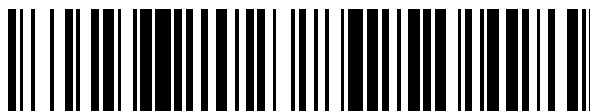


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 094**

51 Int. Cl.:

C01D 7/12 (2006.01)

E21B 43/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2012** **E 12199138 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017** **EP 2607313**

54 Título: **Extracción por disolución de mena que contiene carbonato y bicarbonato de sodio**

30 Prioridad:

23.12.2011 US 201161579652 P

23.12.2011 US 201161579654 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
27.03.2018

73 Titular/es:

SOLVAY SA (100.0%)
Rue de Ransbeek, 310
1120 Brussels, BE

72 Inventor/es:

PHILLIP, JAMES D. y
VANDENDOREN, ALAIN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 661 094 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

Extracción por disolución de mena que contiene carbonato y bicarbonato de sodio

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para la recuperación de cantidades valiosas de álcali por medio de extracción por disolución de una mena que contiene una sal doble de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio, por ejemplo, trona o wegscheiderita, abordando dicho método la cuestión de la disolución incongruente de esta sal doble.

Antecedentes

Los depósitos subterráneos que comprenden tanto carbonato de sodio como bicarbonato de sodio tienen una composición variable de una locación a otra, tal como puede esperarse, sin embargo, los mayores depósitos que pueden desarrollarse comercialmente tienen generalmente una de dos composiciones básicas. Uno de los minerales de (bi)carbonato de sodio que se producen de manera natural se conoce como "wlegscheiderita" y también puede denominarse "decemita". Este mineral contiene el 29,6% de Na_2CO_3 y el 70,4% de NaHCO_3 en peso en forma de tres moléculas de NaHCO_3 por cada molécula de Na_2CO_3 tal como sigue: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{NaHCO}_3$.

El segundo mineral de (bi)carbonato de sodio es el mineral que se produce de manera natural denominado "trona". La trona bruta es un mineral que puede contener hasta el 99% de sesquicarbonato de sodio (de manera general aproximadamente el 70-99%). El sesquicarbonato de sodio es una sal doble de carbonato de sodio - bicarbonato de sodio que tiene la fórmula $(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ y que contiene el 46,90% en peso de Na_2CO_3 , el 37,17% en peso de NaHCO_3 y el 15,93% en peso de H_2O . La trona bruta también contiene, en cantidades menores, cloruro de sodio (NaCl), sulfato de sodio (Na_2SO_4), materia orgánica y componentes insolubles tales como arcilla y esquistos. Un análisis típico de la mena de trona extraída en Green River se muestra en la tabla 1. La trona es importante desde un punto de vista comercial en los Estados Unidos al menos debido a los depósitos muy grandes en el Estado de Wyoming. El álcali más valioso producido a partir de trona es el carbonato de sodio (Na_2CO_3). El carbonato de sodio es uno de los productos básicos alcalinos de mayor volumen producidos en los Estados Unidos. En 2007, el carbonato de sodio a base de trona de Wyoming comprendía aproximadamente el 91% de la producción total de ceniza de sosa en los EE. UU. El carbonato de sodio encuentra su uso principal en la industria de elaboración de vidrio y para la producción de bicarbonato sódico, detergentes y productos de papel. Otros productos tales como el bicarbonato de sodio (NaHCO_3), el sulfito de sodio (Na_2SO_3), la sosa cáustica (NaOH), el sesquicarbonato de sodio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), un fosfato de sodio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) u otros productos químicos que contienen sodio pueden producirse también a partir de trona.

TABLA 1

Constituyente	Porcentaje en peso
Na_2CO_3	43,2 - 45
NaHCO_3	33,7 - 36
H_2O (cristalina y humedad libre)	15,3 - 15,6
NaCl	0,004 - 0,1
Na_2SO_4	0,005 - 0,01
Insolubles	3,6 - 7,3

La mayoría de las operaciones de extracción realizaban alguna forma de extracción mecánica de mena subterránea usando técnicas adaptadas a partir de la industria de la minería del carbón. Existen una variedad de sistemas y técnicas de extracción diferentes (tal como minería de tajo largo, minería de tajo corto, minería de cámaras y pilares, o diversas combinaciones) para extraer mecánicamente una mena que contiene (bi)carbonato de sodio de formaciones subterráneas. Los grandes depósitos de mineral de trona en el suroeste de Wyoming cerca de la cuenca del Green River se han extraído mecánicamente desde finales de la década de 1940 y se han explotado mediante cinco operaciones de extracción independientes a lo largo del periodo de intervención. La profundidad nominal por debajo de la superficie de estas operaciones de extracción oscila entre aproximadamente 800 pies y 2000 pies. Aunque puede emplearse cualquiera de estas diversas técnicas de extracción para extraer la mena de trona, cuando se usa una técnica de extracción mecánica, se prefiere la minería de tajo largo.

Para recuperar estos productos de álcali valiosos, el denominado proceso comercial "monohidratado" se usa frecuentemente para producir ceniza de sosa a partir de trona. Cuando la trona es extrae mecánicamente, la mena de trona triturada se calcina (es decir, se calienta) para convertir el bicarbonato de sodio en carbonato de sodio, expulsar el agua de cristalización y formar ceniza de sosa bruta. La ceniza de sosa bruta se disuelve entonces en agua y se separa el material insoluble de la disolución resultante. Se alimenta una disolución transparente de carbonato de sodio a un cristizador de monohidrato, por ejemplo, un sistema de evaporador de alta temperatura que tiene generalmente uno o más efectos (denominado en ocasiones "cristalizador evaporador"), en el que parte del agua se evapora y parte del carbonato de sodio forma cristales de monohidrato de carbonato de sodio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Los cristales de monohidrato de carbonato de sodio se eliminan de las aguas madre y entonces se

secan para convertir los cristales en ceniza de sosa densa. La mayoría de las aguas madre se recirculan de vuelta al sistema de evaporador para un procesamiento adicional para dar cristales de monohidrato de carbonato de sodio.

La minería de tajo largo, la minería de tajo corto y la minería de cámaras y pilares requieren que los mineros y la maquinaria pesada estén bajo tierra. El coste de los métodos de extracción mecánica para la trona es elevado, representando hasta el 40 por ciento de los costes de producción para la ceniza de sosa. Además, la recuperación de trona mediante estos métodos se vuelve más difícil ya que los lechos más gruesos (reservas accesibles más fácilmente) de depósitos de trona con una alta calidad (menos contaminantes) se explotaron en primer lugar y ahora están agotándose. Por tanto, la producción de carbonato de sodio usando la combinación de técnicas de extracción mecánicas seguidas por el proceso de monohidrato está volviéndose más cara, a medida que los depósitos de trona de mayor calidad se agotan y aumentan los costes de mano de obra y de energía. Además, el desarrollo de nuevas reservas es caro, lo que requiere una inversión de capital de hasta cientos de millones de dólares para perforar nuevos pozos de extracción y para instalar los equipos de extracción y de seguridad (ventilación) relacionados.

Reconociendo las limitaciones económicas y físicas de técnicas de extracción mecánica bajo tierra, se han propuesto diversas técnicas de extracción por disolución. La extracción por disolución permite la recuperación de índices de sodio de la formación subterránea que comprende mena soluble en agua sin la necesidad de perforar pozos de extracción costosos y emplear trabajadores en minas subterráneas. En su forma más simple, la extracción por disolución comprende inyectar agua o una disolución acuosa en una cavidad de la formación subterránea, permitir que la disolución disuelva tanta mena soluble en agua como sea posible, bombear la salmuera resultante a la superficie y recuperar la mena disuelta a partir de la salmuera.

Con respecto a las menas que contienen carbonato de sodio y bicarbonato de sodio (denominadas en ocasiones "mena que contiene (bi)carbonato de sodio"), aunque la trona es más soluble que la wegscheiderita en agua a temperatura ambiente, estas menas son todavía de solubilidad relativamente baja en comparación con otros minerales que se producen de manera natural extraídos "*in situ*" con técnicas de extracción por disolución, tales como halita (en su mayoría cloruro de sodio) y potasa (en su mayoría cloruro de potasio). Por tanto, implementar una técnica de extracción por disolución para explotar menas que contienen (bi)carbonato de sodio, especialmente aquellas que no serían económicamente viables de extraer por medio de técnicas de extracción mecánica, supone un reto bastante grande.

