



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 264**

51 Int. Cl.:
C01F 7/06 (2006.01)
C01F 7/47 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06076716 .7**
96 Fecha de presentación : **13.09.1999**
97 Número de publicación de la solicitud: **1775264**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.04.2007**

54 Título: **Caustificación Bayer perfeccionada.**

30 Prioridad: **25.09.1998 AU PP6224**
26.08.1999 AU PQ2476

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.06.2011

73 Titular/es: **BHP Billiton Worsley Alumina Pty. Ltd.**
Gastaldo Road
Collie, WA 6225, AU

72 Inventor/es: **Rosenberg, Steven P.;**
Wilson, Darrel M. y
Heath, Catherine A.

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 361 264 T3

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

DESCRIPCIÓN

Caustificación Bayer perfeccionada

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado y a un aparato para la caustificación de licores Bayer en una refinera de alúmina y se refiere en particular, aunque no de manera exclusiva, a un procedimiento en el que se incrementa de modo significativo la relación C/S que puede alcanzarse y/o en el que pueden conseguirse eficiencias sustancialmente mejoradas en el uso de la cal y/o menores pérdidas de alúmina.

Antecedentes de la invención

10 En el procedimiento Bayer para la producción de alúmina se prepara una solución concentrada de aluminato de sodio mediante trituración y digestión de bauxita en una solución cáustica, por lo general en condiciones de temperatura y presión incrementadas. Después de la clarificación de la lechada, se enfría la solución concentrada de aluminato de sodio y se siembra con cristales de gibsita, haciendo que la gibsita cristalice a partir de la solución. La gibsita se calcina para producir alúmina mientras que el licor consumido (o "gastado") se recicla para digerir más bauxita.

15 Durante la digestión, parte de la solución cáustica se consume en el curso de reacciones no deseadas con las impurezas que hay dentro de la bauxita, reduciendo la productividad del licor. Una de las más importantes de estas reacciones da como resultado la formación de carbonato de sodio, que surge a partir de la disolución de carbonatos inorgánicos dentro de las fases de mineral presentes o a partir de reacciones de degradación térmica u oxidativa de compuestos orgánicos, a menos que se controle, con cada ciclo del licor a lo largo del procedimiento continuará aumentando la concentración de carbonato de sodio, con la correspondiente reducción de la capacidad del licor para digerir la gibsita o la boehmita procedentes de la bauxita.

20

La técnica más común para controlar la concentración de carbonato de sodio en los licores del procedimiento Bayer es la caustificación, usando cal viva o bien cal apagada. Este procedimiento puede llevarse a cabo dentro del propio circuito de digestión (introduciendo cal con la bauxita) o, lo que es más habitual, como un procedimiento de corriente lateral. La adición de cal directamente con la bauxita no es habitual excepto cuando hace falta cal para controlar otras impurezas (tales como titanio o fósforo), ya que los licores muy concentrados contribuyen a que la eficiencia sea baja. Salvo que la temperatura sea muy alta, la mayor parte de la cal experimenta reacciones laterales con el aluminato en solución para dar distintas especies de aluminato de calcio, en particular aluminato tricálcico (ATC, que en la industria cementera se designa a menudo como C3A).

25

En la caustificación de corriente lateral más frecuente se hace reaccionar una corriente de licor diluido (tomada por lo general de una de las etapas de lavado de lodos) con una lechada de cal apagada, por lo general cerca de la temperatura de ebullición atmosférica del licor combinado. De manera alternativa, a veces se añade la lechada directamente a la torre de lavado de lodos. La cantidad de carbonato de sodio convertida y la eficiencia del uso de cal dependen de muchas variables, pero en la mayoría de las refineras la eficiencia de la cal está en las cercanías del 50 al 70 %.

30

En la industria del aluminio es habitual referirse al nivel de impurezas de carbonato del licor en términos de la relación entre solución cáustica y sosa, o 'C/S'. 'C' se refiere aquí a la suma de las concentraciones de aluminato de sodio e hidróxido de sodio, expresadas en forma de la concentración equivalente de carbonato de sodio. La concentración 'S' se refiere a la suma de 'C' y la concentración real de carbonato de sodio, expresándose a su vez también esta suma como la concentración equivalente de carbonato de sodio. De esto puede verse que un procedimiento Bayer totalmente caustificado (libre de carbonatos) tendrá una relación C/S de 1,00. Por lo general, la relación C/S de la corriente de licor concentrado en muchas refineras de alúmina está en el intervalo de 0,8 a 0,85. Es difícil conseguir relaciones C/S superiores a estas ya que los procedimientos de caustificación que se usan en la actualidad son incapaces de eliminar por completo todo el carbonato de sodio de las corrientes de licor que se alimentan. Por ejemplo, un licor con una concentración S de 135 g/l caustificará por lo general sólo hasta una relación C/S de aproximadamente 0,890. Esta limitación surge como consecuencia de que la puesta en práctica tradicional de la reacción de caustificación con cal apagada está controlada por diversos equilibrios complejos, incluida una reacción competitiva que implica al ión de aluminato en la que se forma ATC.

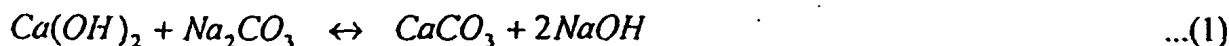
35

40

45

Por el contrario, la reacción de caustificación de soluciones puras mezcladas de carbonato de sodio e hidróxido de sodio con cal apagada es bastante sencilla. La concentración final de los iones hidróxido y carbonato es función de las actividades de las diversas especies iónicas que hay presentes, en equilibrio con las fases sólidas de hidróxido de calcio y carbonato de calcio. La reacción se puede describir por medio de la siguiente ecuación:

50



Se ha supuesto por lo general que la anterior reacción también es aplicable cuando la caustificación se lleva a cabo en licores del procedimiento Bayer. Sin embargo, se sabe desde hace algún tiempo que el hidróxido de calcio reacciona rápidamente con el ión aluminato, al parecer para formar ATC. Se cree en general que la formación del ATC se produce a través de uno o los dos siguientes mecanismos: una reacción competitiva simultánea en la que el hidróxido de calcio reacciona directamente con el ión aluminato para formar ATC [Chaplin, N.T., Light Metals (1971), 47-61], o una reacción “de regresión” en la que el carbonato de calcio formado durante la caustificación reacciona con el aluminato. Sin embargo, algunos autores han propuesto que la caustificación de licores Bayer se produce a través de un “producto intermedio de aluminato tricálcico hidratado” [Young, R.C., Light Metals (1982), 97-117] o una fase “carboaluminato” [Lectard, A.; Travaux ICSOBA, 12 (17), (1982), 149-156] y que se forma ATC a medida que este material envejece.

5 Independientemente del mecanismo propuesto, la caustificación tal como se practica en el procedimiento Bayer ha sido ineficaz en términos de la C/S conseguida y en la eficiencia del uso de la cal. Además, una pobre eficiencia en el uso de la cal también significa que se consumen cantidades considerables de iones aluminato en la formación de ATC. Esto puede representar una pérdida importante de producción de alúmina.

15 Se han propuesto a lo largo de los años diversos procedimientos de caustificación con el objeto de mejorar la eficiencia de la cal. Sin embargo, estos procedimientos tienen en general escaso valor puesto que se encuentran limitados a licores de lavado de baja concentración de ‘S’, siendo necesarios flujos grandes para procesarlos si hay que transformar una masa suficiente de carbonato de sodio para compensar la entrada de carbonato en la refinera. En la patente estadounidense US 2.992.893 se da a conocer un procedimiento en el que se caustificaba el lodo condensado procedente de la etapa final de lavado de lodos, haciéndolo reaccionar a continuación con una cantidad adicional de carbonato de sodio para recuperar algo de la alúmina perdida en la formación del ATC. El licor caustificado se usaba después en las etapas de lavado de lodos. Aparte de la limitación en cuanto a la concentración de ‘S’, este procedimiento no es ideal por cuanto que una proporción importante del licor caustificado se pierde con el residuo de lodo o barro rojo.

25 En la patente estadounidense US 3.120.996 se describe un perfeccionamiento de este procedimiento, en el que la caustificación se lleva a cabo en una torre de lavado de la primera etapa, complementado por medio de la adición de cal adicional a una torre de lavado de la tercera etapa. Se conseguían mayores eficiencias de la cal (aproximadamente del 85 al 95 %), pero sólo en corrientes de lavado bastante diluidas (80 g/l de ‘S’) y la relación de C/S del licor caustificado que se podía alcanzar no era muy alta.

30 Un desarrollo posterior, desvelado en la patente estadounidense US 3.210.155, implica el apagado directo de la cal viva en un licor de lavado clarificado que ha sido calentado hasta los 100 °C. Después de la reacción, se mezclaba la lechada con más licor de lavado para continuar la reacción de ATC con carbonato de sodio y recuperar de este modo la alúmina. Aunque con este procedimiento se reivindicaban relaciones de C/S altas, se limitaba a corrientes de lavado con concentraciones de ‘S’ de aproximadamente 15 a 40 g/l.

35 Baksa y cols. desarrollaron en Hungría en la década de 1980 otro procedimiento, tal como se desvela en la patente estadounidense US 4.486.393. En este procedimiento se calentaba una suspensión de lodo rojo procedente de una de las etapas de lavado y se alimentaba a un recipiente de reacción con un exceso de suspensión de cal. Aparte de la caustificación “normal” llevada a cabo en este tanque, el exceso de cal reaccionaba con productos de la desilicación de sodalita y cancrinita formando un aluminato de calcio “hidratado”, desprendiendo hidróxido de sodio. La descarga procedente de este recipiente se alimentaba después a un segundo recipiente y se hacía reaccionar de nuevo con una solución de carbonato de sodio. Esta solución se obtenía mediante el desplazamiento salino de carbonato de sodio de soluciones concentradas existentes en otros lugares de la planta. La reacción del carbonato de sodio con el aluminato de calcio “hidratado” daba como resultado la recuperación de la alúmina y algo de sosa cáustica, si bien este paso tendía a invertir las ganancias hechas durante la formación de las especies de alúmina de calcio “hidratada”. Aunque es un perfeccionamiento frente al principio básico de la caustificación, todavía siguen siendo importantes las pérdidas de cal y de alúmina debido a la formación del ATC y la C/S alcanzada sigue estando limitada por el equilibrio de carbonato/hidróxido. Además, la eficiencia se reduce de manera considerable si no se usan corrientes de lavado de baja concentración de ‘S’.

45 En resumen, puede verse que los procedimientos de caustificación de la técnica anterior adolecen de deficiencias, tanto en el grado en que pueden caustificarse los licores del procedimiento Bayer (es decir, la máxima C/S que puede alcanzarse) como en la eficiencia con la que se usa la cal para producir esta caustificación. En virtud de su baja eficiencia en el uso de la cal, estos procedimientos dan como resultado la pérdida de aluminato desde la solución, reduciendo de esta manera la productividad de la refinera. Además, los procedimientos de la técnica anterior están limitados con respecto a la concentración de las soluciones que se pueden caustificar, volviéndose muy ineficaces con licores que se acercan a los licores característicos del lavado de lodos de la primera etapa o los licores de rebose del sedimentador de lodos.

Resumen de la invención

La presente invención se desarrolló con la intención de proporcionar un procedimiento y un aparato para una caustificación mejorada de los licores Bayer, que sean menos susceptibles a las desventajas ya indicadas de la técnica anterior.

5 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento perfeccionado para la caustificación de licores Bayer en una refinería de alúmina, tal como se expone en la reivindicación 1.

