente a Polímero B de tratamiento convencional para suspensión de lodos G						
Polímero	p. NaAA/4-MASA % moles	Dosis de polímero (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h)	Claridad a 10 min. (NTU)	Claridad media (NTU)	Relación de claridad
6	98,5/1,5	4,8	2,13	304		
		6,4	4,57	313		
		9,6	5,79	382		
		12,8	9,75	360	340	0,71
8	96,5/3,5	6	3,35	285		
		8	5,18	285		
		10	6,70	352		
		12	6,40	302	306	0,64
14	93,8/6,2	6	1,82	188		
		8	4,57	222		

ES 2 305 726 T3

Rendimiento de sedimentación y claridad de floculantes que contienen ácido salicílico frente a Polímero B de tratamiento convencional para suspensión de lodos G

Polímero	p. NaAA/4- MASA % moles	Dosis de polímero (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h)	Claridad a 10 min. (NTU)	Claridad media (NTU)	Relación de clari- dad
		10	6,40	228		
		12	6,70	223	215	0,45
CTP B		1,6	0,91	473		
		2,4	3,96	426		
		3,2	5,79	475		
		4,8	10,66	535	477	1,0

El rendimiento relativo de los polímeros en emulsión inversa en comparación con el Polímero B de tratamiento convencional se resume en la Tabla 11.

TABLA 11

Rendimiento de sedimentación media, claridad y filtración de floculantes representativos que contienen ácido salicílico frente a Polímero B de tratamiento convencional. Se recogen resultados de ensayos múltiples

Polímero	RR (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 7-11, los polímeros representativos que contienen ácido salicílico proporcionan buenos resultados de sedimentación con relación a un tratamiento convencional, como se pone de manifiesto mediante las relaciones de sustitución (basada en componentes activos de polímeros) generalmente de aproximadamente 1,6 a 5. En algunos casos, la relación de sustitución es mayor que 4, por ejemplo, de aproximadamente 5 a 9. Esto puede ser explicado en parte por la RSV significativamente inferior para el polímero nuevo con relación al polímero del tratamiento convencional. En general, las relaciones de sustitución para los polímeros en emulsión inversa de esta invención son mayores que los de los polímeros en emulsión de esta invención, porque como media tienen una RSV menor para los polímeros.

Los nuevos polímeros en emulsión inversa suministran mejoras significativas de aproximadamente 10 a 75% en la claridad de sobredesbordamiento con relación a los tratamientos convencionales según se pone de manifiesto por

ES 2 305 726 T3

relaciones de claridad de aproximadamente 0,75 a 0,25, respectivamente. La mejora en la claridad de sobredesbordamiento está afectada por la relación en moles de grupos de ácido salicílico presentes en el polímero, por ejemplo, en comparación con los resultados de la Tabla 9 anterior. El aumento de la cantidad de grupos de ácido salicílico en el copolímero aumentó el rendimiento de claridad del polímero resultante en relación al homopolímero de poli(ácido acrílico).

Los polímeros mejoran también la capacidad de filtración del líquido de sobredesbordamiento en aproximadamente 10 a 35%. Los datos de la capacidad de filtración para un polímero representativo se muestran en la Tabla 12.

TABLA 12

Datos de capacidad de filtración para un floculante de polímero que contiene ácido salicílico frente a Polímero B de tratamiento convencional						
Polímero	Dosis de polímero (ppm)	Pistones	Velocidad de sedimentación (m/h)	Claridad a 10 min. (NTU)	Sólidos en suspensión (mg/l)	Tiempo de filtración (véase)
CTP B	3,34	5	3,05	408	147	118
	3,34	25	3,26	413	182	57,5
	5,01	15	7,19	496	170	94,5
	6,68	25	15,30	366	142	142
14	10,66	5	1,52	205	66	52
	10,66	25	7,62	106	87	25,1
	15,99	15	4,57	146	39	45,5
	21,32	25	7,62	141	35	87

Un análisis estadístico de los datos anteriores muestra (a un nivel de confianza del 95%): una disminución de 38% en la turbidez del sobredesbordamiento; una disminución de 42% en los sólidos del sobredesbordamiento y un tiempo de filtración un 5% más corto para el polímero 14 frente a CTP B.