Un primer esfuerzo puede encontrarse en una técnica de extracción por disolución propuesta en la patente estadounidense n.º 2.388.009 concedida a Pike. Pike da a conocer un método de producción de ceniza de sosa a partir de depósitos de trona subterráneos en Wyoming inyectando una salmuera calentada que contiene sustancialmente más carbonato que bicarbonato, que está insaturada con respecto a la trona, retirando la disolución de la formación, retirando la materia orgánica de la disolución con un adsorbente, separando la disolución del adsorbente, cristalizando y recuperando sesquicarbonato de sodio a partir de la disolución, calcinando el sesquicarbonato para producir ceniza de sosa y reinyectando las aguas madre de la etapa de cristalización en la formación.

Otra patente concedida a Pike, patente estadounidense n.º 2.625.384, da a conocer otro método de extracción por disolución que usa agua como disolvente a temperaturas ambientales para extraer trona de secciones explotadas existentes de los depósitos de trona. La disolución posterior se retira de la mina y se calienta antes de disolver trona extraída seca adicional en la disolución para formar un licor de carbonato que tiene índices más concentrados de sales de sodio que pueden procesarse posteriormente para dar carbonato de sodio.

Sin embargo, el proceso de extracción por disolución para una mena que contiene (bi)carbonato de sodio no es tan simple como en el caso de la extracción por disolución de menas de sales simples tal como para recuperar cloruro de sodio o cloruro de potasio, debido a las relaciones de solubilidad complejas en la mena que contiene sesquicarbonato de sodio (componente principal de la trona) o wegscheiderita. Un factor de complicación en la disolución *in situ* de estos tipos de menas de sal doble subterráneas es que el carbonato de sodio y el bicarbonato de sodio tienen solubilidades y tasas de disolución en agua diferentes. Estas solubilidades incongruentes del carbonato de sodio y el bicarbonato de sodio pueden provocar el "enmascaramiento" de bicarbonato de sodio (denominado en ocasiones "enmascaramiento de bicarbonato") durante la extracción por disolución.

El enmascaramiento se produce cuando el bicarbonato, que se ha disuelto en la disolución de extracción tiende a salir de la disolución depositándose sobre el frente expuesto de la mena a medida que aumenta la saturación de carbonato en la disolución, obturando así el frente de disolución y "enmascarando" sus cantidades valiosas de carbonato impidiendo su disolución y recuperación adicionales. Por tanto, el enmascaramiento puede ralentizar la disolución y puede dar como resultado que se dejen atrás cantidades significativas de reservas en la mina.

Puede mostrarse que el problema mencionado anteriormente surge porque, cuando se disuelve trona, por ejemplo, en agua, las fracciones tanto de bicarbonato de sodio como de carbonato de sodio empiezan a disolverse al mismo tiempo hasta que la disolución alcanza la saturación con respecto al bicarbonato de sodio. Desafortunadamente, la fase líquida resultante que existe en este punto está en equilibrio con el bicarbonato de sodio en la fase sólida, y el carbonato de sodio continúa disolviéndose mientras el bicarbonato empieza a precipitar hasta que la disolución

resultante final está en un estado de equilibrio con el sesquicarbonato de sodio (trona) como fase sólida estable, de hecho, alcanzada, en la que una parte sustancial del bicarbonato de sodio precipita de la disolución y mucho más del carbonato de sodio se ha disuelto. La wegscheiderita se comporta más o menos como la trona, porque ambas se disuelven según sus respectivas composiciones en porcentaje de sólidos de bicarbonato de sodio y carbonato de sodio, sin embargo, más carbonato de sodio quiere disolverse y, debido a esto, provoca que parte del bicarbonato de sodio vuelva a precipitar. El estado de equilibrio resultante es uno en el que sustancialmente más carbonato de sodio y mucho menos bicarbonato de sodio se encuentra en la fase de disolución, que lo que estaba presente en la composición mineral en fase sólida original.

Es este fenómeno de la naturaleza inestable tanto de la trona como de la wegscheiderita en disolución en presencia del mineral en fase sólida el responsable del problema de obturación. Más específicamente, el bicarbonato de sodio que precipita lo hace sobre el entorno, produciendo así una barrera que inhibe la acción de disolvente del agua sobre el carbonato de sodio más soluble en agua atrapado y sellado bajo el bicarbonato de sodio que se ha vuelto a depositar. El resultado neto de este fenómeno es el cambio progresivo de la composición efectiva de la formación sobre la que actúa el disolvente acuoso hasta que parece estar compuesta solo de bicarbonato de sodio. En otras palabras, a medida que precipita cada vez más bicarbonato de sodio, este depósito sella los intersticios a través de los cuales el disolvente acuoso puede obtener acceso al carbonato de sodio en la formación, permitiendo de ese modo que el disolvente acuoso actúe sobre cantidades sucesivamente menores de carbonato de sodio hasta que aproximadamente todo lo que puede alcanzar el disolvente acuoso es la propia barrera de bicarbonato de sodio. Tal como se estableció anteriormente, ambos minerales que contienen (bi)carbonato de sodio que se producen de manera natural (concretamente, wegscheiderita y trona) se comportan de la misma manera. La nahcolita, un mineral que contiene principalmente bicarbonato de sodio, no sufre un fenómeno de este tipo debido al hecho de que la nahcolita está esencialmente libre de carbonato de sodio.

Por tanto, se espera que la extracción por disolución a largo plazo de un mineral que contiene (bi)carbonato de sodio pueda producir salmueras con índices de carbonato de sodio menores e índices de bicarbonato de sodio mayores que los observados inicialmente.

Esto requiere que un proceso sea capaz de manejar la calidad de salmuera cambiante o que la disolución incongruente tenga que evitarse mediante algunos medios.

El "enmascaramiento de bicarbonato" es un hecho que se ha reconocido como un problema que pertenece a la extracción por disolución de trona. Métodos para abordar tal fenómeno se describen, por ejemplo, en algunas patentes estadounidenses. La patente estadounidense n.º 3.184.287 concedida a Gancy da a conocer un método para impedir la disolución incongruente y el enmascaramiento de bicarbonato en la mina usando una disolución acuosa de un álcali, tal como hidróxido de sodio que tiene un mayor pH que el carbonato de sodio, como disolvente para la extracción por disolución. En el documento US'287, el disolvente de hidróxido de sodio acuoso usado en la extracción por disolución de trona se regenera mediante caustificación de carbonato de sodio acuoso con cal.

La patente estadounidense n.º 3.953.073 concedida a Kube y la patente estadounidense n.º 4.401.635 concedida a Frint también dan a conocer métodos de extracción por disolución que usan un disolvente que contiene hidróxido de sodio. El documento US'073 describe el uso de hidróxido de sodio acuoso para la extracción por disolución de trona y nahcolita, y de otras menas que contienen NaHCO_3 , y da a conocer que los requisitos de disolvente pueden cumplirse o bien mediante caustificación de ceniza de sosa con cal hidratada o bien mediante la conversión electrolítica de cloruro de sodio en hidróxido de sodio.

La patente estadounidense n.º 4.652.054 concedida a Copenhafer *et al.* da a conocer un proceso de extracción por disolución de un depósito de mena de trona subterráneo con hidróxido de sodio acuoso preparado electrodialíticamente en una célula de tres zonas en la que se recupera ceniza de sosa a partir de la disolución de extracción retirada.

La patente estadounidense n.º 4.498.706 concedida a Ilardi *et al.* da a conocer el uso de coproductos de la unidad de electrodiálisis, cloruro de hidrógeno e hidróxido de sodio, como disolventes acuosos independientes en un proceso de extracción por disolución integrado para recuperar ceniza de sosa. El hidróxido de sodio acuoso producido electrodialíticamente se utiliza como disolvente de extracción por disolución primario y el cloruro de hidrógeno acuoso producido conjuntamente se usa para extraer por disolución depósitos de mena contaminados con NaCl para recuperar una alimentación de salmuera para el funcionamiento de la unidad de electrodiálisis.