10 Dicho inhibidor es de manera preferente un agente complejante y/o un agente tensioactivo que sean capaces de ser adsorbidos en los sitios activos de la superficie de la especie de hidrocalumita para restringir la difusión de las especies activas en estos sitios. Entre los ejemplos de agentes tensioactivos apropiados se incluyen azúcares tales como sacarosa y glucosa, así como polisacáridos tales como almidón. De manera más preferente se usan agentes tensioactivos orgánicos aniónicos. Entre los ejemplos de agentes tensioactivos orgánicos aniónicos se incluyen los siguientes materiales, sus sales y derivados: cualquier homopolímero o copolímero aniónicos (por ej. ácido poliacrílico y sus copolímeros con acrilamida, o polímeros que llevan grupos funcionales hidroxamato), ácidos hidroxámicos, ácidos húmicos y tánicos, lignosulfonatos, ácidos grasos, ácidos carboxílicos sulfonatados, ácidos carboxílicos y ácidos polihidroxicarboxílicos.

15 El procedimiento perfeccionado comprende además, de manera preferente, la etapa de calentar el licor durante la caustificación hasta temperaturas situadas dentro del intercalo de 100 °C a 180 °C. De manera más preferente, el licor se calienta a entre 120 °C y 140 °C.

Breve descripción de los dibujos

20 Con el fin de facilitar una comprensión más detallada de la naturaleza de la invención, se describirán ahora en detalle y sólo a modo de ejemplo varias realizaciones del procedimiento de caustificación perfeccionado y del aparato para el mismo, con referencia a los dibujos acompañantes, en los que:

la Figura 1 es un diagrama de flujo conceptual simplificado de una implementación básica del procedimiento de caustificación perfeccionado de acuerdo con la invención;

25 la Figura 2 es un diagrama de flujo conceptual simplificado que ilustra una implementación adicional del procedimiento de caustificación perfeccionado de acuerdo con la invención;

la Figura 3 es un diagrama de flujo conceptual que ilustra un mejoramiento del procedimiento ilustrado de la Figura 2:

la Figura 4 es un diagrama de flujo conceptual que ilustra un mejoramiento adicional del procedimiento ilustrado en la Figura 3;

30 la Figura 5 es un diagrama de flujo conceptual de una realización preferida del procedimiento de caustificación perfeccionado de acuerdo con la invención;

la Figura 5 es un diagrama de flujos conceptual de otra realización del procedimiento de caustificación perfeccionado de acuerdo con la invención.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

35 La presente invención se basa en el descubrimiento de que la reacción de la cal (ya sea cal viva o cal apagada) en los licores del procedimiento Bayer tiene lugar a través de una serie de reacciones secuenciales. Los hallazgos de los autores de la invención indican de manera sorprendente que no se produce en una medida apreciable la reacción directa del hidróxido de calcio con el ión carbonato tal como se describe en la ecuación (1). De modo más significativo, han encontrado que por medio de una manipulación adecuada de las composiciones de la solución y de las condiciones de temperatura y de agitación, es posible separar estas reacciones en etapas distintas que se pueden optimizar de forma individualizada. Esta optimización puede aumentar la eficiencia del uso de la cal hasta un 95 % o más.

45 Más significativo resulta que los autores de la invención hayan encontrado que es posible sacar partido de los muy distintos equilibrios que se aplican en cada una de estas etapas, para incrementar de modo importante la eficiencia de la eliminación de los carbonatos. El procedimiento de caustificación dado a conocer puede llevarse a cabo de tal manera que es posible alcanzar relaciones de C/S cercanas a 1,00 incluso en licores del procedimiento Bayer bastante concentrados. Un hallazgo muy sorprendente de este trabajo es que las relaciones de C/S que pueden conseguirse son mayores incluso que las que pueden obtenerse en soluciones puras de carbonato de sodio/hidróxido de sodio libres de aluminato de concentración equivalente.

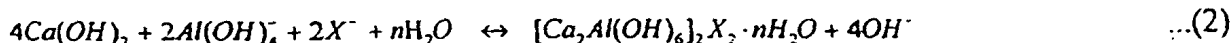
Esta combinación de relaciones de C/S muy altas con eficiencias del uso de la cal altas, incluso con licores

relativamente concentrados, nunca ha sido posible usando los procedimientos de la técnica anterior. Esta flexibilidad brinda enormes posibilidades para aplicar el procedimiento de nuevas maneras en la refinería de la alúmina, usando corrientes de licor que no podrían tratarse con los procedimientos de la técnica anterior. Aun sin desear quedar constreñidos por la teoría, se cree que tiene lugar la siguiente secuencia de reacciones.

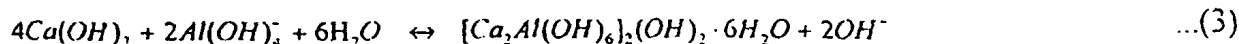
5 **Reacción 1**

Los autores de la invención han hallado que en soluciones que contienen tanto aluminato de sodio como hidróxido de sodio, el hidróxido de calcio reacciona primero formando una estructura laminar de aluminato de calcio, cuyas regiones entre capas están llenas de iones equilibradores de carga y moléculas de agua. En la literatura de la industria del cemento se ha informado acerca de especies similares producidas en condiciones de reacción muy diferentes [Fischer, R, and Kuzel H.J., Cement and Concrete Research, 12, (1982), 517-526], donde se designan como compuestos C4A. Estas estructuras son similares al mineral hidrocalumita que se presenta en la naturaleza y en algunas obras se ha usado este nombre por conveniencia [Perotta, AJ, and Williams, F., Light Metals (1995), 77-87]. A lo largo de la presente memoria se adoptará también el término de hidrocalumita. Esta especie de hidrocalumita se forma con gran rapidez en casi cualquier licor Bayer. No se ha observado ninguna diferencia esencial en la química del procedimiento cuando se usa óxido de calcio (cal viva) en lugar de hidróxido de calcio, puesto que parece que tiene preferencia la reacción de apagado. Sin embargo, la eficiencia de las reacciones que usan cal viva es menor que si se usa cal apagada debido, evidentemente, a que los productos de reacción que se forman tienden a inhibir la difusión del calcio hacia la superficie de la partícula. Esto da como resultado que quede algo de cal sin reaccionar.

La fórmula general de la reacción en los licores de tipo Bayer cuando se usa hidróxido de calcio se muestra en la ecuación (2) siguiente:



Los iones equilibradores de carga pueden ser cualquiera de una serie de especies que se designan como X⁻ en la ecuación anterior. Basándose en sus patrones de difracción de rayos X y mediante análisis químicos se han identificado un cierto número de especies de esta forma general, variando sólo en el tipo y en la cantidad de aniones equilibradores de carga y en el agua entre capas. En ausencia de otros aniones (en especial carbonato), la especie equilibradora de carga es por lo general el ión hidroxilo, dando la siguiente ecuación:



Por conveniencia, a las especies formadas en esta reacción se hará referencia a partir de ahora como hidrocalumita 0, o Hc0. La inspección de esta reacción muestra que aunque no hay carga neta en la concentración 'C' del licor, la concentración de alúmina (A) disminuirá debido al consumo del ión aluminato. Para los licores que contienen por lo menos algún carbonato, uno de los iones hidroxilo de la anterior estructura se sustituye de la siguiente manera con la mitad de un ión carbonato:



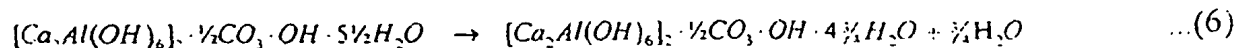
A las especies formadas en esta reacción se hará referencia a partir de ahora como hidrocalumita 1 (Hc1). Su formación es una reacción suavemente caustificante. Mientras que se consumen dos moles de aluminato por cada mol de Hc1, se liberan tres moles de iones hidroxilo. Así pues, se conseguirá un aumento de la concentración 'C' de un mol de hidróxido por 4 moles de hidróxido de calcio.

Otra reacción de la que se ha informado en la literatura implica la sustitución de dos de los iones hidroxilo, dando la siguiente ecuación:



Esta es una reacción de caustificación más eficiente, con 4 moles de hidroxilo liberados por cada dos iones aluminato consumidos. El incremento neto de la concentración 'C' es, por lo tanto, de dos moles de iones hidroxilo por 4 moles de hidróxido de calcio. Aunque los autores de la invención han encontrado que en la caustificación de los licores Bayer está implicado un compuesto cuyos patrones de difracción de rayos X coinciden muy estrechamente con las anteriores especies, el cambio en la concentración de carbonato de la solución durante su formación es inconsistente con la fórmula que se muestra en la ecuación (5). Por consiguiente es improbable que

durante la reacción de cal en soluciones de aluminato se formen cantidades significativas del material indicado en la ecuación (5). No obstante, la cantidad de agua entre capas en la estructura de hidrocalumita es muy variable y esto altera la distancia entre capas. Se conoce una especie con unos patrones de difracción de rayos X similares a los del compuesto de la ecuación (5) y los autores de la invención proponen que esta especie se forma en los licores Bayer mediante la deshidratación de Hc1 de acuerdo con la siguiente ecuación:



A las especies que se forman en esta reacción se hará referencia como hidrocalumita 2 (Hc2).

En el curso de la reacción de la cal apagada, normalmente se formará primero Hc1. A medida que envejece la estructura, a menudo en cuestión de minutos, se producirá una mezcla de Hc1 y Hc2. Más tarde, según va avanzando la reacción y en el licor se agota el carbonato, sólo se formará Hc0 y el producto final consistirá en mezclas de Hc1, Hc2 y Hc0. Debido a esta dependencia del envejecimiento y de la concentración de carbonato, es difícil calcular con antelación las proporciones precisas de Hc0, Hc1 y Hc2 formadas de esta manera. Otras condiciones de reacción afectarán también en cierta medida a los productos. Sin embargo, Hc1 es la especie predominante que se forma en la mayoría de las circunstancias y se la puede usar para los fines de los cálculos de estequiometría.

La reacción de la cal para formar hidrocalumita está controlada por la difusión, de tal modo que así la velocidad de formación no está afectada excesivamente por la temperatura. Por otro lado, la interconversión entre las fases Hc1 y Hc2 no parecer depender de la temperatura.

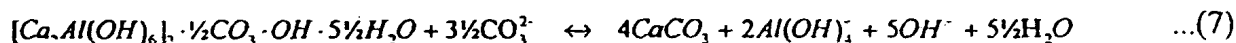
Las ecuaciones (4) a (6) son observaciones clave en el desarrollo de esta invención. Numerosos estudios previos han supuesto la formación simultánea de carbonato de calcio y de ATC, que tiene causticidad neutra, es decir, se liberan dos iones hidroxilo por cada dos iones aluminato consumidos. Por el contrario, las anteriores ecuaciones indican que en la caustificación de los licores Bayer se puede usar la formación de hidrocalumita.

Es importante observar que el efecto caustificante de la formación de hidrocalumita no está sujeto a los efectos limitantes del equilibrio carbonato/hidróxido. Suponiendo que no haya interferencia mediante barreras a la difusión superficial, la formación de hidrocalumita continuará hasta que los iones de hidróxido de calcio o los de aluminato se hayan consumido casi por completo. Para mantener la neutralidad de carga hay que intercalar aniones dentro de la estructura. De este modo el carbonato, el anión preferido, continuará siendo absorbido en la estructura hasta que deje de formarse material o hasta que casi todo el carbonato se haya eliminado de la solución. A concentraciones de carbonato bajas se pueden intercalar entonces otros aniones dentro de la estructura, dando lugar a que se produzca un procedimiento para la caustificación de otras sales de impureza en los licores Bayer. Este último aspecto es el objeto de la solicitud de patente N° PP 9334 pendiente conjuntamente con ésta.