El rendimiento de sedimentación y claridad de los polímeros representativos que contienen ácido salicílico en combinación con los polímeros de tratamiento convencional se muestra en las Tablas 13-15.

TABLA 13

Tratamiento de combinación de floculantes de polímeros representativos que contienen ácido salicílico frente a Polímero B de tratamiento convencional						
Polímero/ Polímero (Aplicación)	Dosis de polímero (ppm/ppm)	Dosis total (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h)	Claridad a 10 min. (NTU)	Claridad media (NTU)	Relación de claridad
18 seguido de CTP B	1,5/1,6	3,1	1,22	221		
	3,0/3,2	6,2	10,05	200		
	4,5/1,9	6,4	10,05	161	194	0,6
18 con CTP B	1,6/1,6	3,2	3,65	237		
	3,1/3,2	6,3	23,47	249	243	0,8
16 seguido	2,9/1,3	4,2	4,26	191		

ES 2 305 726 T3

Tratamiento de combinación de floculantes de polímeros representativos que contienen ácido salicílico frente a Polímero B de tratamiento convencional						
Polímero/ Polímero (Aplicación)	Dosis de polímero (ppm/ppm)	Dosis total (ppm)	Velocidad de sedi- mentación (m/h)	Claridad a 10 min. (NTU)	Claridad media (NTU)	Relación de claridad
de CPT B						
	5,4/2,4	7,8	17,37	165		
	10,8/1,3	12,1	7,01	152	169	0,5
16 con CTP B	2,9/1,3	4,2	3,65	220		
	5,0/2,2	7,3	9,14	206		
	5,4/2,4	7,8	14,93	208	211	0,7
CTP B segui- do de CTP B	1,0/1,0	2,0	3,26	330		
	1,1/1,1	2,2	6,31	390		
	1,6/1,6	3,2	8,41	295		
	2,4/2,4	4,8	22,64	265	320	1,0*
*por definición						

TABLA 14

Tratamiento de combinación de floculantes representativos de poli/acrilato de sodio/ácido 4-metacrilamidosalicílico de sodio) frente a Polímero B de tratamiento convencional					
Polímero	Dosis de activos (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h)	Claridad de sobre- desbordamiento (NTU)	Sólidos en suspensión (mg/l)	Tiempo de filtración (s)
CTP B solo	1,31	8,68	4732	1610	124
	1,97	22,92	2964	980	95
	1,64	13,41	4924	1703	120
	1,64	18,10	3751	1138	92
14 solo	3,3	13,32	1212	483	58
	4,4	18,01	1107	508	83
	2,2	8,99	1959	765	49
	5,5	16,46	1065	438	94
	3,3	11,46	1491	643	75
	3,3	10,94	930	563	46
17 solo	1,9	9,51	2355	815	35
	2,7	13,65	1575	545	41
	3,8	16,79	1329	613	49

ES 2 305 726 T3

Tratamiento de combinación de floculantes representativos de poli/acrilato de sodio/ácido 4-metacrilamidosalicílico de sodio) frente a Polímero B de tratamiento convencional					
Polímero	Dosis de activos (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h)	Claridad de sobredesbordamiento (NTU)	Sólidos en suspensión (mg/l)	Tiempo de filtración (s)
17 con CTP B	2,9	18,65	2031	735	62
	2,3	19,38	2673	868	72
	1,7	11,52	3241	1075	83
17 seguido de CTP B	2,8	18,65	1968	765	64
	4,1	16,00	1413	528	51
	4,9	14,38	1131	420	44
CTP B seguido de 17	2,6	11,46	2541	715	67
	3,3	28,31	2295	813	105
	4,9	12,74	1446	483	59