Desafortunadamente, para evitar la disolución incongruente, es necesario usar constantemente álcalis tales como hidróxido de sodio o cal durante la extracción por disolución, y debido a sus costes elevados, tal uso constante afecta de manera adversa a la economía de tales procesos de extracción por disolución.

El documento US2011/0127825A1 da a conocer un método de extracción por disolución *in situ* de un lecho de mena que contiene trona, que aborda las cuestiones del enmascaramiento de bicarbonato y la contaminación procedente del material en o por encima del techo de la mena. El documento proporciona un método que disuelve la base del lecho de trona para socavarla, permitir que material nuevo se mueva hacia abajo al hueco creado al tiempo que se

permite que el techo de la mena se hunda pero no se rompa (párrafos [0027]-[0028], [0041], reivindicación 1). Esto resuelve ambas cuestiones proporcionando un nuevo "frente libre" en un lecho de mena de trona (reponiendo de manera continua la superficie libre de la mena) para la disolución y minimizar la contaminación evitando una rotura y una caída masivas (párrafos [0029], [0161] y [0162]). Para favorecer la producción del socavamiento en la base de trona, el documento da a conocer una extracción por disolución en dos fases. El método puede comprender una fase de formación de socavamiento, en la que la cavidad socavada no se llena de líquido, seguida de una fase de producción, en la que la cavidad socavada se llena de líquido (párrafo [0155]). En el párrafo [0155] no se da a conocer ningún cambio de parámetro superficial (pH, OH, temp.) para estas dos fases. Es el volumen de disolvente dentro de la cavidad el que cambia en estas dos fases (cavidad sin llenar para favorecer la disolución lateral frente a la cavidad llena para favorecer la disolución desde todas las superficies libres incluyendo el techo de la cavidad). En el párrafo [0146], se da a conocer que en primer lugar se usa agua y entonces puede añadirse NaOH al agua para efectuar la conversión de bicarbonato en carbonato.

La patente estadounidense n.º 5.955.043 da a conocer un proceso para recuperar compuestos de sodio a partir de salmueras producidas mediante la extracción por disolución de un depósito de mena que contiene bicarbonato de sodio que se encarga del enmascaramiento de bicarbonato (col. 2, líneas 53-65). El proceso comprende la extracción por disolución con agua natural 10 usada como disolvente para producir una salmuera diluida que comprende bicarbonato y carbonato. Esta disolución se trata para reducir los niveles de bicarbonato, se somete a una etapa de cristalización, recirculándose la salmuera enriquecida con carbonato a la mena como disolvente acuoso (col. 7, línea 59 - col. 8, línea 24). El nivel de bicarbonato en la corriente de recirculación es del 1% (tabla 1).

Una corriente de licor de recirculación 16 puede calentarse con calor residual antes de recircularse a la mina 10 (col. 15, líneas 24-26). La corriente de licor de recirculación 16 puede tratarse con cal o sosa cáustica, se aumenta la concentración de hidróxido (col. 15, líneas 27-33) y entonces se diluye con agua de reemplazo 18 para producir una corriente de licor de extracción 14. El documento da a conocer una salmuera diluida obtenida 20 (Na_2CO_3 93,5 t/h, NaHCO_3 46,2 t/h en una tasa de flujo de salmuera total de 955,3 t/h: tabla 1, col. 16).

Por tanto, la presente invención proporciona una solución a algunos de los problemas asociados con el "enmascaramiento de bicarbonato" durante la extracción por disolución de trona y/o wegscheiderita.

Aunque esta cuestión del "enmascaramiento de bicarbonato" anterior se ha descrito y se describirá en cuanto a la extracción de trona y/o wegscheiderita, también puede aplicarse a la extracción por disolución de cualquier mena de sal doble con solubilidades incongruentes.

Sumario

La presente invención se refiere a un método para recuperar cantidades valiosas de álcali a partir de al menos una cavidad de una formación de mena subterránea, comprendiendo dicha mena una sal doble de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio (tal como trona o wegscheiderita), comprendiendo dicho método para la recuperación de cantidades valiosas de álcali: la disolución de la sal doble incongruente a partir de un frente de mena libre durante una fase de disolución, al tiempo que se aborda el efecto inhibitor de la solubilidad de la deposición de bicarbonato de sodio sobre el frente de mena de disolución debido a la obturación potencial de tal frente, que podría limitar o impedir la disolución de mena adicional. El presente método incluye una fase de limpieza de la cavidad, en la que el bicarbonato de sodio depositado se disuelve y se convierte parcial o completamente en carbonato de sodio en un disolvente acuoso. El presente método también comprende retirar un licor obtenido de cada una de estas fases desde la formación subterránea a la superficie, en la que el licor generalmente se procesa adicionalmente para recuperar cantidades valiosas de álcali, tales como ceniza de sosa, bicarbonato de sodio, sulfito de sodio y/u otros derivados que puedan obtenerse a partir de una disolución que contiene carbonato de sodio.

El primer aspecto de la presente invención se refiere a un método de extracción por disolución tal como se define en la reivindicación 1. Una realización particular de este primer aspecto de la invención se refiere a un método para recuperar cantidades valiosas de álcali a partir de al menos una cavidad de una formación de mena subterránea, comprendiendo dicha mena trona y/o wegscheiderita, comprendiendo dicho método:

- llevar a cabo una fase de disolución de mena (a) en al menos una cavidad, comprendiendo dicha fase de disolución de mena (a) disolver *in situ* al menos una parte de la mena de un frente de mena de la cavidad en un primer disolvente acuoso para formar un primer licor que comprende carbonato de sodio y para depositar adicionalmente bicarbonato de sodio (que precipita) sobre al menos una parte del frente de mena;

- llevar a cabo una fase de limpieza de la cavidad (b) en la misma cavidad en la que tiene lugar la fase de disolución de mena (a) con el fin de eliminar al menos una parte de dicho bicarbonato de sodio depositado del frente de mena, comprendiendo dicha fase de limpieza (b) disolver *in situ* al menos una parte del bicarbonato de sodio depositado y opcionalmente disolver *in situ* al menos una parte de la mena del frente de mena en un segundo disolvente acuoso para formar un segundo licor que comprende carbonato de sodio, teniendo dicho segundo disolvente acuoso un parámetro seleccionado del grupo que consiste en pH, concentración de hidróxido, temperatura y cualquier

combinación de los mismos, que tenga un valor mayor que el del primer disolvente acuoso usado en la fase de disolución (a); y

- repetir la fase de disolución de mena (a).

5 El parámetro de dicho segundo disolvente acuoso se selecciona preferiblemente para ser efectivo en la conversión de al menos parte del bicarbonato de sodio disuelto en carbonato de sodio en el segundo licor.

10 El parámetro de dicho segundo disolvente acuoso puede seleccionarse adicionalmente para ser efectivo en la prevención de la redeposición de bicarbonato de sodio sobre el frente de mena de disolución durante la fase de limpieza de la cavidad (b).

15 Según una realización del primer aspecto de la presente invención, se usa un pozo de inyección para inyectar el primer disolvente en la cavidad durante la fase de disolución de mena (a), y se usa el mismo pozo de inyección para inyectar el segundo disolvente durante la fase de limpieza de la cavidad (b); y se usa al menos un pozo de producción (diferente del pozo de inyección) para retirar el primer licor a la superficie de suelo durante la fase de disolución de mena (a), y se usa el mismo pozo de producción para retirar el segundo licor a la superficie de suelo durante la fase de limpieza de la cavidad (b).

20 Según una realización particular del primer aspecto de la presente invención, el método comprende: durante la fase de disolución de mena (a), el primer disolvente se inyecta en una cavidad por medio de un pozo, al tiempo que el primer licor se retira a la superficie de suelo desde otro pozo; y durante la fase de limpieza de la cavidad (b), el segundo disolvente se inyecta en la misma cavidad por medio del mismo pozo que se usa para retirar el primer licor, al tiempo que el segundo licor se retira a la superficie de suelo desde el mismo pozo que se usa para inyectar el primer disolvente.