Todas estas especies de calumita son bastante estables a temperaturas bajas pero se vuelven cada vez más inestables a medida que aumenta la temperatura. Aparte de la temperatura, la velocidad de descomposición y la especie que se forma dependen también de la composición de la solución con la que están en contacto. Las reacciones de descomposición preponderantes incluyen una reacción deseable con iones carbonato, en la que se forma carbonato de calcio, y una reacción no deseable en la que se forma ATC. No obstante, si se forman estos compuestos mientras que las partículas de hidróxido de calcio siguen reaccionando para formar hidrocalumita, pueden actuar como una barrera a la difusión e impedir la conversión completa. Este efecto puede superarse añadiendo una pequeña cantidad de un inhibidor apropiado, tal como un agente complejante o un agente tensioactivo (por ejemplo, gluconato sódico o sacarosa), tal como se discutirá más adelante.

Reacción 2

Las condiciones en las que las especies anteriores reaccionan para formar carbonato de calcio pueden deducirse a partir del siguiente mecanismo de reacción:



Esta es la principal reacción de caustificación y en los procedimientos de caustificación convencionales comienza de manera casi inmediata formándose la hidrocalumita. Un examen de la anterior ecuación revela que en esta reacción cada mol de Hc1 reacciona con 3,5 moles de carbonato para producir 4 moles de carbonato de calcio y liberar 5 iones hidroxilo, junto con 2 moles de aluminato. Así pues, cualquier aluminato consumido durante la formación de la hidrocalumita (ya sea Hc0, Hc1 o Hc2) vuelve a liberarse en esta reacción.

Por consiguiente, en una reacción de caustificación convencional se observa que la concentración de alúmina disminuye con gran rapidez, acompañado normalmente de un ligero aumento en la C/S que se corresponde con la formación de hidrocálumita. A esto le sigue entonces un aumento más lento, pero mucho mayor, de la C/S, junto con un aumento de la concentración de alúmina a medida que avanza la reacción descrita en la ecuación (7).

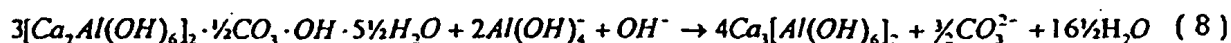
- 5 La reacción de hidrocálumita con iones carbonato para formar carbonato de calcio se ve favorecida por condiciones de alta concentración de carbonato, baja concentración de aluminato y baja concentración de hidróxido. Es importante observar que la reacción está bajo control químico y que por lo tanto resulta relativamente poco afectada por condiciones de agitación. Sin embargo, la velocidad está fuertemente influenciada por la temperatura, aumentando la velocidad aproximadamente un grado de magnitud (10 veces) por cada 6 u 8 grados de aumento de
10 la temperatura. Por consiguiente, los autores de la invención han encontrado que a 103 °C puede llegar a tardar hasta aproximadamente 2 horas en completarse, aunque sólo unos minutos a 120 °C.

También es importante observar que la amplitud de esta reacción estará controlada por el equilibrio entre los sólidos y las distintas especies que hay en la solución. Por consiguiente, la máxima C/S que puede conseguirse estará en función de las actividades de los iones carbonato, hidróxido y aluminato. Un examen de la ecuación (7) muestra que
15 el equilibrio está afectado en mucha mayor medida por la concentración de hidróxido que por la de aluminato, por lo que se tendrá una cierta ventaja si el licor que se alimenta en este procedimiento tiene una relación A/C alta (es decir, baja proporción de elementos cáusticos libres). Esto se puede facilitar asegurándose de que en el licor que hay que caustificar no se forme la hidrocálumita, ya que esta reacción reducirá la A/C. Sin embargo, la relación de la ecuación (7) resulta perjudicada si la concentración de aluminato es demasiado alta. Un intervalo preferido de A/C
20 está entre 0,5 y 0,7.

Un aumento de la temperatura también desplaza el equilibrio hacia los productos de esta reacción, permitiendo alcanzar una C/S más alta. También aumenta de manera sustancial la velocidad de la reacción. Esto resulta particularmente ventajoso con licores con una relación A/C alta. Sin embargo, si la temperatura es demasiado alta se verá afectada la eficiencia ya que aunque la velocidad a la que se forma ATC no depende fuertemente de la
25 temperatura, aumenta al hacerla la temperatura. Por consiguiente, el mejor rendimiento se conseguirá con un licor con una relación A/C moderadamente alta y una temperatura de entre 120 °C y 140 °C.

Reacción 3

La reacción final que hay que considerar es la formación de ATC. El ATC ($\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$) tiene una fórmula química similar a las hidrocálumitas y es razonable tener en cuenta que esta especie en condiciones adecuadas puede
30 reaccionar para formar ATC. En efecto, este parece ser el caso. Las pruebas experimentales de los autores de la invención indican que la hidrocálumita reacciona con los iones aluminato e hidroxilo para formar ATC. No parece que sea importante cuál de las especies de Hc anteriormente descritas (Hc0-Hc2) esté implicada en la reacción. Por consiguiente, usando Hc1 a modo de ejemplo se cree que la siguiente reacción describe la formación de ATC:



35 Esta reacción se ve favorecida por concentraciones altas de aluminato y de hidróxido y una concentración baja de carbonato. Estas condiciones se cumplen hacia el final del procedimiento de caustificación convencional, lo cual puede explicar las notables pérdidas de cal hacia ATC y el descenso constante de la C/S a lo largo del tiempo si el tiempo de residencia en el agente caustificante es excesivo. Además, parece que la reacción anterior está bajo el control de la difusión - la agitación y la presencia de un área superficial grande de hidrocálumita afectan de manera
40 considerable a la velocidad de formación de ATC, pero se ve menos afectada por el aumento de la temperatura. Así pues, un equilibrio adecuado de temperaturas altas y agitación suave durante la reacción de caustificación principal (ecuación 7) reducirá la formación de ATC (y mejorará la eficiencia) ya que la velocidad de consumo de hidrocálumita para formar carbonato de calcio excede con mucho la velocidad de su reacción para formar ATC.

45 Considerando las reacciones antes descritas, evidentemente es posible desarrollar un procedimiento en el que se optimicen las etapas deseables mientras que se minimicen las reacciones no deseables. Esto no es viable en un único tanque (salvo que el mismo funcione en el modo por lotes y las condiciones varíen durante el curso de la reacción), ya que cada una de estas etapas requiere condiciones mutuamente incompatibles para funcionar de manera eficiente. En todos los procedimientos de la técnica anterior, las distintas etapas de la reacción de caustificación no se identifican ni optimizan de este modo. Por consiguiente, el procedimiento de caustificación que
50 se lleva a cabo en la actualidad es un compromiso insatisfactorio entre unas pérdidas aceptables de cal y de alúmina y el grado de caustificación.

Principios de diseño

Al desarrollar un procedimiento de caustificación perfeccionado, los autores de la invención han identificado los siguientes principios de diseño:

Se hace reaccionar preferentemente primero la cal apagada con iones aluminato para formar sólo la estructura C4A laminar (la hidrocalumita) en un reactor bien agitado (el reactor primario de caustificación). La naturaleza exacta de este reactor no es fundamental y será suficiente cualquier sistema que produzca una mezcla adecuada de los reactivos. Para garantizar que esto suceda sin que haya cal residual sin reaccionar, y para impedir la formación de carbonato de calcio y de ATC, es necesario satisfacer unas ciertas condiciones. La reacción deberá tener lugar en condiciones de temperatura baja a moderada (entre 25 y 100 °C). El límite superior exacto está en función de las concentraciones de alúmina, carbonato e hidróxido libre, aunque con la mayoría de los licores los mejores resultados se obtienen si se mantiene la temperatura entre 70 °C y 80 °C. El mejor rendimiento se consigue con un licor con una relación A/C moderadamente alta y baja proporción de elementos cáusticos libres. Si se elige una temperatura demasiado alta, o una concentración de elementos cáusticos libres excesivamente elevada, existe la tendencia a obstaculizar la reacción debido a la formación de ATC, que actúa como una barrera a la difusión. Tenderá a impedir la reacción completa del hidróxido de calcio, produciendo partículas con un núcleo de cal sin reaccionar y reduciendo la eficiencia de la reacción. La concentración de carbonato es menos importante, pero cuanto menor sea la concentración de carbonato tanto más baja será la temperatura máxima a la que puede operarse esta etapa del procedimiento. Licores apropiados tendrán una concentración 'S' de entre 40 y 200 g/l (de manera preferente entre 120 y 160 g/l) y una relación A/C de entre 0,2 y 0,95 (de manera preferente superior a 0,55). Normalmente, el tiempo de residencia requerido para que se complete esta reacción es de entre 5 y 30 minutos. Sin embargo, si se usan una composición del licor y una temperatura correctas, unos tiempos de residencia más prolongados no presentan efectos negativos discernibles.

En una aplicación típica de los principios descritos hasta el momento, la hidrocalumita y el licor que está en contacto con ella se calientan para forzar a que se produzca la reacción descrita en la ecuación (7). Deberá calentarse la lechada hasta alcanzar la máxima temperatura viable. En un sistema continuo esto requerirá de la transferencia de la lechada a un segundo reactor (el reactor de caustificación secundario). En un tanque sencillo, con agitación y no presurizado, sería preferible calentar el licor hasta la temperatura más cercana al punto de ebullición de la lechada. En un sistema de este tipo hay que prestar especial atención a la agitación. Si la agitación es vigorosa, la hidrocalumita reaccionará con el aluminato y los iones hidroxilo para formar ATC, causando una pérdida de eficiencia. Se usará de manera preferente un reactor de flujo pistón de bajo cizallamiento (tal como un reactor tubular) funcionando a temperaturas entre 100 y 180 °C, aunque se conseguirán mejores resultados a 120 °C aproximadamente. El tiempo de residencia preciso que se requiere para hacer reaccionar la hidrocalumita formada en la etapa 1 depende de numerosos factores, en especial de la temperatura y de la presencia de agentes tensioactivos. No obstante, un reactor de tanque agitado funcionando aproximadamente a 103 °C necesitará del orden de unas 2 horas para completar la operación, aunque se necesitarán aproximadamente 15 minutos en un reactor tubular que funcione a 120 °C.

En circunstancias ideales, la lechada formada en la etapa 1 debería filtrarse o habría que usar algún otro medio de separar el sólido y el líquido. Habría que hacer reaccionar entonces los sólidos con un licor fresco para que se caustificaran.

En circunstancias ideales, el licor caustificado en el reactor de caustificación secundario debería usarse para suministrar el licor para el reactor de caustificación primario. Esto garantizará que la relación A/C del licor que alimenta al reactor primario es alta. Lo más importante es que permite conseguir relaciones C/S todavía más altas, puesto que la formación de hidrocalumita es una reacción de caustificación. Al no estar sujeta esta reacción a los mismos equilibrios que suceden en el reactor secundario, si se añade suficiente cal es posible conseguir en este reactor relaciones C/S cercanas a 1,00.

Efecto de los aditivos

En el curso del desarrollo de este procedimiento, los autores de la invención encontraron que si se añadían inhibidores apropiados se podría reducir en gran medida la reacción no deseada de la hidrocalumita para formar ATC sin influir de una manera apreciable sobre la reacción de Hc con carbonato para formar carbonato de calcio. El resultado de esto es que se consiguen mayores valores máximos de C/S con una mayor eficiencia en el uso de la cal y una mayor facilidad de uso. Es así porque la reacción de la hidrocalumita con los iones aluminato e hidroxilo para formar ATC está controlada por la difusión (ecuación 8), mientras que eso no sucede en la reacción de Hc con carbonato (ecuación 7). Por consiguiente, los compuestos que se adsorben en los sitios activos de la superficie de Hc inhibirán la difusión en estos sitios de las especies activas, retrasando la reacción. Por otro lado, aunque la presencia de estas moléculas adsorbidas también puede inhibir parcialmente la reacción con carbonato, el efecto será mucho menor. Esta disminución de la velocidad de la reacción de Hc con carbonato puede superarse

aumentando cualquiera de los factores conocidos para mejorar la reacción cáustica, entre los cuales el aumento de la temperatura es probablemente el más eficaz y sencillo de conseguir.