Como se muestra en las Tablas 13 y 14, cuando un polímero que contiene ácido salicílico con una RSV de 14-21 dl/g es aplicado en primer lugar a la suspensión de lodos seguido de la adición de una pequeña cantidad de un polímero de poli(acrilato de metilo/ácido acrílico) o poli(acrilato de amonio) usando una RSV de > 31-49 dl/g, las claridades del sobredesbordamiento pueden ser mejoradas en 40 a 70% sobre el tratamiento convencional solo. Además de ello, la adición de polímero de bajo peso molecular antes del polímero de peso molecular elevado es más eficaz para reducir la cantidad de sólidos residuales del sobredesbordamiento durante la clarificación de los sólidos de alimentación que múltiples adiciones de una mezcla previamente combinada de los dos polímeros.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 305 726 T3

TABLA 15

Rendimiento de sedimentación media, claridad y velocidad de filtración de polímeros representativos que contienen ácido salicílico frente a Polímero A de tratamiento convencional						
Polímero	Relación de sustitución	Claridad media (NTU)	Relación de claridad (en NTU)	Sólidos en suspensión (mg/l)	Relación de claridad (en mg/sólidos)	Tiempo medio de filtración (s)
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 seguido de CTP B		1504	0,37	570	0,42	53
CTP B seguido de 17		2085	0,51	670	0,49	77

Como se muestra en la Tabla 15, la claridad mejorada se obtiene también usando combinaciones de los polímeros de peso molecular bajo y elevado que contienen grupos colgantes de ácido salicílico. Los ensayos con la adición de solamente los polímeros de bajo peso molecular de esta invención (es decir, RSV < 20 dl/g) no proporcionan velocidades adecuadas de sedimentación de lodos en el intervalo deseado de 3,04-15,24 m/h.

La Tabla 14 muestra adicionalmente que tras una comparación con el Polímero B de tratamiento convencional, los polímeros que contienen ácido salicílico mejoran como media las velocidades de filtración. Una mejor claridad, inferior NTU o menores sólidos en suspensión son preferidos ya que el líquido resultante permitirá eficazmente que una refinera filtre una mayor cantidad de líquido antes de regenerar el adyuvante de filtración.

Como una indicación, en ausencia de cualquier tratamiento de polímeros, las velocidades de sedimentación de lodos serían menores que 0,30 m/h y la claridad sería >4000 NTU por referencia a las Tablas 3 a 13.

Los polímeros, solos y en combinación con almidón y/o dextrano, clarifican eficazmente la alimentación de espesante de lodos rojos del procedimiento Bayer. Los datos se muestran en la Tala 16. Los datos muestran una considerable reducción en los sólidos residuales de sobredesbordamiento y una velocidad de filtración mejorada con relación a un tratamiento convencional de polímeros.

ES 2 305 726 T3

TABLA 16

Rendimiento de sedimentación y claridad de polímeros representativos que contienen ácido salicílico frente a Polímero B de tratamiento convencional en alimentación de espesante de lodos rojos del procedimiento Bayer						
Polímero	Dosis	Velocidad de sedimentación	Sólidos residuales de sobredesbordamiento		Velocidad de filtración	
			g/l	% Mejora	l/min	% 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 que contienen ácido salicílico son eficaces también para separar sólidos de alúmina (hidrato brillante) de los líquidos del procedimiento Bayer. Los datos para un polímero de poli(acrilato de sodio/ácido 4-metacrilamidosalicílico de sodio) representativo de esta invención se muestran en las Tablas 17 y 18. En las Tablas 17 y 18, CTP C es dextrano.

TABLA 17

Rendimiento de sedimentación y claridad de polímeros representativos que contienen ácido salicílico frente a Polímero C de tratamiento convencional en líquidos de procedimiento Bayer que contienen sólidos de alúmina precipitados			
Polímero	Dosis, g/ton	Velocidad de sedimentación, m/h	Sólidos de sobredesbordamiento, 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

Como se muestra en la Tabla 17, los polímeros que contienen ácido salicílico proporcionan aproximadamente 40-55 por ciento menos de sólidos de sobredesbordamiento en el líquido en comparación con el programa de tratamiento convencional.