25 Según algunas realizaciones particulares del primer aspecto de la presente invención, en una formación de mena subterránea, en la que la mena comprende trona y/o wegscheiderita, un método para recuperar cantidades valiosas de álcali a partir de una pluralidad de cavidades en dicha formación de mena puede comprender: llevar a cabo la fase de disolución (a) del método de extracción por disolución según la presente invención en un primer subconjunto de cavidades de dicha pluralidad para obtener, de cada cavidad del primer subconjunto, un primer licor que comprende carbonato de sodio y bicarbonato de sodio, mientras que al mismo tiempo se lleva a cabo la fase de limpieza (b) del método de extracción por disolución según la presente invención en un segundo subconjunto de cavidades de dicha pluralidad (siendo las cavidades del segundo subconjunto diferentes de las cavidades del primer subconjunto) para obtener, de cada cavidad del segundo subconjunto, un segundo licor que comprende carbonato de sodio y bicarbonato de sodio con un contenido en bicarbonato de sodio menor que dicho(s) primer(os) licor(es).

La pluralidad de cavidades puede comprender desde 2 hasta 100 o incluso más cavidades, explotándose independientemente para recuperar cantidades valiosas de álcali.

40 El primer subconjunto de cavidades en el que se lleva a cabo la fase de disolución de mena (a) comprende al menos una cavidad; comprende preferiblemente al menos el 66%, más preferiblemente al menos el 80%, lo más preferiblemente al menos el 90% del número total de cavidades en la pluralidad. El segundo subconjunto de cavidades en el que se lleva a cabo la fase de limpieza de la cavidad (b) comprende al menos una cavidad; comprende preferiblemente como máximo el 33%, más preferiblemente como máximo el 20%, lo más preferiblemente como máximo el 10% del número total de cavidades en la pluralidad. Una realización particularmente preferida de este primer aspecto de la presente invención se refiere a un método para recuperar cantidades valiosas de álcali a partir de al menos una cavidad de una formación de mena subterránea que comprende una mena seleccionada del grupo que consiste en trona y wegscheiderita, comprendiendo dicho método:

50 - llevar a cabo una fase de disolución de mena (a) en la al menos una cavidad, comprendiendo dicha fase de disolución de mena (a) disolver *in situ* al menos una parte de la mena a partir de un frente de mena de la cavidad en un primer disolvente acuoso para formar dicho licor que comprende carbonato de sodio y para depositar bicarbonato de sodio sobre al menos una parte del frente de mena;

55 - llevar a cabo una fase de limpieza de la cavidad (b) en la misma cavidad en la que tiene lugar la fase de disolución (a) con el fin de eliminar al menos una parte de dicho bicarbonato de sodio depositado del frente de mena, comprendiendo dicha fase de limpieza (a) disolver *in situ* al menos una parte del bicarbonato de sodio depositado y opcionalmente disolver *in situ* al menos una parte de la mena a partir del frente de mena en un segundo disolvente acuoso para formar un segundo licor que comprende carbonato de sodio, teniendo dicho segundo disolvente acuoso un pH o una concentración de hidróxido que es mayor que el del primer disolvente acuoso usado en la fase de disolución (a); y

60 - repetir la fase de disolución de mena (a).

65

Tal pH o concentración de hidróxido de dicho segundo disolvente acuoso se selecciona preferiblemente para ser efectivo en la conversión de al menos parte del bicarbonato de sodio disuelto en carbonato de sodio en el segundo licor, y adicionalmente para ser efectivo en la prevención de la redeposición de bicarbonato de sodio sobre el frente de mena de disolución durante la fase de limpieza de la cavidad (b).

5 Otra realización particular del primer aspecto de la presente invención se refiere a un método para recuperar cantidades valiosas de álcali a partir de al menos una cavidad de una formación de mena subterránea que comprende una mena seleccionada del grupo que consiste en trona y wegscheiderita, comprendiendo dicho método:

10 - llevar a cabo una fase de disolución de mena (a) en la al menos una cavidad, comprendiendo dicha fase de disolución de mena (a) disolver *in situ* al menos una parte de la mena a partir de un frente de mena de la cavidad en un primer disolvente acuoso para formar dicho licor que comprende carbonato de sodio y para depositar bicarbonato de sodio sobre al menos una parte del frente de mena;

15 - llevar a cabo una fase de limpieza de la cavidad (b) en la misma cavidad en la que tienen lugar la fase de disolución (a) con el fin de eliminar al menos una parte de dicho bicarbonato de sodio depositado del frente de mena, comprendiendo dicha fase de limpieza (a) disolver *in situ* al menos una parte del bicarbonato de sodio depositado y opcionalmente disolver *in situ* al menos una parte de la mena a partir del frente de mena en un segundo disolvente acuoso para formar un segundo licor que comprende carbonato de sodio, teniendo dicho segundo disolvente acuoso
20 una temperatura mayor que el primer disolvente acuoso usado en la fase de disolución (a); y

- repetir la fase de disolución de mena (a).

25 La temperatura de dicho segundo disolvente acuoso se selecciona preferiblemente para ser efectiva en la conversión de al menos parte del bicarbonato de sodio disuelto en carbonato de sodio en el segundo licor. La temperatura de dicho segundo disolvente acuoso puede seleccionarse adicionalmente para ser efectiva en la prevención de la redeposición de bicarbonato de sodio sobre el frente de mena de disolución durante la fase de limpieza de la cavidad (b).

30 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un proceso de fabricación para preparar uno o más productos a base de sodio, tales como carbonato de sodio o un derivado de carbonato de sodio, comprendiendo este proceso el método según el primer aspecto de la presente invención.

35 En una realización particular del segundo aspecto de la presente invención, en una formación de mena subterránea, en la que dicha mena comprende trona y/o wegscheiderita, un proceso de este tipo comprende:

- llevar a cabo el método para recuperar cantidades valiosas de álcali según el primer aspecto de la presente invención para obtener un licor que comprende carbonato de sodio y/o bicarbonato de sodio mediante la disolución del frente de mena mediante el primer o el segundo disolvente, comprendiendo dicho licor al menos una parte de
40 dicho primer licor obtenido en la fase (a), al menos una parte de dicho segundo licor obtenido en la fase (b), o cualquier combinación de al menos una parte de dicho primer licor y al menos una parte de dicho segundo licor;

- hacer pasar al menos una parte de dicho licor a través de una o más unidades seleccionadas del grupo que consiste en un cristalizador, un reactor y una unidad de electrodiálisis, para formar al menos un producto a base de
45 sodio; y

- recuperar dicho al menos un producto a base de sodio.

50 Tal producto a base de sodio puede comprender carbonato de sodio o un derivado de carbonato de sodio; en particular puede seleccionarse del grupo que consiste en sesquicarbonato de sodio, carbonato de sodio monohidratado, carbonato de sodio decahidratado, carbonato de sodio heptahidratado, carbonato de sodio anhidro, bicarbonato de sodio, sulfito de sodio, bisulfito de sodio, hidróxido de sodio y otros derivados.

55 Lo anterior ha esbozado de manera bastante amplia las características y ventajas técnicas de la presente invención con el fin de que la descripción detallada de la invención que sigue pueda entenderse mejor. A continuación se describirán en el presente documento características y ventajas adicionales de la invención que forman el objeto de las reivindicaciones de la invención.