Dentro de este contexto se puede usar prácticamente cualquier clase de agente tensioactivo, siempre que se adsorba a la estructura de hidrocalumita. Se pueden usar, por ejemplo, azúcares como la sacarosa y la glucosa y polisacáridos tales como el almidón. Sin embargo, los autores de la invención han encontrado que los agentes tensioactivos orgánicos aniónicos son los más eficaces. Una lista no exclusiva de ejemplos de esta clase de compuestos incluye los siguientes materiales, sus sales y derivados: cualquier homopolímero o copolímero aniónicos (por ej. ácido poliacrílico y sus copolímeros con acrilamida, o polímeros que llevan grupos funcionales hidroxamato), ácidos hidroxámicos, ácidos húmicos y tánicos, lignosulfonatos, ácidos grasos, ácidos carboxílicos sulfonados, ácidos carboxílicos y ácidos polihidroxicarboxílicos.

La adición del inhibidor puede hacerse en cualquier punto anterior al reactor de caustificación secundario o dentro del mismo. Así pues, el inhibidor se puede añadir al reactor primario con la cal o el licor que hay que caustificar o bien en el propio reactor secundario. También es posible dosificar el inhibidor en otras localizaciones dentro de la refinería Bayer, siempre que una proporción significativa del material vaya al caustificador. La adición por delante del reactor primario eleva de manera considerable la cristalinidad de la hidrocalumita y tiende a producir casi exclusivamente hidrocalumita de la variedad Hc1 (en presencia de un carbonato adecuado). Sin embargo, aunque este aumento de la cristalinidad parece tener una cierta ventaja, el punto de dosificación preferido es el reactor secundario, en el cual se consiguen buenos resultados de caustificación con un consumo mínimo de inhibidor.

También parece que el uso de un inhibidor mejora el rendimiento de los circuitos de caustificación convencionales (de la técnica anterior). La presencia del inhibidor estabiliza la hidrocalumita a medida que se forma, evitando la habitual reacción secundaria que se produce de manera simultánea y conduce a la formación de ATC. De este modo, dosificando un inhibidor apropiado en cualquier punto previo al reactor de caustificación, o dentro del propio reactor, se pueden conseguir mejoras significativas en la eficiencia del uso de la cal y en la causticidad del licor. No obstante, también se inhibe parcialmente la velocidad de la reacción de caustificación y hay que permitir una cierta tolerancia, aumentando para ello el tiempo de reacción dentro del reactor o, de manera más preferente, aumentando la temperatura. El intervalo de temperaturas aplicable, lo mismo que con el procedimiento dado a conocer en esta patente, está entre aproximadamente 100 °C y 180 °C, de manera preferente entre 120 °C y 140 °C.

La cantidad de inhibidor que hay que dosificar depende de la naturaleza del inhibidor y de la localización de su punto de adición en el circuito de caustificación. Así pues, la velocidad de dosificación para un inhibidor concreto deberá determinarse de modo experimental. En otros varios pasajes de este documento se indican ejemplos de la acción de los inhibidores y sus dosis asociadas.

La invención se describe e ilustra de manera adicional por medio de los ejemplos siguientes. Estos ejemplos son ilustrativos de diversas implementaciones posibles y en modo alguno deben interpretarse como limitadores de la invención. En cada uno de los ejemplos que se describen a continuación, la dosificación con un inhibidor apropiado producirá un aumento del rendimiento.

Ejemplo 1

En la Fig. 1 se muestra una implementación básica de un procedimiento de caustificación perfeccionado basado en el primero de los principios de diseño anteriores. En este sistema se usa un caustificador convencional como reactor primario 5 y el caustificador secundario 8 se usa para formar las especies de hidrocalumita. Este sistema usa la dosificación de la lechada de cal para los caustificadores primario y secundario. Puesto que la formación de hidrocalumita tiene lugar en el segundo reactor, y no se usa más, esta configuración no presenta una alta eficiencia de uso de la cal. Sin embargo, constituye un procedimiento sencillo de incrementar la relación C/S de un licor, añadiendo de manera eficaz una caustificación "compensadora" a un caustificador convencional.

Se obtienen mejores resultados si primero se caustifica el licor usando un digestor tubular de alta temperatura para el caustificador primario 5, seguido de enfriamiento por placas o enfriamiento rápido 6 a entre 20 y 100 °C, de manera más preferente a entre 70 y 80 °C. Las condiciones de agitación dentro del caustificador secundario o "compensado" 8 no son esenciales, aunque los contenidos del tanque deberían estar preferentemente suspendidos de forma completa. La cantidad de cal necesaria en este reactor dependerá del nivel de aumento de C/S requerido y puede determinarse a partir de la estequiometría descrita por medio de la ecuación (4).

En el ejemplo aquí dado, la Hc formada en el caustificador "compensador" 8 se filtra 9 y se combina con los productos de cal residuales procedentes del caustificador primario 5, eliminándose después ambos. Una alternativa es el uso de la Hc para llevar a cabo una caustificación adicional, mejorando la eficiencia del uso de la cal y recuperando iones aluminato. Esto puede conseguirse dirigiendo los sólidos hacia otro recipiente de reacción alimentado con una corriente de licor fresco que hay que caustificar, aunque en el ejemplo 2 se da a conocer una realización más preferente de la invención.

Ejemplo 2

En la Fig. 2 se muestra una implementación típica del procedimiento de caustificación perfeccionado basado en los dos primeros principios de procedimiento. En este sistema, el recipiente del reactor primario 10 se alimenta con una fuente de cal (de manera preferente una pasta o una lechada de cal apagada, aunque también puede usarse cal viva) junto con el licor que hay que caustificar. El reactor primario 10 puede ser un mezclador en cadena, un reactor tubular o un tanque agitado. Las condiciones de agitación dentro de este reactor 10 no son críticas; sin embargo, los contenidos del reactor deberán estar completamente suspendidos. En este sistema el recipiente 10 es normalmente un reactor de tanque agitado y el licor que hay que caustificar será habitualmente la descarga de una primera o segunda torre de lavado, tal como se indica en la Figura 1, aunque el procedimiento no se limita en modo alguno a estas dos. El intervalo aplicable de la concentración "S" deberá estar en el intervalo de 40 a 250 g/l, aunque se obtienen mejores resultados para concentraciones "S" de entre 80 y 160 g/l. Se consiguen rendimientos mejorados para licores con relaciones de A/C altas. La temperatura en este tanque deberá estar entre 20 y 100 °C, aunque se obtienen mejores resultados a entre 70 y 80 °C. El tiempo de residencia en este tanque debería ser de aproximadamente 5 a 20 minutos, pero tiempos de residencia ampliados de 2 horas o más tienen un efecto deletéreo poco apreciable. El objetivo de este reactor es hacer reaccionar la cal para formar Hc pura con pequeñas o nulas cantidades de cal, carbonato de calcio o ATC sin reaccionar.

La lechada se alimenta a continuación a un calentador 12 y se calienta. Si se usa el equipo de caustificación existente, la lechada debería calentarse hasta justamente por debajo del punto de ebullición atmosférico de la lechada. Para la mayoría de los licores de descarga de una torre de lavado, esto será en el intervalo de 102 °C a 105 °C. Sin embargo, la lechada se calienta de manera preferente a temperaturas más altas, normalmente entre aproximadamente 100 °C y 180 °C, de manera más preferente entre 120 °C y 140 °C. La descarga procedente del calentador 12 se alimenta a un reactor secundario 14 en el que se controlan las condiciones de agitación de tal manera que los sólidos quedan en suspensión. Este reactor 14 puede ser un reactor de tanque agitado continuo (CSTR), pero lo ideal es que sea un reactor de flujo pistón. En las condiciones anteriores, a aproximadamente 103 °C se requerirá un tiempo de residencia de aproximadamente 2 horas y alrededor de 10 minutos a 120 °C. Los productos de este tanque se enfrían (si hace falta) y se alimentan a un dispositivo de separación sólido/líquido 13 tal como un tanque de sedimentación, una centrífuga o, de manera preferente, un filtro.

El licor caustificado se reincorpora al procedimiento. Esto implicaría normalmente devolverlo al decantador de lodos o mezclarlo en un tanque con el licor de descarga del sedimentador clarificado. Los sólidos de cal que han reaccionado se pueden eliminar, pero ya que son casi exclusivamente carbonato de calcio, de manera alternativa se les puede lavar y filtrar de nuevo para recuperar la sosa adherida. Los sólidos se pueden secar a continuación y calcinarse para regenerar óxido de calcio destinado a un uso posterior. Los lavados pueden devolverse al circuito de lavado de lodos o bien usarse en cualquier otro lugar de la planta.

Este esquema mejora la eficiencia del uso de la cal garantizando que quede muy poca cal sin reaccionar debido a la formación de materiales superficiales capaces de actuar como barreras a la difusión. La pérdida de alúmina a causa de la formación de ATC también disminuye de forma considerable. Sin embargo, la máxima C/S que puede conseguirse usando este sistema es equivalente a un procedimiento de caustificación convencional, salvo que se usen temperaturas elevadas y/o un inhibidor.

Ejemplo 3

Se pueden obtener mejores rendimientos aplicando el tercer principio de diseño - formando la hidrocalumita en otro licor, separando el producto sólido y el licor en un dispositivo de separación sólido/líquido 18 y usando la torta de hidrocalumita como agente de caustificación en un tanque secundario 14 alimentado con una corriente de licor apropiada. En la Figura 3 se muestra un sencillo diagrama de flujo conceptual que describe este procedimiento. Los componentes de la planta similares a los de la Figura 2 se identifican con los mismos números de referencia.

En esta configuración, la relación A/C del licor que se alimenta al caustificador secundario 14 se mantiene a un nivel alto. Esto viene secundado por la reacción de Hc1 de acuerdo con la ecuación (7).

La alta relación A/C altera los equilibrios en el caustificador secundario 14, permitiendo conseguir relaciones C/S más altas. Por supuesto que para alcanzar estas relaciones C/S más altas se requiere más cal, pero la eficiencia de la cal es alta con bajas pérdidas de alúmina. En el caustificador primario 10 también se produce alguna caustificación, contribuyendo a la eficiencia de la eliminación del carbonato en el sistema.

Ejemplo 4

En la Fig. 4 se muestra un perfeccionamiento sustancial frente a la implementación básica descrita con anterioridad. En esta realización se han incorporado los cuatro principios de diseño. Se alimenta cal a un recipiente de reacción 10 (tanque de caustificación primario) que funciona a entre 40 y 100 °C, de manera más preferente a 70 a 80 °C, junto

con una proporción de la corriente de caustificación procedente del segundo tanque de caustificación 14. Al hacerlo así, se alimenta al reactor primario 10 una corriente con una A/C aumentada y baja concentración de carbonato. La cal reacciona con el ión aluminato para formar la especie de hidrocálumita y además caustifica el licor de acuerdo con el esquema de reacción que se ha descrito anteriormente mediante la ecuación (4) [y en ciertas circunstancias, posiblemente mediante la ecuación (5)]. El producto formado de esta manera es una especie pura de hidrocálumita que contiene una cantidad variable de carbonato, dependiendo su magnitud de la concentración de carbonato inicial del licor y de la cantidad de cal añadida.

En las condiciones descritas anteriormente, la cantidad de cal sin reaccionar en la descarga procedente del caustificador primario 10 es baja. Este material de hidrocálumita forma el material bruto para la etapa de la caustificación secundaria y está separado del licor altamente caustificado producido en el caustificador primario 10. El licor caustificado es devuelto a continuación a un lugar apropiado de la planta, tal como los decantadores de lodos o los filtros de clarificación. La etapa de separación puede llevarse a cabo usando un dispositivo de separación sólidos/líquido 18 que incluya sedimentación por gravedad, separación ciclónica o centrifugación, pero los mejores resultados se consiguen por medio de filtración. Esta filtración resulta fácil de conseguir ya que la morfología de los sólidos obtenidos en esta etapa facilita la rápida separación.