ES 2 305 726 T3

TABLA 18

Rendimiento de sedimentación y claridad de polímeros representativos que contienen ácido salicílico frente a Polímero C de tratamiento convencional en espesantes de hidratos secundarios de Procedimiento Bayer

Polímero	Dosis, g/ton	Velocidad de sedimentación, m/h	Sólidos de sobredesbordamiento, g/l	Densidad de subdesbordamiento, 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 18, los polímeros que contienen ácido salicílico de esta invención proporcionan claridades de sobredesbordamiento similares al programa de tratamiento convencional y densidades de subdesbordamiento significativamente mejoradas.

TABLA 19

Rendimiento de sedimentación y claridad de terpolímeros flocculantes representativos que contienen ácido salicílico frente a Polímero B de tratamiento convencional (CTPB) para suspensión H de lodos

Polímero	Dosis de polímero (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h)	Claridad a 10 min. (NTU)	Claridad media (NTU)	Relación de claridad
19	20,4	6,09	81	91	0,45
	24,5	10,66	86		
	32,6	23,46	104		
20	17,0	4,26	102	99	0,48
	21,3	7,31	102		
	34,1	16,46	91		
CTPB	3,2	3,35	225	204	
	4,2	6,70	210		
	6,4	21,94	176		

ES 2 305 726 T3

TABLA 20

Rendimiento de sedimentación y claridad de terpolímeros flocculantes representativos que contienen ácido salicílico frente a Polímero B de tratamiento convencional (CTPB) para suspensión J de lodos

Polímero	Dosis de polímero (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h)	Claridad a 1,0 min (NTU)	Claridad media (NTU)	Relación de claridad
21	43,2	0,61	88	104	0,57
	86,4	0,61	103		
	129,6	1,82	121		
CTPB	6,3	2,74	178	184	1,0
	8,4	7,56	214		
	9,5	7,28	190		
	11,6	21,45	154		

TABLA 21

Rendimiento de sedimentación y claridad de terpolímeros flocculantes representativos que contienen ácido salicílico frente a Polímero B de tratamiento convencional (CTPB) para suspensión K de lodos

Polímero	Dosis de polímero (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h)	Claridad a 1,0 min (NTU)	Claridad media (NTU)	Relación de claridad
22	17,1	3,35	261	249	0,99
	21,4	6,09	233		
	25,7	8,53	274		
	30,0	8,23	226		
CTPB	5,3	3,81	281	250	1
	6,4	5,03	246		
	7,4	12,19	243		
	8,5	17,19	230		

TABLA 22

Rendimiento de sedimentación media y claridad de terpolímeros flocculantes representativos que contienen ácido salicílico con NaAMPS frente a Polímero B de tratamiento convencional

Polímero	RR (activos)	Relación de claridad
19	4	0,45
20	5,1	0,48
21	16	0,57
22	4	1

ES 2 305 726 T3

Como se muestra en las Tablas 11-22, los terpolímeros representativos que contienen ácido salicílico demuestran buenos resultados de velocidad de sedimentación con relación a un tratamiento convencional a niveles de NaAMPS menores o iguales a 15%. A niveles de NaAMPS por encima de 15%, las velocidades de sedimentación disminuyen considerablemente, sin embargo, las relaciones de claridad exhiben un aumento del 40%. Los nuevos polímeros suministran un aumento ligeramente mejor que 50% en las claridades de las soluciones, según se pone de manifiesto mediante las relaciones de claridad. Nuevamente, el rendimiento de claridad está influenciado por la cantidad de ácido salicílico incorporado en el polímero. Por ejemplo, compárense los resultados de polímero 21 y polímero 22.