Breve descripción de los dibujos

60 Para una descripción detallada de las realizaciones preferidas, ahora se hará referencia a los dibujos adjuntos, que se proporcionan a modo de ejemplo y no de limitación, en los que:

65 la Figura 1a ilustra un método según una primera realización de la presente invención, en el que hay un ajuste por escalones en un parámetro seleccionado (de los valores y a y') entre una fase de disolución de mena (a) y una fase de limpieza de la cavidad (b);

la Figura 1b ilustra un método según una segunda realización de la presente invención, en el que hay un ajuste gradual (de los valores y a y') en un parámetro seleccionado durante una fase de transición (t) llevada a cabo tras una fase de disolución de mena (a) y antes de una fase de limpieza de la cavidad (b), y en el que hay una caída repentina del valor para el parámetro seleccionado al final de la fase de limpieza de la cavidad (b) para iniciar la siguiente fase de disolución de mena (a);

la Figura 1c ilustra un método según una tercera realización de la presente invención, en el que hay un aumento gradual en un parámetro seleccionado (de los valores y a y') durante una fase de transición (t) llevada a cabo tras una fase de disolución de mena (a) y antes de una fase de limpieza de la cavidad (b), y en el que hay una disminución gradual en el parámetro seleccionado durante otra fase de transición (t') llevada a cabo después de la fase de limpieza de la cavidad (b) y antes de la fase de disolución de mena (a) posterior;

la Figura 1d ilustra un método según una cuarta realización de la presente invención, en el que hay un aumento por escalones en un parámetro seleccionado (de los valores y a y'') llevado a cabo tras una fase de disolución de mena (a) y antes de una fase intermedia (t''), y en el que hay aún otro aumento por escalones en el parámetro seleccionado (de los valores y'' a y') llevado a cabo después de la fase intermedia (t'') y antes de una fase de limpieza de la cavidad (b), seguido de una caída repentina del valor del parámetro (de y' a y) para iniciar una fase de disolución de mena (a) posterior;

la Figura 2a ilustra un método según una quinta realización de la presente invención, que comprende varios ciclos de fases, comprendiendo cada ciclo llevar a cabo una fase de disolución de mena (a) y una fase de limpieza de la cavidad (b) en las que se ajustan al mismo tiempo dos parámetros seleccionados (entre los valores y_1 e y_1' y entre y_2 e y_2');

la Figura 2b ilustra un método según una sexta realización de la presente invención, que comprende varios ciclos de fases, comprendiendo cada ciclo llevar a cabo una primera fase de disolución de mena (a), una primera fase de limpieza de la cavidad (b), una segunda fase de disolución de mena (a) y una segunda fase de limpieza de la cavidad (b'), en las que se ajusta un primer parámetro seleccionado entre los valores y_1 e y_1' para iniciar la primera fase de limpieza (b) y se ajusta un segundo parámetro seleccionado entre y_2 e y_2' para iniciar la segunda fase de limpieza (b');

la Figura 2c ilustra un método según una séptima realización de la presente invención, que comprende varios ciclos de fases, comprendiendo cada ciclo llevar a cabo una fase de disolución de mena (a), una primera fase de limpieza de la cavidad (b), otra fase de disolución de mena (a) y una segunda fase de limpieza de la cavidad (b'), en las que se ajusta el parámetro del disolvente entre los valores y e y' y entre y e y'' (siendo y'' diferente de y'), usando la Figura 2c una repetición (uso periódico) de la realización ilustrada en la Figura 1a;

la Figura 2d ilustra un método según una octava realización de la presente invención, que comprende varios ciclos de fases, comprendiendo cada ciclo llevar a cabo una fase de disolución de mena (a), una fase de transición (t), una primera fase de limpieza de la cavidad (b), otra fase de disolución de mena (a), otra fase de transición (t') y una segunda fase de limpieza de la cavidad (b'), en las que se ajusta el parámetro del disolvente entre los valores y e y' y entre y e y'' (siendo y'' diferente de y'), usando la Figura 2d una repetición (uso periódico) de la realización ilustrada en la Figura 1b;

la Figura 3 es un diagrama de flujo simplificado que ilustra esquemáticamente el funcionamiento de una fase de disolución de mena (a) según un método de la presente invención;

la Figura 4 es un diagrama de flujo simplificado que ilustra esquemáticamente el funcionamiento de una fase de limpieza de la cavidad (b) según una realización de la presente invención;

la Figura 5 es un diagrama de flujo simplificado que ilustra esquemáticamente el funcionamiento de una fase de limpieza de la cavidad (b) según otra realización de la presente invención;

la Figura 6 es un diagrama de flujo simplificado que ilustra esquemáticamente el funcionamiento de una fase de limpieza de la cavidad (b) según aún otra realización de la presente invención; y

la Figura 7 es un diagrama de solubilidad de carbonato de sodio - bicarbonato de sodio en agua.

En las figuras, los números idénticos corresponden a referencias similares.

Los dibujos no están a escala ni en proporción. Algunas características pueden haberse exagerado o aumentado de tamaño para ilustrarlas mejor.

Definiciones

En la siguiente descripción, un conjunto de elementos incluye uno o más elementos.

Una pluralidad de elementos incluye dos o más elementos.

5 Se entiende que cualquier referencia a “un” elemento abarca “uno o más” elementos.

El término “solubilidad” se refiere a la solubilidad en agua de un compuesto en una disolución acuosa.

El término “desbicarbonatación” se refiere a la acción de disminuir la cantidad de bicarbonato de una corriente.

10 El término “(bi)carbonato” se refiere a la presencia tanto de bicarbonato de sodio como de carbonato de sodio en una composición, ya esté en forma sólida (tal como trona) o en forma líquida (tal como un licor). Por ejemplo, una corriente que contiene (bi)carbonato describe una corriente que contiene tanto bicarbonato de sodio como carbonato de sodio.

15 Un parámetro que caracteriza un disolvente y/o licor en la superficie (por ejemplo, antes de la inyección en la cavidad) puede identificarse como parámetro “superficial”.

20 Un parámetro que caracteriza un disolvente y/o licor en la cavidad puede identificarse como parámetro “*in situ*”.

El término “que comprende” incluye “que consiste esencialmente en” y también “que consiste en”.

25 En la presente solicitud, cuando se dice que un elemento o componente está incluido en y/o se selecciona de una lista de elementos o componentes citados, debe entenderse que en las realizaciones relacionadas contempladas explícitamente en el presente documento, el elemento o componente también puede ser uno cualquiera de los elementos o componentes citados individuales, o también puede seleccionarse de un grupo que consiste en cualquiera dos o más de los elementos o componentes listados explícitamente. Cualquier elemento o componente citado en una lista de elementos o componentes puede omitirse de tal lista. Además, debe entenderse que elementos y/o características de un aparato, un proceso o un método descrito en el presente documento pueden combinarse en una variedad de maneras sin apartarse del alcance y las divulgaciones de las presentes enseñanzas, ya esté explícito o implícito en el presente documento.

30 El uso del singular “un” o “una” en el presente documento incluye el plural (y viceversa) a menos que se establezca específicamente lo contrario.

35 Tal como se usa en el presente documento, la frase “A y/o B” para los elementos A y B se refiere a las siguientes posibles selecciones: elemento A; o elemento B; o una combinación de los elementos A y B (A+B).

40 La frase “A1, A2, ... y/o An” para los elementos Ai (i=1 a n) siendo $n \geq 3$ se refiere a las siguientes elecciones: cualquier elemento individual Ai (i= 1, 2, ...n); o cualquier subcombinación de dos a (n-1) elementos elegidos de A1, A2, ..., An; o una combinación de todos los elementos Ai (i=1, 2, ... n). Por ejemplo, la frase “A1, A2 y/o A3” se refiere a las siguientes elecciones: A1; A2; A3; A1+A2; A1+A3; A2+A3; o A1+A2+A3. Además, si el término “aproximadamente” se usa antes de un valor cuantitativo, las presentes enseñanzas también incluyen el propio valor cuantitativo específico, a menos que se establezca específicamente lo contrario. Tal como se usa en el presente documento, el término “aproximadamente” se refiere a una variación de $\pm 10\%$ con respecto al valor nominal a menos que se establezca específicamente lo contrario.

Descripción detallada

50 La siguiente descripción detallada ilustra realizaciones de la presente invención a modo de ejemplo y no necesariamente a modo de limitación.

Debe indicarse que cualquier característica descrita con respecto a un aspecto o una realización es intercambiable con otro aspecto o realización a menos que se establezca lo contrario.