La torta filtrada se vuelve a suspender con el licor fresco clarificado que hay que caustificar en el tanque de mezcla 20. La temperatura de esta corriente deberá ser de entre 40 y 100 °C, de manera más preferente entre 70 y 80 °C. El licor puede ser cualquier corriente del procedimiento con una concentración 'S' entre 40 y 350 g/l en forma de Na_2CO_3 . Sin embargo, los mejores rendimientos se conseguirán con licores más diluidos con una concentración 'S' de entre 100 y 160 g/l. El licor resuspendido es calentado a continuación en el calentador 12 hasta una temperatura cercana al punto de ebullición atmosférico de la lechada y es dirigido al reactor de caustificación secundaria 14 donde se mantiene por espacio de entre 30 minutos y 4 horas, de manera preferente 2 horas a 103 °C, tiempo durante el cual tiene lugar la reacción descrita por la ecuación (7). Las condiciones de agitación dentro de este tanque deberán controlarse de tal manera que todos los sólidos estén suspendidos, aunque deberá evitarse un exceso de agitación para minimizar la formación de ACT. Se usa de manera preferente un reactor de flujo pistón, aunque una vasija de reactor agitada es bastante adecuada.

A continuación, la lechada que ha reaccionado se bombea hasta un dispositivo de separación sólido/líquido 22 tal como un sedimentador por gravedad, un separador ciclónico, una centrífuga o de manera preferente un filtro. Se pueden eliminar los sólidos, sin embargo la altísima eficiencia del procedimiento (produciendo carbonato de calcio casi puro) tal como se describe en todos los ejemplos con la excepción del ejemplo 1, permite lavar los sólidos (y devolver los productos de lavado al circuito de lavado de lodos) y calcinarlos para regenerar la cal viva. De esta manera, usando este procedimiento se puede reducir de forma considerable el consumo de cal viva en la refinería.

Una porción del licor clarificado procedente del reactor de caustificación 14 de la segunda etapa se separa y se dirige al reactor de caustificación primario 10 para formar la especie de hidrocálumita. Los mejores resultados de caustificación se obtendrán dirigiendo todo el flujo hacia el tanque de caustificación primario 10, aunque esto exigirá una mayor capacidad de filtración. Usando esta técnica se aumenta el rendimiento ya que los productos de la reacción contendrán más hidrocálumita 2. La cantidad de cal que hay que añadir se calcula a partir de los requisitos del reactor de caustificación secundario 14. Esto puede estimarse desde la estequiometría mostrada en la ecuación (7) y desde el equilibrio carbonato/hidróxido/aluminato calculado para el licor que hay que caustificar.

Está claro que, dadas las eficiencias de caustificación relativas de las ecuaciones (4) y (7), para conseguir la relación C/S calculada en el reactor secundario se necesitará menos cal de la que haría falta para caustificar por completo el licor en el reactor primario. Sin embargo, si puede tolerarse cierta pérdida de la eficiencia de cal y de la alúmina, es posible usar este procedimiento para caustificar el licor hasta relaciones C/S altas cargando el caustificador primario con un exceso de cal.

Ejemplo 5

Se puede aumentar todavía más el rendimiento del sistema llevando a cabo el procedimiento de caustificación secundaria a temperaturas elevadas (entre 100 °C y 180 °C). Los mejores resultados se obtienen a 120 °C aproximadamente. La realización preferida de este procedimiento se muestra en la Fig. 5.

En este sistema, la lechada procedente del tanque de mezcla se dirige al intercambiador de calor 24, donde la temperatura se eleva a 120 °C. A continuación se pasa la lechada a través de un reactor de presión secundario, de manera preferente un reactor tubular 26, con un tiempo de residencia de 5 a 40 minutos, de manera preferente de 15 minutos. En presencia de un inhibidor y dependiendo de su naturaleza, podrían ser necesarios unos tiempos de residencia más prolongados. Trabajando a esta temperatura y usando esta configuración, la eficiencia de la reacción de la hidrocálumita para formar carbonato de calcio aumenta de manera considerable, mientras que se inhibe en gran medida la formación de ATC.

Ejemplo 6

La eficiencia del procedimiento del ejemplo 5 disminuye a medida que la C/S del licor de la planta se aproxima o excede el valor de equilibrio carbonato/hidróxido/aluminato en el caustificador secundario. En ese mismo momento se alcanzará un estado permanente en el que la entrada de carbonato a la planta se equilibrará con la capacidad del procedimiento de caustificación de eliminarlo. Esto no será un problema en la mayoría de las circunstancias ya que la relación C/S que puede conseguirse usando este procedimiento es muy alta. Sin embargo, si hacen falta relaciones C/S más altas, esto puede conseguirse por medio de una sobrecarga de cal al caustificador primario tal como se ha indicado en el anterior ejemplo. El problema en este caso radica en que si la C/S del licor que se alimenta al caustificador secundario es demasiado alta para que tenga lugar la reacción (7), la eficiencia en el uso de la cal será baja y se perderá alúmina.

Esta situación puede corregirse usando la mejora mostrada en la Figura 6. En este procedimiento, el flujo de licor hacia el caustificador secundario 14 se complementa por medio de una corriente 28 que es rica en carbonato de sodio. Este puede suministrarse de varias maneras, tales como mediante un evaporador de salificación, en forma de trona (para completar la entrada cáustica a la planta) o conectando la descarga procedente de un procedimiento oxidativo de eliminación de materiales orgánicos tales como la oxidación en húmedo o la electrolisis. De esta manera, el procedimiento puede caustificar de forma eficiente el carbonato de sodio de estas corrientes así como recuperar todo la alúmina que de lo contrario se perdería. La eficiencia de la cal puede restablecerse de este modo hasta más del 90 %. Convendría observar que usando este procedimiento es posible aumentar la C/S de la refinera hasta cerca de 1,00 dependiendo de la cantidad de carbonato producido en el circuito de digestión y del tamaño de las unidades usadas.

Resultados experimentales**Efecto de los inhibidores**

En una serie de ensayos por lotes se ha examinado el impacto que tienen sobre la caustificación un cierto número de inhibidores representativos de las clases de compuestos descritos con anterioridad. Estos ensayos simulan de una manera aproximada el procedimiento de caustificación de la técnica anterior y únicamente sirven para demostrar a este respecto las ventajas del uso de los inhibidores. Un inhibidor que da buenos resultados en estos ensayos es todavía más eficaz si se usa en la dosis correcta en el procedimiento de caustificación perfeccionado que se propone.

Los ensayos se llevaron a cabo en botellas de polipropileno de 500 ml a las que se añadieron 450 ml de un licor procedente de la descarga de una primera torre de lavado, calentado previamente a 97 °C. En la Tabla 1 siguiente se muestra la composición del licor antes de la adición de la lechada de cal y un aditivo.

Tabla 1: composición del licor procedente de la descarga de la 1ª torre de lavado

A (g/l)	C (g/l)	S (g/l)	A/C	C/S
81,1	122,5	151,0	0,662	0,811

Se preparó una lechada de cal consistente en 58 g de una cal hidratada de calidad industrial (90,3 % de cal disponible en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) en 216 ml de agua desionizada y se calentó a 97 °C. Se añadieron a cada una de las botellas 30 ml de esta lechada junto con una cantidad del aditivo adecuado suficiente para dar una concentración de 1 g/l en la mezcla resultante. Se cerraron herméticamente las botellas y se hicieron girar colocadas extremo con extremo en un baño de agua termostáticamente controlado a 97 °C. Estas condiciones de agitación son mucho menos vigorosas, y la temperatura algo inferior, que las normales en condiciones industriales. Esto, junto con el efecto de retardo de los propios aditivos sobre la velocidad de la reacción de caustificación, requirió usar unos tiempos de residencia más prolongados. En la Tabla 2 se muestran los resultados de los ensayos en botella tomados después de 360 minutos de reacción.

Tabla 2: Composición del licor después de 360 minutos de reacción

Aditivo	A (g/l)	C (g/l)	S (g/l)	A/C	C/S	Eficiencia de la cal
Ninguno	67,6	119,3	131,8	0,567	0,905	68 %
Sacarosa	69,1	121,5	131,8	0,569	0,922	80 %
Copolímero de hidroxamato comercial	67,4	120,3	131,4	0,560	0,916	75 %
Poliacrilato (PM < 1M)	67,8	119,3	131,2	0,568	0,909	71 %
Poliacrilato comercial (PM Z 1M)	67,7	120,1	131,4	0,564	0,914	74 %

Estos resultados muestran con claridad las ventajas de los inhibidores en la caustificación Bayer, tanto en el aumento de la causticidad (C/S) como en la eficiencia del uso de la cal. Optimizando de forma conveniente la velocidad de adición del aditivo, el tiempo de residencia en el caustificador y la temperatura del reactor se pueden conseguir mejoras sustanciales en el rendimiento de la caustificación, incluso si se usan en los procedimientos de caustificación de la técnica anterior. Sin embargo, estas ventajas se manifiestan en particular cuando se usan para el procedimiento de caustificación perfeccionado que se ha desvelado en el presente documento.

Comparación del procedimiento de caustificación perfeccionado con la técnica anterior

Se llevó a cabo en el laboratorio una serie de ensayos de caustificación por lotes para demostrar la mejora en el rendimiento y las ventajas del procedimiento de caustificación propuesto. También se simuló el procedimiento de la técnica anterior con fines de comparación.

Ejemplo de la técnica anterior

Se simuló el procedimiento de la técnica anterior por medio de una reacción por lotes en un reactor Parr de 3,75 litros. Se añadió al reactor licor procedente de la descarga de la primera torre de lavado (1,795 litros) y se calentó a 100 °C. Antes de la adición al reactor, se calentó previamente hasta 95 °C una lechada de una cal hidratada de calidad industrial (32,7 g) en 203 ml de agua desionizada. Se calculó esta cantidad de cal para conseguir un objetivo de C/S de 0,950 (suponiendo una eficiencia del 100 %). Después de la adición de la lechada de cal se cerró herméticamente el reactor y se dejó que reaccionará durante tres horas a 100 °C bajo control termostático. Se agitó usando rotores de turbina de doble hoja inclinada funcionando a 200 rpm. Se tomaron muestras a intervalos regulares tanto del licor como de los sólidos. Las muestras de licor se analizaron determinando A, C y S y el contenido total de sodio. Se analizó la composición de elementos de los sólidos mediante análisis XRF y su contenido de CO₂ mediante acidificación y medición del gas desprendido.

Ejemplo de la técnica anterior - Efecto del inhibidor

Se repitió el procedimiento de ensayo descrito anteriormente, con la adición de 0,1 g/l de gluconato sódico al licor procedente de la descarga de la primera torre de lavado. Se dejó un tiempo de residencia adicional para compensar el efecto del inhibidor sobre la velocidad de la reacción de caustificación.

El efecto del inhibidor sobre el procedimiento de la técnica anterior puede verse tomando como referencia las Tablas 3 y 4 siguientes. Los datos mostrados son muestras tomadas a la máxima C/S para cada caso para el ejemplo de la técnica anterior, lo cual sucedía con un tiempo de residencia en el reactor de aproximadamente 45 minutos. En el caso del ensayo en el que se había añadido inhibidor, se consiguió una C/S similar a los 45 minutos pero se continuó aumentando hasta que se alcanzó un máximo a los 260 a 330 minutos.