TABLA 23

Rendimiento de sedimentación y claridad de terpolímeros floculantes representativos que contienen ácido salicílico frente a Polímero B de tratamiento convencional (CTPB) para suspensión L de lodos					
Polímero	Dosis de polímero (ppm)	Velocidad de sedimentación (m/h)	Claridad a 1,0 min (NTU)	Claridad media (NTU)	Relación de claridad
23	142	6,31	199	200,5	0,38
	166	9,69	202		
24	124	2,53	193	211,5	0,40
	173	7,86	230		
25	121	4,05	212	218,3	0,41
	145	6,31	219		
	169	12,61	224		
26	117	2,92	225	238,0	0,45
	140	5,85	251		
27	96	2,28	389	505,5	0,96
	145	4,20			
	193	5,24	622		
CTPB	45	2,83	475	525,7	1,0
	60	6,61	530		
	76	8,47	572		

TABLA 24

Rendimiento de sedimentación media y claridad de terpolímeros floculantes representativos que contienen ácido salicílico con AcAm frente a Polímero B de tratamiento convencional		
Polímero	RR (activos)	Relación de claridad
23	2,9	0,38
24	3,2	0,40
25	2,8	0,41
26	2,5	0,45
27	4,8	0,96

Como se muestra en las Tablas 23 y 24, los polímeros representativos que contienen ácido salicílico que incorporan acrilamida proporcionaron mejores resultados de velocidades de sedimentación con relación al tratamiento convencional, como se pone de manifiesto por relaciones de sustitución (basadas en componentes activos de polímero) generalmente de 2,9 a 5.

ES 2 305 726 T3

Los nuevos polímeros en emulsión suministran mejoras significativas en la claridad del sobredesbordamiento de aproximadamente 5 a 60% con relación al tratamiento convencional según se pone de manifiesto por relaciones de claridad de 0,96 a 0,38, respectivamente. La mejora en la claridad de sobredesbordamiento está afectada por la relación en moles de grupos de ácido salicílico en el polímero, por ejemplo, compárense los polímeros 26 y 27 en la Tabla 24 anterior. El aumento de la cantidad de ácidos salicílico en el copolímero aumenta el rendimiento de claridad del polímero resultante con relación al polímero B de tratamiento convencional.

TABLA 25

Rendimiento como floculante de floculantes representativos que contienen ácido salicílico con relación a un programa convencional de almidón/poli(acrilato de amonio)						
Programa	Dosis, g/ton (10 m/h)	RRp (10 m/h)	Claridad media de F NTU (tras 20 min.)	Sólidos medios de F g/l (tras 20 min.)	% Reducción de sólidos de F	Índice de filtración ¹
Almidón/p.NH4AA	1500/27		872	0,26	Ajustado como Benchmark	Ajustado como Benchmark
p.NH4AA solo	30	1	2265	0,51	(+99)	0,25
Polímero 8	85	3,1	890	0,23	12	1,1
Polímero 13	145	5,4	704	0,17	32	1,25
Polímero 23	130	4,8	650	0,17	35	1,4
Polímero 24	100	3,7	854	0,21	18	1,0
Polímero 25	117	4,3	1138	0,31	(+20)	0,5

¹El índice de filtración se refiere a la relación de la velocidad de la filtración del floculante del ensayo (a velocidades de sedimentación de 10 m/h) frente a la velocidad de filtración del programa de almidón/poli(acrilato de amonio) (cuanto mayor es el número, mayor que 1, mejor es la velocidad de filtración relativa frente al benchmark).

Como se muestra en la Tabla 25, los floculantes que contienen ácido salicílico pueden ser usados solos o en combinación con un polímero tradicional de acrilato o acrilato/acrilamida sin necesidad del almidón.

Debe entenderse que las mezclas de polímeros de esta invención, o mezclas de uno o más polímeros de esta invención con polímero(s) convencional(es) de tratamiento (por ejemplo, polisacáridos, homopolímeros de acrilatos, copolímeros y/o terpolímeros con acrilamida, grupos de ácido hidroxámico, AMPS, etc.) o reactivos está contemplado que caen dentro del alcance de esta invención.