55 Un primer aspecto de la presente invención proporciona un método de extracción por disolución para recuperar cantidades valiosas de álcali a partir de una cavidad de una formación de mena subterránea que contiene tanto carbonato de sodio como bicarbonato de sodio, que emplea al menos dos fases de extracción por disolución que usan disolventes acuosos que difieren en al menos un parámetro seleccionado del grupo que consiste en pH, concentración de hidróxido y temperatura. Una fase es una fase de disolución de mena (a) que comprende disolución de mena en la cavidad tras el contacto de un frente de mena libre en la cavidad con un primer disolvente acuoso y que puede comprender además depositar bicarbonato de sodio sobre parte del frente de mena de disolución. Otra fase es una fase de limpieza de la cavidad (b) que comprende el uso de un segundo disolvente acuoso para limpiar el/los frente(s) de mena que puede(n) obturarse mediante el bicarbonato de sodio depositado.

60 Debe entenderse que la fase de limpieza de la cavidad (b) también puede incluir disolución de mena a partir de al

65

menos una parte del frente de mena que está en contacto con el segundo disolvente acuoso y que no está obturado y/o que ya no está obturado mediante el bicarbonato de sodio depositado.

5 En realizaciones preferidas, hay un uso periódico de la fase de limpieza de la cavidad (b) durante la extracción por disolución.

10 Aunque el/los parámetro(s) específico(s) de interés (temperatura, pH y/o concentración de hidróxido) en cada uno de los disolventes acuosos (primero y segundo) usados en estas diversas fases pueden medirse *in situ* tras la inyección del (primer o segundo) disolvente en la cavidad y durante su contacto con la especie que debe disolverse, tal parámetro se mide en la superficie antes de inyectar el (primer o segundo) disolvente acuoso en la cavidad. Como tal, un parámetro que se mide en la superficie puede identificarse como parámetro "superficial".

15 Los disolventes acuosos primero y segundo difieren en al menos un parámetro, y tal parámetro del segundo disolvente acuoso se selecciona para ser efectivo en la conversión de al menos parte del bicarbonato de sodio disuelto en carbonato de sodio en el segundo licor. Tal parámetro del segundo disolvente acuoso también puede seleccionarse debido a su efectividad en la prevención de la redeposición de bicarbonato de sodio sobre el frente de mena de disolución durante la fase de limpieza de la cavidad (b).

20 Preferiblemente, el (segundo) disolvente acuoso usado durante la fase de limpieza de la cavidad (b) difiere del (primer) disolvente acuoso usado en la fase de disolución de mena (a) por tener una mayor concentración de hidróxido, un mayor pH y/o una mayor temperatura.

25 El segundo disolvente acuoso usado durante la fase de limpieza de la cavidad (b) tiene un parámetro superficial de valor mayor que el primer disolvente acuoso usado durante la fase de disolución de mena (a), tal como tener una mayor concentración de hidróxido superficial, un mayor pH superficial y/o una mayor temperatura superficial.

La duración de la fase de limpieza (b) puede ser igual a o menor que la duración de la fase de disolución de mena (a), preferiblemente menor que la duración de la fase (a).

30 Las dos fases (a) y (b) pueden usarse en modo alternante. Es decir, hay un ciclo de funcionamiento que consiste en alternar una fase de disolución de mena (a) y una fase de limpieza de la cavidad (b).

35 Según otro aspecto de un método para recuperar cantidades valiosas de álcali a partir de al menos una cavidad de una formación de mena subterránea, cuya mena comprende o consiste en trona o wegscheiderita, tal método comprende:

alternar entre

- 40 - una fase de disolución de mena (a) que se lleva a cabo en la al menos una cavidad y que produce un primer licor; y
- una fase de limpieza de la cavidad (b) que se lleva a cabo en la misma cavidad en la que tiene lugar la fase de disolución (a) y que produce un segundo licor,

45 comprendiendo tanto el primer como el segundo licor carbonato de sodio, retirándose al menos una parte de cada uno del primer y del segundo licor a partir de la formación de mena subterránea y usándose para recuperar cantidades valiosas de álcali,

50 en el que la fase de disolución de mena (a) comprende: disolver *in situ* al menos una parte de la mena a partir del frente de mena en un primer disolvente acuoso para formar dicho primer licor que comprende carbonato de sodio y para depositar bicarbonato de sodio sobre al menos una parte del frente de mena; y

55 en el que la fase de limpieza de la cavidad (b) se lleva a cabo con el fin de eliminar al menos una parte de dicho bicarbonato de sodio depositado del frente de mena, comprendiendo dicha fase de limpieza de la cavidad (b): disolver *in situ* al menos una parte del bicarbonato de sodio depositado y opcionalmente disolver *in situ* al menos una parte de la mena a partir del frente de mena en un segundo disolvente acuoso para formar dicho segundo licor, teniendo dicho segundo disolvente acuoso un mayor pH, una mayor concentración de hidróxido y/o una mayor temperatura que el primer disolvente acuoso usado en la fase de disolución (a);

60 siendo efectivos el pH, la concentración de hidróxido y/o la temperatura de dicho segundo disolvente acuoso para convertir al menos parte del bicarbonato de sodio disuelto en carbonato de sodio en el segundo licor; y

siendo efectivos adicionalmente el pH, la concentración de hidróxido y/o la temperatura de dicho segundo disolvente acuoso en la prevención de la redeposición de bicarbonato de sodio sobre el frente de mena de disolución.

65 El pH, la concentración de hidróxido y/o la temperatura de dicho segundo disolvente acuoso son parámetros "superficiales".

En algunas realizaciones, el segundo disolvente acuoso comprende al menos una parte del primer disolvente acuoso usado en la fase de disolución (a).

- 5 En algunas realizaciones, el segundo disolvente acuoso se forma *ex situ* añadiendo vapor, una corriente caliente y/o una base a al menos una parte de dicho primer disolvente acuoso que se usa en la fase de disolución (a), antes de inyectar el segundo disolvente acuoso así formado en la cavidad para iniciar la fase de limpieza (b).

- 10 En algunas realizaciones, el segundo disolvente acuoso se forma *ex situ* añadiendo una disolución que contiene hidróxido de sodio y/o disolución de hidróxido de calcio a al menos una parte de dicho primer disolvente acuoso que se usa en la fase de disolución (a), antes de inyectar el segundo disolvente acuoso así formado en la cavidad para iniciar la fase de limpieza (b).

- 15 En algunas realizaciones, el segundo disolvente acuoso se forma *ex situ* haciendo pasar al menos una parte del primer o segundo licor retirado de la cavidad a través de al menos una unidad de electrodialisis para generar una disolución que contiene hidróxido de sodio, proporcionando dicha disolución que contiene hidróxido de sodio al menos una parte de dicho segundo disolvente acuoso.

- 20 En algunas realizaciones, el método comprende además recircular al menos una parte del primer licor retirado de la cavidad de mena para incluirlo en el primer disolvente acuoso durante la fase de disolución (a); y/o comprende además recircular al menos una parte del segundo licor retirado de la cavidad de mena para incluirlo en el segundo disolvente acuoso durante la fase de limpieza de la cavidad (b).

- 25 En algunas realizaciones, el valor del parámetro del segundo disolvente acuoso que es mayor que el del parámetro del primer disolvente acuoso se selecciona para mantener la concentración de bicarbonato de sodio en el segundo licor por debajo del 3,5% en peso, preferiblemente por debajo del 2% en peso, más preferiblemente por debajo del 1% en peso. Por ejemplo, cuando el parámetro es el pH y el valor de pH en el segundo disolvente acuoso es mayor que en el primer disolvente acuoso, el valor de pH en el segundo disolvente acuoso se selecciona para mantener la concentración de bicarbonato de sodio en el segundo licor por debajo del 3,5% en peso, preferiblemente por debajo del 2% en peso, más preferiblemente por debajo del 1% en peso.

- 35 En algunas realizaciones, los disolventes acuosos primero y segundo comprenden ambos carbonato de sodio a una concentración por debajo del nivel de saturación de carbonato de sodio en las condiciones de funcionamiento usadas en sus respectivas fases (a) y (b).