Tabla 3: Efecto del inhibidor en el rendimiento de la caustificación de la técnica anterior

Muestra	A (g/l)	C (g/l)	S (g/l)	A/C	C/S	TS (g/l)
Licor de partida	92,7	138,8	170,6	0,668	0,813	227,1
Técnica anterior	81,9	137,8	155,2	0,594	0,888	207,0
Técnica anterior + inhibidor	82,6	141,8	154,7	0,583	0,917	205,8

Tabla 4: Análisis de sólidos típicos a una C/S máxima (% de peso en seco)

Muestra	CaO	Al ₂ O ₃	CO ₂	Otros	Eficiencia de la cal
Técnica anterior	50,6	9,2	20,6	19,6	54,3 %
Técnica anterior + inhibidor	52,6	3,8	31,0	12,6	78,6 %

La eficiencia de la cal se calculó basándose en el contenido de CO₂ dividido entre el contenido de CaO, expresado en forma de una relación molar y corregido para la cal disponible y el contenido de alúmina de la cal hidratada original.

- 5 Puede verse que la adición del inhibidor ha dado como resultado un considerable aumento de la eficiencia del uso de la cal, reflejándose ambas cosas en el máximo de C/S mucho mayor y en la mayor concentración de alúmina del licor caustificado. Este último aspecto resulta aparente también a partir del análisis de sólidos, que muestra que se producen pérdidas de alúmina sustancialmente inferiores. No obstante, estos resultados se obtienen a expensas de un tiempo de reacción mucho más largo, que se puede reducir ya sea proporcionando un volumen adicional del tanque del caustificador o bien elevando la velocidad de la reacción mediante un incremento de la temperatura. Sin embargo, los mejores resultados se obtienen usando una de las realizaciones preferidas que se describen en los ejemplos.

Procedimiento de caustificación perfeccionado (ejemplo 2)

- 15 Se simuló el uso del procedimiento de caustificación perfeccionado en una forma básica (tal como se describe en el ejemplo 2) por medio de una reacción por lotes en un reactor Parr de 3,75 litros. La simulación constaba de dos partes - formación de hidrocálumita a 80 °C seguido de un rápido calentamiento y reacción de la mezcla a 120 °C. Debido a la elevada masa térmica y a la baja velocidad de calentamiento de los reactores Parr, fue necesario hacer reaccionar la cal en un volumen reducido de licor a 80 °C y añadir a continuación el resto del licor a una temperatura mucho más elevada para conseguir un rápido calentamiento de la mezcla a 120 °C.

- 20 Se añadió al reactor licor de descarga de la primera torre de lavado (500 ml) y se calentó a 80 °C. Se llenó un segundo reactor Parr de dos litros de capacidad con licor de descarga de la primera torre de lavado (1,500 litros) y se calentó a 185 °C. A los 500 ml de licor del primer reactor se le añadió precalentada a 80 °C una lechada de una cal hidratada de calidad industrial (38,01 g) en 210 ml de agua desionizada. Se calculó esta cantidad de cal para conseguir un objetivo de C/S de 0,950 (suponiendo una eficiencia del 100 %). Se cerró herméticamente inmediatamente el reactor y se dejó que reaccionará durante diez minutos a 80 °C bajo control termostático. Se agitó usando rotores de turbina de doble hoja inclinada funcionando a 200 rpm. Al finalizar la reacción de diez minutos, durante la cual se formó hidrocálumita, se transfirieron a presión los contenidos del segundo reactor al primer reactor. Al mezclar, la temperatura combinada del licor y de la lechada del primer reactor fue de 120 °C. Esta temperatura se mantuvo a continuación por medio de control termostático. Se dejó que la mezcla, todavía agitada a 200 rpm, reaccionara durante 90 minutos. Se tomaron muestras a intervalos regulares tanto del licor como de los sólidos. Las muestras de licor se analizaron determinando A, C y S y el contenido total de sodio. Se analizó la composición de elementos de los sólidos mediante análisis XRF y su contenido de CO₂ mediante acidificación y medición del gas desprendido.

Procedimiento de caustificación perfeccionado (ejemplo 2) - Efecto del inhibidor

- 35 Se repitió el procedimiento de ensayo descrito anteriormente, con la adición de 0,5 g de gluconato sódico al reactor de 3,75 litros al final de la etapa de formación de hidrocálumita de 10 minutos. Esto dio una concentración final de aproximadamente 0,25 g/l en el licor combinado durante la reacción de caustificación principal.

Se llevó a cabo también un ensayo similar usando sacarosa como inhibidor. En este caso la sacarosa se añadió al licor combinado al comienzo de la reacción, a una concentración de 2,0 g/l.

- 40 En las Tablas 5 y 6 siguientes se resumen resultados típicos de cada uno de los ensayos anteriores mostrando respectivamente los análisis del licor y de los sólidos. Como referencia, los resultados se comparan con un ensayo repetido de la técnica anterior. En cada caso, los resultados mostrados representa la máxima C/S que se obtuvo durante la reacción. Para el procedimiento de la técnica anterior esto se consiguió después de 45 minutos de reacción, mientras que para el procedimiento perfeccionado sin inhibidor sólo se necesitaron 2 minutos. Se consiguió también una C/S similar en dos minutos en el caso del procedimiento perfeccionado al que se había añadido el inhibidor, aunque sin embargo la C/S continuó aumentando más allá de este punto hasta que, finalmente, se alcanzó un máximo después de aproximadamente 45 a 60 minutos.

Tabla 5: Análisis típicos del licor a una C/S máxima

Muestra	A (g/l)	C (g/l)	S (g/l)	A/C	C/S	TS (g/l)
Licor de partida	86,8	133,9	166,4	0,648	0,805	229,0
Técnica anterior	77,1	134,5	152,5	0,573	0,882	200,9
Ejemplo 2	77,3	136,1	151,7	0,568	0,897	207,1
Ejemplo 2 + inhibidor	78,8	141,2	152,8	0,558	0,924	208,0

Tabla 6: Análisis de sólidos típicos a una C/S máxima (% de peso en seco)

Muestra	CaO	Al ₂ O ₃	CO ₂	Otros	Eficiencia de la cal
Técnica anterior	50,6	9,2	20,8	19,4	54,8 %
Ejemplo 2	51,6	6,6	26,6	15,2	68,8 %
Ejemplo 2 + inhibidor	52,8	3,6	34,4	9,2	86,9 %

5

La eficiencia de la cal se calculó basándose en el contenido de CO₂ dividido entre el contenido de CaO, expresado en forma de una relación molar y corregido para la cal disponible y el contenido de alúmina de la cal hidratada original.

10

El licor elegido para demostrar el procedimiento tiene una concentración 'S' superior a la que normalmente se usa para la caustificación en la mayoría de las refinerías de procedimiento Bayer. La razón por la que un licor de este tipo normalmente no se usaría para este fin resulta evidente a partir de los resultados de eficiencia que se muestran en la Tabla 6. La eficiencia de la cal mostrada para el procedimiento de la técnica anterior (54 %) se obtuvo a partir de una muestra tomada a una C/S máxima para la reacción y, por lo tanto, representa la máxima eficiencia obtenida. Este óptimo rara vez se alcanza en la práctica industrial por lo que la eficiencia será por lo general sustancialmente inferior a esta.

15

Por el contrario, para el procedimiento del ejemplo 2 se observaron una C/S máxima más alta y una eficiencia de la cal mejorada de manera sustancial. La C/S máxima se alcanza rápidamente (2 minutos) y se mantiene allí durante aproximadamente otros 8 minutos antes de que resulte significativa una regresión.

20

El resultado es todavía más llamativo para el procedimiento del ejemplo 2 al que se ha añadido un inhibidor (gluconato sódico). En este caso se consiguió una C/S máxima aun más alta, con una eficiencia de la cal mayor a la del procedimiento de la técnica anterior en más del 30 %. Además, la regresión es extremadamente lenta: después de otros 30 minutos a temperatura, la C/S sólo había disminuido 0,002 puntos. Se obtuvieron resultados similares para el ensayo en el que se había usado sacarosa como inhibidor, alcanzándose una C/S idéntica de 0,924 pero con una eficiencia de la cal ligeramente inferior, del 84,0 %. No obstante, el tiempo necesario para alcanzar la C/S máxima usando sacarosa (5 minutos) es considerablemente inferior al requerido con el gluconato sódico.

25

Aparte de la ventaja tan evidente del gran aumento de la C/S del licor y la elevada eficiencia de la cal, este ejemplo demuestra la tolerancia del procedimiento a las altas concentraciones de licor y a las variaciones en el tiempo de residencia. Combinados, estos factores contribuyen a mejorar la estabilidad de la caustificación en la refinería Bayer. Además, se reducen de manera considerable las pérdidas de alúmina causadas por la formación de ATC, lo cual contribuiría a mejorar la productividad de la refinería.

30

Procedimiento de caustificación perfeccionado (ejemplo 5)

Se simuló en el laboratorio la aplicación del procedimiento de caustificación perfeccionado en su realización preferida (tal como se describe en el ejemplo 5) llevando a cabo una serie de reacciones por lotes en secuencia en un reactor Parr de 3,75 litros. Cada uno de los ciclos de la serie constaba de dos etapas: formación de la hidrocalumita a 80 °C en un licor previamente caustificado (la reacción de caustificación primaria) y preparación de este licor previamente caustificado usando la hidrocalumita formada de esta manera (la reacción de caustificación secundaria).

35

5 Para iniciar una serie de ciclos primero se caustificaron varios litros de licor de descarga de la primera torre de lavado con una lechada de cal hidratada de calidad industrial (90,3 % de cal disponible en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) usando un procedimiento de caustificación convencional (de la técnica anterior). Después de la filtración y la eliminación de los sólidos recogidos, esto dio un licor previamente caustificado a partir del cual se pudo producir la muestra inicial de hidrocalumita.

10 Se dispusieron dos litros de este licor en el reactor Parr de 3,75 litros y se aumentó la temperatura hasta 80 °C, manteniéndola bajo control termostático. La cantidad de cal hidratada necesaria para conseguir un objetivo de C/S de 0,950 (a una eficiencia del 100 %) se mezcló para formar una lechada con agua desionizada en una botella de polipropileno de 500 ml, se equilibró a 80 °C y a continuación se transfirió de modo cuantitativo a la autoclave Parr para iniciar la reacción. Se agitó usando rotores de turbina de doble hoja inclinada funcionando a 200 rpm. Después de dejarlo durante 30 minutos para que finalizara la reacción, se filtró al vacío todo el contenido del reactor usando un embudo Büchner y un matraz de filtración. Los sólidos residuales y el licor restante del reactor Parr se lavaron en el embudo de filtración con agua desionizada caliente. La torta de filtro se lavó además con agua desionizada caliente para eliminar el licor arrastrado (aunque es innecesario en un uso normal, hizo falta este procedimiento para facilitar el cálculo del equilibrio de masas).

15 Se añadió al reactor licor de descarga de la primera torre de lavado (500 ml) y se calentó a 80 °C. Se llenó un segundo reactor Parr de dos litros de capacidad con licor de descarga de la primera torre de lavado (1,500 litros) y se calentó a 185 °C. La torta húmeda de hidrocalumita preparada en la etapa anterior se incorporó a los 500 ml del licor del primer reactor. De inmediato se cerró herméticamente el reactor y se puso en marcha el agitador para dispersar los sólidos. Después de dejar aproximadamente dos minutos para que se dispersaran los sólidos y se alcanzara el equilibrio térmico, se transfirieron a presión los contenidos del segundo reactor al primer reactor. Al mezclar, la temperatura combinada del licor y de la lechada en el primer reactor fue de 120 °C. Esta temperatura se mantuvo después por medio de control termostático. Se dejó que la mezcla reaccionará durante 2 minutos mientras seguía agitándose a 200 rpm.