Se pueden hacer cambios en la composición, funcionamiento y disposición del método de la presente invención descrito en la presente memoria descriptiva sin apartarse del concepto y alcance de la invención, como se define en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

5 1. Un polímero que comprende grupos colgantes de ácido salicílico y que tiene un peso molecular medio ponderal de al menos 2.000.000 daltones, en que dicho polímero es preparado mediante polimerización por radicales libres de uno o más monómeros que contienen ácido salicílico, uno o más monómeros de acrilato seleccionados entre el grupo que consiste en ácido (met)acrílico y sus sales y uno o más monómeros aniónicos polimerizables, **caracterizado** porque dicho polímero se selecciona entre el grupo que consiste en polímeros en emulsión y polímeros en emulsión inversa y que comprenden 50 a 98 por ciento en moles de acrilato de sodio o amonio, 1 a 20 por ciento en moles de ácido 4-metacrilamidosalicílico o una sal del mismo, éster fenílico de ácido 4-metacrilamidosalicílico o una sal del mismo, ácido O-acetil-4-metacrilamidosalicílico o una sal del mismo o éster fenílico de ácido O-acetil-4-metacrilamido-salicílico y 1 a 30 por ciento en moles de ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico o una sal del mismo.

15 2. Un método para flocular sólidos en suspensión en un líquido del procedimiento Bayer, que comprende añadir al líquido una cantidad eficaz de uno o más polímeros según la reivindicación 1 que comprenden grupos colgantes de ácido salicílico.

20 3. El método de la reivindicación 2, **caracterizado** porque comprende adicionalmente hidrolizar el polímero que comprende grupos colgantes de ácido salicílico antes de la adición al líquido del procedimiento Bayer y añadir uno o más floculante(s) aniónico(s) o ni iónico(s) a la corriente del procedimiento, en el que el floculante no iónico es almidón, dextrano o harina.

25 4. El método de la reivindicación 3, **caracterizado** porque el floculante aniónico comprende poli(ácido (met)acrílico) o poli(met)acrilatos.

30 5. El método de la reivindicación 4, **caracterizado** porque el poli(ácido (met)acrílico) o poli(met)acrilato se selecciona entre el grupo que consiste en poli(ácido (met)acrílico), poli(ácido (met)acrílico) que contiene grupos colgantes de ácido hidroxámico, poli((met)acrilato de alquilo), copolímeros de ácido (met)acrílico/(met)acrilato de alquilo, copolímeros de ácido (met)acrílico/acrilamida, copolímeros de ácido (met)acrílico/acrilamida que contienen grupos colgantes de ácido hidroxámico, terpolímeros de ácido (met)acrílico/acrilamida/(met)acrilato de alquilo y terpolímeros de ácido (met)acrílico/acrilamida/AMPS.

35 6. El método de la reivindicación 3, 4 ó 5, **caracterizado** porque el floculante aniónico es añadido antes o después del polímero que comprende grupos colgantes de ácido salicílico.

7. El método de la reivindicación 3, 4 ó 5, **caracterizado** porque el floculante aniónico es añadido conjuntamente con el polímero que comprende grupos colgantes de ácido salicílico.

40 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que el polímero que comprende grupos colgantes de ácido salicílico tiene una RSV de al menos 14 dUg y el floculante aniónico tiene una RSV de al menos 21 dUg.

45 9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, **caracterizado** porque el líquido del procedimiento Bayer se selecciona entre la alimentación al decantador, sobredesbordamiento del decantador, purga de digestión, lavador de lodos en el tren de lavado, alimentación a los filtros abrillantadores primarios, alimentación a un decantador de lodos, alimentación a los depósitos primarios de cristalización de alúmina, alimentación a los clasificadores o bandejas de alúmina secundarios y terciarios, alimentación a los filtros de hidratos o alimentación a una centrifugadora.

50

55

60

65