- En algunas realizaciones, el segundo licor comprende bicarbonato de sodio a una concentración por debajo del nivel de saturación de bicarbonato de sodio.

- 40 En algunas realizaciones, el primer disolvente acuoso comprende un contenido en álcali total de desde el 0 hasta el 12%, y en el que el segundo disolvente acuoso comprende un contenido en álcali total de desde el 0 hasta el 8%.

- 45 En algunas realizaciones, el segundo disolvente acuoso comprende una base seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de amonio, hidróxido de magnesio y cualquier combinación de dos o más de los mismos. En tal caso, el primer disolvente acuoso también puede incluir tal base, aunque a una concentración mucho menor que el segundo disolvente o puede excluirse tal base.

- 50 En realizaciones particulares, el segundo disolvente acuoso puede comprender hidróxido de sodio a una concentración de desde el 0,5 hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 3 hasta el 6% en peso. En tal caso, el primer disolvente acuoso también puede incluir hidróxido de sodio con una concentración de NaOH menor que el segundo disolvente, por ejemplo desde el 0,1 hasta el 3% de NaOH en peso; o el primer disolvente acuoso puede no contener hidróxido de sodio.

- 55 En algunas realizaciones, la fase de disolución de mena (a) se lleva a cabo durante un primer periodo de tiempo; y la fase de limpieza de la cavidad (b) se lleva a cabo durante un segundo periodo de tiempo que es igual a o preferiblemente más corto que el primer periodo de tiempo. Por ejemplo, el primer periodo de tiempo para la fase de disolución de mena (a) puede ser de desde 6 hasta 15 días; mientras que el segundo periodo de tiempo para la fase de limpieza de la cavidad (b) puede ser de desde 1 hasta 3 días. En algunos casos, la relación del primer periodo de tiempo para la fase de disolución de mena (a) con respecto al segundo periodo de tiempo para la fase de limpieza de la cavidad (b) es de desde 2 hasta 15, preferiblemente desde 5 hasta 10.

- 60 En algunas realizaciones, el segundo disolvente acuoso puede tener una mayor tasa de flujo que el primer disolvente acuoso.

- 65 En algunas realizaciones cuando el segundo disolvente acuoso tiene un pH y/o una concentración de hidróxido (pH superficial, concentración de hidróxido superficial) mayor que el primer disolvente acuoso usado en la fase de disolución (a), tal pH o concentración de hidróxido del segundo disolvente acuoso es efectivo en la conversión de al

menos parte del bicarbonato de sodio disuelto en carbonato de sodio en el segundo licor, y es efectivo adicionalmente en la prevención de la redeposición de bicarbonato de sodio sobre el frente de mena de disolución durante la fase de limpieza de la cavidad (b).

- 5 En realizaciones adicionales o alternativas, el segundo disolvente acuoso tiene una mayor temperatura superficial que el primer disolvente acuoso.

Ahora se describirán diversas realizaciones preferidas según la presente invención en referencia a los dibujos. El parámetro descrito en relación con estos dibujos se refiere a un parámetro de disolvente seleccionado del grupo que
10 consiste en pH, contenido de hidróxido y temperatura. El parámetro es un parámetro superficial de disolvente seleccionado del grupo que consiste en pH superficial, contenido de hidróxido superficial y temperatura superficial.

La Figura 1a ilustra tal aspecto del método según la presente invención, en el que hay un ajuste por escalones en el valor de parámetro seleccionado (desde el valor de referencia y hasta el valor ajustado y') tras una fase de
15 disolución de mena (a) y antes de una fase de limpieza de la cavidad (b) y otro ajuste por escalones en el valor de parámetro seleccionado (desde y' de vuelta hasta el valor de referencia y) tras la fase de limpieza de la cavidad (b) y antes de otra fase de disolución de mena (a). Este ciclo de fases (a) - (b) - puede repetirse durante el presente método. En realizaciones preferidas, hay un uso periódico de la fase de limpieza de la cavidad (b) durante la extracción por disolución. Tal uso periódico se ilustra por ejemplo en la Figura 2a, la Figura 2b y la Figura 2c.

20 En otras realizaciones (no ilustradas), la fase de limpieza (b) puede usarse una vez durante el presente método de extracción por disolución.

Otra realización de la presente invención se refiere a un método de extracción por disolución que comprende una
25 fase de disolución de mena (a) y una fase de limpieza (b) y que comprende además una o más fases de transición (t), (t') llevadas a cabo entre la fase de disolución de mena (a) y la fase de limpieza (b). La fase de disolución de mena (a) y la fase de limpieza (b) difieren generalmente en el uso de al menos un parámetro específico seleccionado del grupo que consiste en pH, concentración de hidróxido y temperatura (teniendo la fase de limpieza un mayor pH y/o una mayor concentración de hidróxido y/o una mayor temperatura). Cuando se usa una fase de
30 transición (t) y/o (t'), su duración es preferiblemente igual a o menor que la de la fase de limpieza de la cavidad (b). Tal realización del método puede ilustrarse por ejemplo mediante las Figuras 1b y 1c.

En la Figura 1b, hay una fase de transición (t) llevada a cabo tras una fase de disolución de mena (a) y antes de una
35 fase de limpieza de la cavidad (b); hay un aumento gradual en el valor de parámetro seleccionado (desde el valor y hasta el valor y') durante la fase de transición (t) llevada a cabo después de la primera fase de disolución de mena (a) y antes de la fase de limpieza de la cavidad (b) y hay una caída repentina del valor (desde y' hasta y) para el parámetro seleccionado al final de la fase de limpieza de la cavidad (b) para iniciar la siguiente fase de disolución de mena (a). Este ciclo de fases (a) - (t) - (b) - puede repetirse durante la operación de extracción por disolución.

40 En la Figura 1c, hay una fase de transición (t) llevada a cabo tras una fase de disolución de mena (a) y antes de una fase de limpieza de la cavidad (b) y otra fase de transición (t') llevada a cabo después de la fase de limpieza de la cavidad (b) y antes de la fase de disolución de mena (a) posterior. Hay un aumento gradual en el parámetro seleccionado (desde el valor y hasta el valor y') durante la fase de transición (t), y hay una disminución gradual en el parámetro seleccionado (desde el valor y' hasta el valor y) durante otra fase de transición (t') llevada a cabo después
45 de la fase de limpieza de la cavidad (b) y antes de la fase de disolución de mena (a) posterior. Este ciclo de fases (a) - (t) - (b) - (t') - puede repetirse durante la operación de extracción por disolución.

La fase de transición (t) puede permitir el ajuste del parámetro de disolvente seleccionado específico desde un valor inicial (y) - denominado en ocasiones también valor de referencia - usado en la fase de disolución de mena (a) hasta
50 un valor mayor deseado (y') que debe usarse en la fase de limpieza de la cavidad (b). La fase de transición (t') puede permitir el ajuste del parámetro específico desde el valor de parámetro de disolvente mayor (y') usado en la fase de limpieza de la cavidad (b) hasta su valor inferior inicial (y) - tal como se muestra - u otro valor menor que y' que debe usarse en la fase de disolución (a). Este ajuste de parámetro (preferiblemente aumento en su valor) puede ser por escalones o puede ser gradual empleando un cambio repentino o un cambio gradual desde y hasta y' o
55 viceversa. Por ejemplo, la fase de transición (t) puede incluir aumentar el valor de la concentración de hidróxido o el pH en el primer disolvente acuoso usado en la fase de disolución de mena (a) desde su valor inicial y hasta el valor deseado y' en la concentración de hidróxido o pH del segundo disolvente acuoso usado en la fase de limpieza de la cavidad (b), por ejemplo añadiendo una cantidad de una base (por ejemplo, un hidróxido de álcali) al primer disolvente acuoso para conseguir el valor deseado y' de pH o concentración de hidróxido en el segundo disolvente
60 acuoso. Para otro ejemplo, la fase de transición (t) puede incluir aumentar la temperatura del primer disolvente acuoso usado en la fase de disolución de mena (a) desde el valor de referencia y hasta el valor deseado y' de temperatura de disolvente usado en la fase de limpieza de la cavidad (b), por ejemplo añadiendo una cantidad de vapor o una corriente caliente al primer disolvente acuoso para conseguir el valor de temperatura deseado y' en el segundo disolvente acuoso, en el que la corriente caliente es una corriente con una mayor temperatura (una mayor temperatura superficial) que el primer disolvente acuoso.