20 Después de la reacción se tomó una muestra de la lechada e inmediatamente se filtró a través de una membrana de filtro Supor de 0,45 μm . Se analizó el filtrado para determinar A, C y S y el contenido total de sodio. Se lavaron a fondo los sólidos en el filtro con agua desionizada. Se recogió la torta húmeda para examinarla mediante difracción de rayos X (DRX). Los sólidos restantes se secaron al vacío parcial (104 mm Hg) a 105 °C y se analizaron su composición elemental mediante fluorescencia de rayos X (FRX) y su contenido de CO_2 por medio de la acidificación y la medición del gas desprendido.

25 Después de la reacción se tomó una muestra de la lechada e inmediatamente se filtró a través de una membrana de filtro Supor de 0,45 μm . Se analizó el filtrado para determinar A, C y S y el contenido total de sodio. Se lavaron a fondo los sólidos en el filtro con agua desionizada. Se recogió la torta húmeda para examinarla mediante difracción de rayos X (DRX). Los sólidos restantes se secaron al vacío parcial (104 mm Hg) a 105 °C y se analizaron su composición elemental mediante fluorescencia de rayos X (FRX) y su contenido de CO_2 por medio de la acidificación y la medición del gas desprendido.

30 Se transfirieron los contenidos del reactor a un filtro a presión equipado con un filtro Supor de 0,45 μm . Se recogió el filtrado con objeto de usarlo para iniciar el siguiente ciclo del procedimiento. Se produjo una pérdida de algo de licor debido al muestreo y a la transferencia de la lechada. Se permitió entonces una tolerancia en el ciclo posterior ajustando la carga de cal en la reacción de caustificación primaria y reduciendo el volumen del licor de descarga de la primera torre de lavado en la reacción de caustificación secundaria. Se repitió este procedimiento hasta que se terminaron cuatro ciclos completos del procedimiento.

Procedimiento de caustificación perfeccionado (ejemplo 5) - Efecto del inhibidor

35 Se repitió el procedimiento de ensayo descrito anteriormente, con la adición al reactor de 3,75 litros de 1,0 g de gluconato sódico con la hidrocalumita al inicio de la reacción de caustificación secundaria. Esto dio una concentración final de aproximadamente 0,5 g/l en el licor combinado durante la reacción de caustificación secundaria. Para compensar el efecto de retardo del inhibidor, se dejó un tiempo de residencia de 120 minutos para la reacción secundaria.

Procedimiento de caustificación perfeccionado (ejemplo 5) - C/S máxima

40 Para demostrar la capacidad de este procedimiento para conseguir una causticidad (C/S) muy alta del licor se repitió el procedimiento anterior con una carga de cal mayor, calculada para conseguir el objetivo de una C/S de 1,00. Se repitió el procedimiento de ensayo descrito anteriormente, con la adición al reactor de 3,75 litros de 1,0 g de gluconato sódico con la hidrocalumita al inicio de la reacción de caustificación secundaria. Esto dio una concentración final de aproximadamente 0,5 g/l en el licor combinado durante la reacción de caustificación secundaria. Para compensar el efecto de retardo del inhibidor y permitir a la reacción tiempo suficiente para conseguir el objetivo de una C/S mucho mayor, se dejó un tiempo de residencia de 150 minutos para la reacción secundaria.

45 En las Tablas 7 y 8 siguientes se resumen resultados típicos de cada uno de los ensayos del ejemplo 5 descritos con anterioridad, mostrando respectivamente los análisis del licor y de los sólidos. Los resultados se comparan para referencia con el procedimiento de la técnica anterior.

Tabla 7: Análisis típicos del licor a una C/S máxima

Muestra	A (g/l)	C (g/l)	S (g/l)	A/C	C/S	TS (g/l)
Licor de partida	92,4	138,3	170,2	0,668	0,813	231,7
Técnica anterior	81,9	137,8	155,2	0,594	0,888	207,0
Ejemplo 5	80,5	137,6	151,2	0,585	0,910	199,0
Ejemplo 5 + inhibidor	81,1	143,5	153,9	0,565	0,932	199,9
Ejemplo 5: C/S máxima	80,0	144,5	151,3	0,554	0,955	200,0

Tabla 8: Análisis de sólidos típicos a una C/S máxima (% de peso en seco)

Muestra	CaO	Al ₂ O ₃	CO ₂	Otros	Eficiencia de la cal
Técnica anterior	50,6	9,2	20,6	19,6	54,3 %
Ejemplo 5	51,8	6,6	25,4	16,2	65,4 %
Ejemplo 5 + inhibidor	52,6	2,8	35,9	8,7	91,1 %
Ejemplo 5: C/S máxima	52,2	3,8	33,1	10,9	84,6 %

De los anteriores resultados puede verse que la realización preferida del procedimiento, tal como se describe en el ejemplo 5, ofrece ventajas significativas frente al procedimiento de la técnica anterior, tanto en la C/S que puede 5 conseguirse como en la eficiencia del uso de la cal. En el ejemplo anterior, la eficiencia de la cal superaba el 91 %. La realización preferida ofrece también ventajas frente a la del ejemplo 2. Sin la presencia de un aditivo, la eficiencia del uso de la cal es similar a la del ejemplo 2, pero se alcanza una relación C/S mucho más alta (0,910 frente a 0,897). Con un inhibidor presente se consiguen una mayor eficiencia de la cal (91,1 % frente al 86,9 %) y una 10 relación C/S más alta (0,932 frente a 0,924). Sin embargo, la ventaja más importante de la realización preferida frente a la que se ha descrito en el ejemplo 2 puede verse remitiéndonos a los resultados para el ensayo en el que se pretendía una C/S máxima. Usando la realización preferida del procedimiento es posible conseguir una causticidad extremadamente alta del licor (C/S de 0,955 o superior), y todavía con una eficiencia de la cal notablemente mejorada (superior al 80 %) frente al procedimiento de la técnica anterior. Se puede conseguir una 15 causticidad del licor superior a ésta a expensas de una eficiencia de la cal que se degrada de modo progresivo.

A partir de los ejemplos del procedimiento y de la descripción de las diversas implementaciones que son posibles, resulta evidente que el procedimiento perfeccionado de caustificación que se da a conocer en el presente documento tiene muchas ventajas significativas frente a la tecnología de caustificación tal como se practica en la actualidad. Entre ellas se incluyen:

20 [a] La eficiencia del uso de la cal es extremadamente alta (puede lograrse más del 90 %), incluso con licores bastante concentrados.

[b] Ha aumentado de manera sustancial (superior a 0,955) la relación C/S que puede lograrse, incluso con licores bastante concentrados, permitiendo mayores concentraciones cáusticas en la planta y una mayor productividad. Pueden conseguirse incluso relaciones C/S más altas a expensas de alguna pérdida de la eficiencia de la cal.

25 [c] Se produce un producto residual de carbonato de calcio puro, creando el potencial de reciclar la cal a través de un horno de cal pequeño, con más reducciones potenciales en el consumo de cal.

[d] Se reduce en gran medida la pérdida de alúmina debida a la formación de especies no deseadas de aluminato de calcio. Se mejora la recuperación de alúmina a partir de bauxita, dando como resultado un aumento en la producción.

30 [e] La caustificación es por lo general mucho más rápida, dando como resultado volúmenes de tanque reducidos y una instalación más compacta.

[f] El rendimiento es estable a pesar de las variaciones en la composición y los flujos del licor.

Reducción de las emisiones indirectas de dióxido de carbono debido a una mayor eficiencia de la refinera y

reducción del desperdicio de cal.

[g] Sencillo de implementar en prácticamente cualquier refinería.

[h] Volumen de residuos reducido debido al consumo mínimo de cal - ahorros potenciales en los costes de eliminación de residuos y de almacenamiento.

5 [i] Posibilidad de distribuir la reacción de caustificación por partes a lo largo de dos o más corrientes de licor de la refinería.

[j] Posibilidad de implementar múltiples procedimientos de caustificación en varios lugares de la refinería.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la caustificación de licores Bayer en una refinería de alúmina, incluyendo el procedimiento las etapas de:

añadir un inhibidor adecuado a un licor Bayer para estabilizar la formación de una especie de hidrocalumita durante la caustificación para inhibir la reacción no deseable de la especie de hidrocalumita para formar aluminato tricálcico, pudiéndose aumentar la relación C/S del licor alcanzable, en donde "C" es la suma de las concentraciones de aluminato de sodio e hidróxido de sodio expresada como una concentración equivalente de carbonato de sodio y "S" es la suma de "C" y la concentración real de carbonato de sodio expresada como una concentración equivalente de carbonato de sodio.

5

2.- El procedimiento para la caustificación de licores Bayer tal como se define en la reivindicación 1, en donde dicho inhibidor es un agente complejante y/o agente tensioactivo que es capaz de ser adsorbido en sitios activos de la superficie de la especie de hidrocalumita para inhibir la difusión de especies activas en estos sitios.

10

3.- El procedimiento para la caustificación de licores Bayer tal como se define en la reivindicación 2, en donde los agentes tensioactivos apropiados incluyen azúcares tales como sacarosa y glucosa y polisacáridos tales como almidón.

15

4.- El procedimiento para la caustificación de licores Bayer tal como se define en la reivindicación 2, en donde como dicho inhibidor se usan agentes tensioactivos orgánicos aniónicos.

5.- El procedimiento para la caustificación de licores Bayer tal como se define en la reivindicación 4, en donde dichos agentes tensioactivos orgánicos aniónicos se seleccionan de entre el grupo constituido por los materiales siguientes, sus sales y derivados: cualquier homopolímero o copolímero aniónico (por ej. ácido poliacrílico y sus copolímeros con acrilamida, o polímeros que llevan grupos funcionales hidroxamato), ácidos hidroxámicos, ácidos húmicos y tánicos, lignosulfonatos, ácidos grasos, ácidos carboxílicos sulfonatados, ácidos carboxílicos y ácidos polihidroxicarboxílicos.

20

6.- El procedimiento para la caustificación de licores Bayer tal como se define en la reivindicación 1, en donde el procedimiento perfeccionado comprende además la etapa de calentar el licor durante la caustificación a temperaturas dentro del intervalo de 100 °C a 180 °C.

25

7.- El procedimiento para la caustificación de licores Bayer tal como se define en la reivindicación 6, en donde se calienta el licor a entre 120 °C y 140 °C.

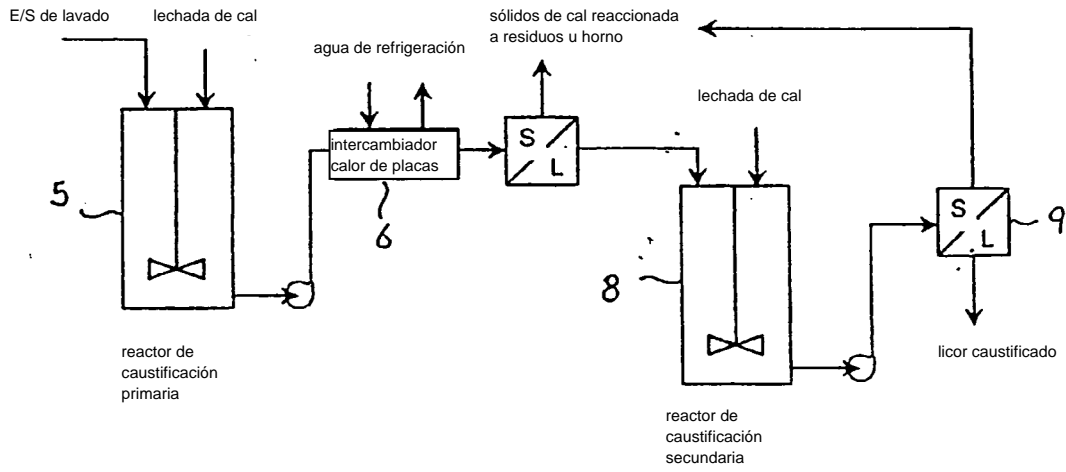


FIG. 1.

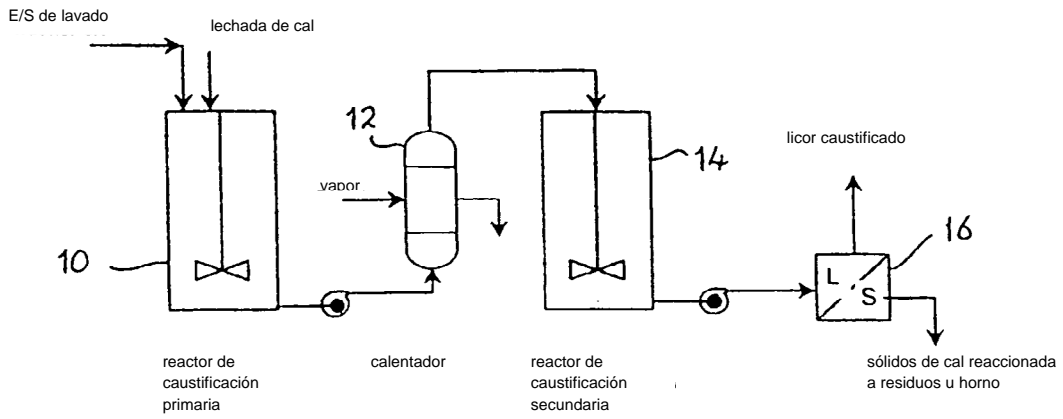


FIG. 2.

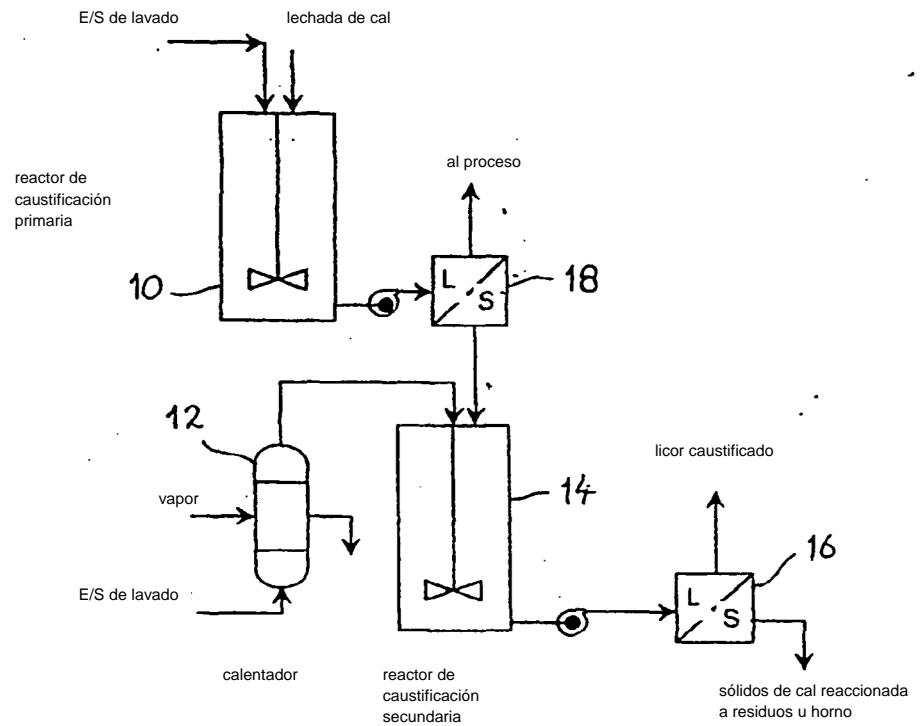


FIG. 3.

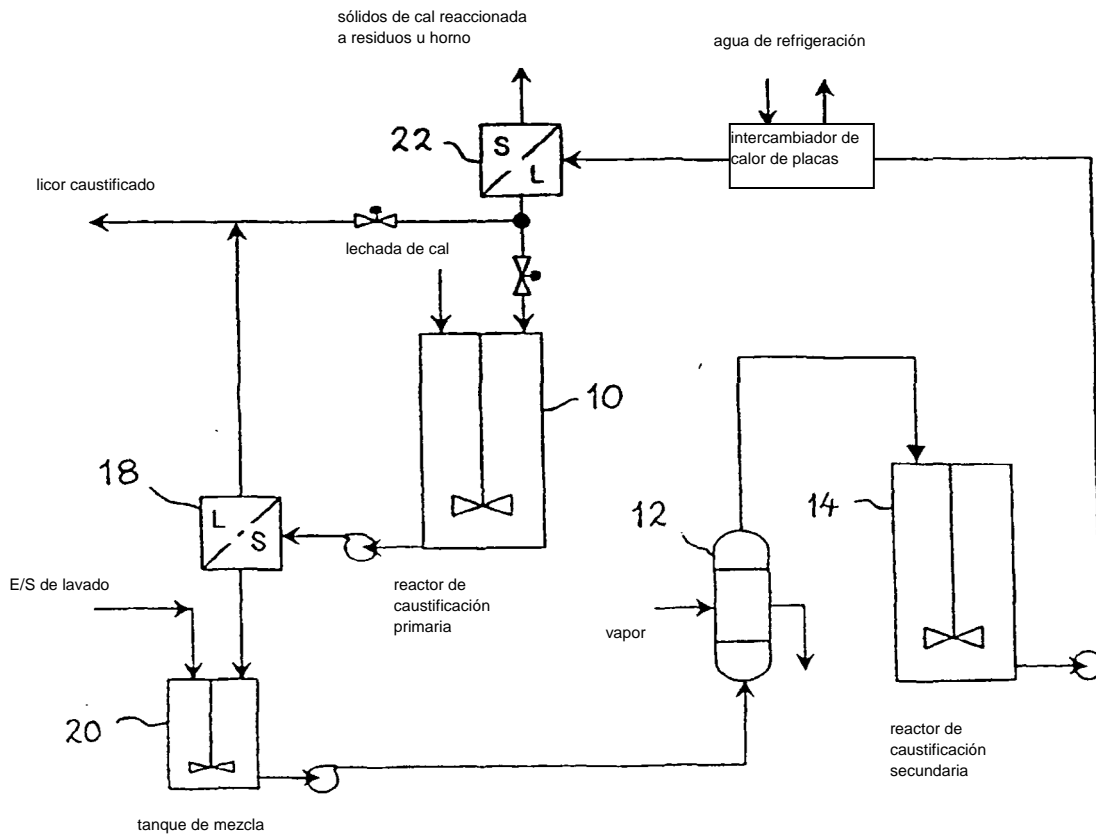


FIG. 4.

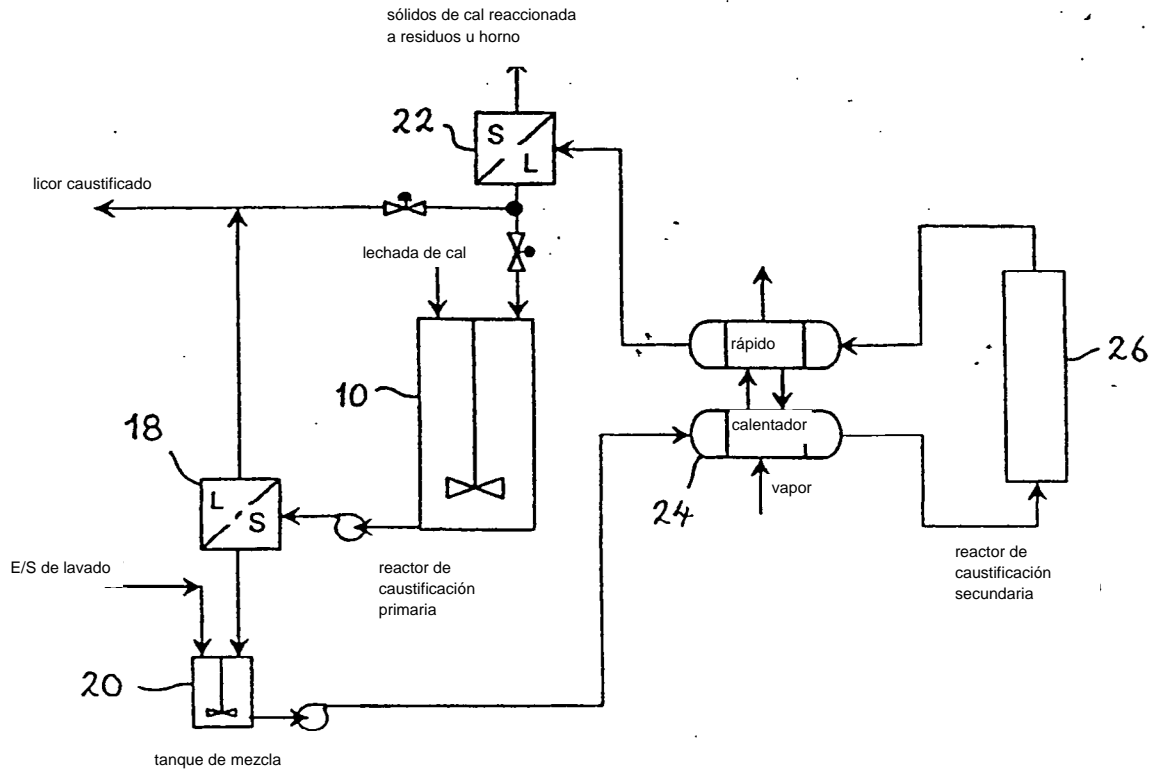


FIG. 5.

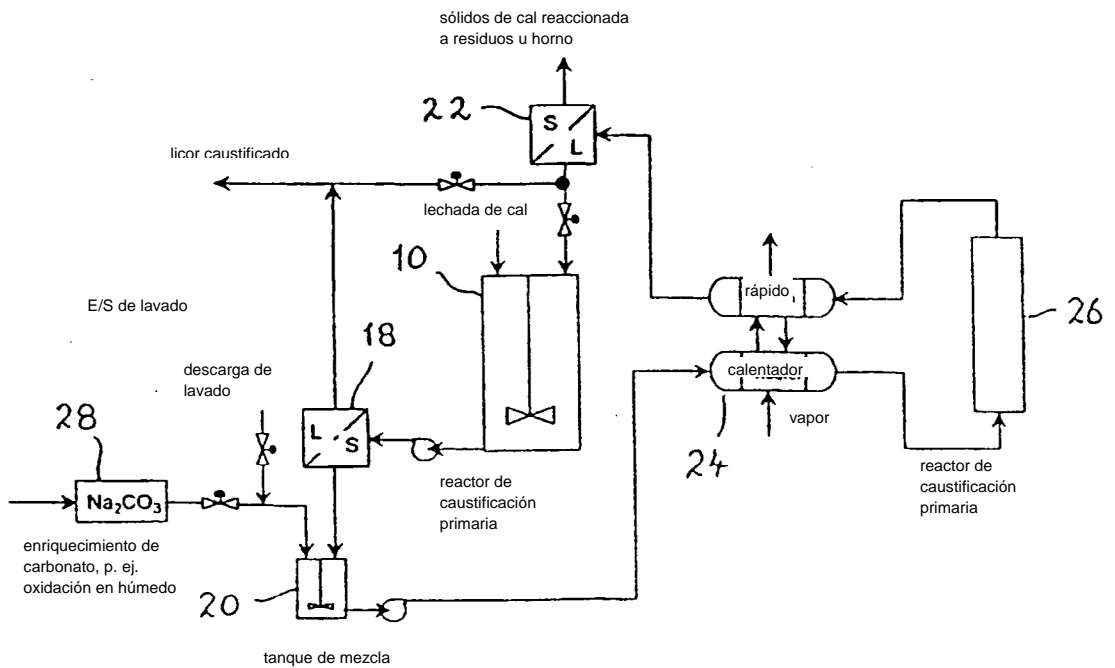


FIG. 6.