En realizaciones preferidas, hay un uso periódico de una o más fases de transición (t) y una o más fases de limpieza de la cavidad (b) durante la extracción por disolución. Tal uso periódico se ilustra por ejemplo en la Figura 2d.

Aún otra realización del primer aspecto de la presente invención proporciona un método de extracción por disolución que comprende más que dos fases sucesivas. Una primera fase puede incluir una fase de disolución de mena (a) y una última fase puede incluir una fase de limpieza de la cavidad (b), al tiempo que una o más fases intermedias (i) pueden llevarse a cabo entre las fases primera y última. La una o más fases intermedias (i) pueden usar un disolvente con una mayor concentración de hidróxido, y/o un mayor pH, y/o una mayor temperatura que el disolvente usado en una fase inmediatamente anterior. En esta realización del primer aspecto de la presente invención, cuando se ha completado la última fase de limpieza (b), puede repetirse la primera fase (a), estableciendo de ese modo un ciclo que tiene una pluralidad de fases de extracción por disolución en las que se lleva a cabo un aumento del valor de al menos un parámetro seleccionado del grupo que consiste en pH, concentración de hidróxido y temperatura, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en temperatura superficial, pH superficial y concentración de hidróxido superficial. Tal realización del método de extracción por disolución puede ilustrarse por ejemplo mediante la Figura 1d.

En la Figura 1d, hay una fase intermedia (i) llevada a cabo tras una fase de disolución de mena (a) y antes de una fase de limpieza de la cavidad (b). Hay un aumento por escalones en el parámetro seleccionado (de los valores y a y") para iniciar la fase intermedia (i), y hay aún otro aumento por escalones en el parámetro seleccionado (de los valores y" a y') llevado a cabo después de la fase intermedia (i) y antes de la fase de limpieza de la cavidad (b), seguido de una disminución repentina en el valor del parámetro (desde y' hasta y) para iniciar otra fase de disolución de mena (a). Este ciclo (a) - (i) - (b) - puede repetirse durante la operación de extracción por disolución.

Aún otra realización del primer aspecto de la presente invención proporciona un método de extracción por disolución cíclico que comprende una fase de disolución de mena (a) y una fase de limpieza de la cavidad (b), en las que pueden ajustarse dos parámetros diferentes, de modo que sus dos valores son mayores durante la fase de limpieza de la cavidad (b) que durante la fase de disolución de mena (a).

La Figura 2a ilustra tal realización del primer aspecto según la presente invención. Hay una fase de disolución de mena (a) caracterizada por un primer parámetro (con valor de referencia de y1) tal como temperatura de disolvente y un segundo parámetro (con valor de referencia de y2), tal como pH y/o contenido de hidróxido de disolvente, y para iniciar la fase de limpieza de la cavidad (b), hay un aumento por escalones concurrente en los valores de los parámetros primero y segundo desde y1 hasta y1' y desde y2 hasta y2', respectivamente. Este ciclo (a) - (b) - se repite durante la operación de extracción por disolución. Aunque la Figura 2a ilustra un ajuste por escalones simultáneo para los dos parámetros primero y segundo, cualquiera de las técnicas de ajuste de parámetros según las Figuras 1a a 1d puede aplicarse en esta realización según el primer aspecto de la presente invención para cualquiera de, o ambos de, los parámetros primero y segundo en la fase de limpieza de la cavidad (b).

Una realización alternativa según el primer aspecto de la presente invención proporciona un método de extracción por disolución cíclico que comprende una fase de disolución de mena (a) y al menos dos tipos de fases de limpieza de la cavidad (b) y (b'), en las que puede ajustarse un primer parámetro (preferiblemente desde un valor de referencia hasta un valor mayor) durante una primera fase de limpieza de la cavidad (b), y puede ajustarse un segundo parámetro (igual o diferencia que el primer parámetro) (hasta un valor mayor) durante una segunda fase de limpieza de la cavidad (b'). Es decir, los ajustes en los parámetros primero y segundo generalmente no son concurrentes, sino que pueden usarse en rotación a lo largo del tiempo.

La Figura 2b ilustra tal realización del método de extracción por disolución según la presente invención. Hay una fase de disolución de mena (a) caracterizada por un primer parámetro (valor de y1) y un segundo parámetro (valor de y2), seguida de un aumento por escalones en el valor del primer parámetro desde y1 hasta y1' para iniciar la primera fase de limpieza de la cavidad (b) mantenida durante un cierto periodo (p1). Hay una disminución por escalones en el valor del primer parámetro desde y1' hasta y1 para repetir la fase de disolución de mena (a) que va seguida de un aumento por escalones en el valor del segundo parámetro desde y2 hasta y2' para iniciar la segunda fase de limpieza de la cavidad (b') mantenida durante un cierto periodo (p2), en el que el periodo (p2) puede ser diferente que el periodo (p1) en la fase (b) tal como se muestra en la Figura 2b o pueden ser iguales. Hay una disminución por escalones en el valor del segundo parámetro desde y2' hasta y2 para llevar a cabo aún otra fase de disolución de mena (a). Este ciclo (a) - (b) - (a) - (b') - puede repetirse durante la operación de extracción por disolución. Aunque la Figura 2b ilustra un ajuste por escalones espaciados para los parámetros primero y segundo, cualquiera de las técnicas de ajuste de parámetros según las Figuras 1a a 1d puede aplicarse en este aspecto de la presente invención para el primer parámetro en la fase de limpieza (b) y para el segundo parámetro para la fase de limpieza (b').

En una realización particular, el método de extracción por disolución cíclico comprende una fase de disolución de mena (a) y al menos dos fases de limpieza de la cavidad (b) y (b'), en las que se ajusta el parámetro del disolvente (preferiblemente su valor de referencia se aumenta hasta un valor mayor) para iniciar y llevar a cabo una primera fase de limpieza de la cavidad (b), y se ajusta el mismo parámetro (preferiblemente su mismo valor de referencia se aumenta hasta aún otro valor mayor) para iniciar y llevar a cabo una segunda fase de limpieza de la cavidad (b'). Es

decir, estos dos ajustes en el parámetro de disolvente no son concurrentes, y difieren en los valores aumentados a los que funcionan estas fases de limpieza (b) y (b').

Las Figuras 2c y 2d ilustran tal realización del método de extracción por disolución según la presente invención. Hay una fase de disolución de mena (a) caracterizada por un parámetro de disolvente (valor de referencia de y), que se aumenta hasta un valor mayor (y'') y se mantiene a y'' durante un cierto periodo (p) para llevar a cabo la primera fase de limpieza de la cavidad (b). El aumento en el parámetro de disolvente para iniciar la fase de limpieza (b) puede ser un aumento por escalones (tal como se muestra en la Figura 2c) o un aumento gradual por medio de una fase de transición (t) tal como se muestra en la Figura 2d. El valor del parámetro de disolvente se disminuye entonces desde y'' de nuevo hasta la referencia y, por ejemplo, mediante una disminución por escalones tal como se muestra en la Figura 2c y 2d o una disminución gradual por medio de otra fase de transición - no mostrada, para repetir la fase de disolución de mena (a) que va seguida de otro aumento en el valor del parámetro de disolvente desde la referencia y hasta y' (siendo y' diferente de y'') para llevar a cabo la segunda fase de limpieza de la cavidad (b') que se mantiene durante un cierto periodo (p'), pudiendo ser el periodo de tiempo (p') para la fase (b') diferente del periodo de tiempo (p) para la fase (b) tal como se muestra en la Figura 2c o ser igual tal como se muestra en la Figura 2d. El aumento del parámetro de disolvente para iniciar la fase (b') puede ser un aumento por escalones (Figura 2c) o un aumento gradual por medio de una fase de transición (t'') tal como se muestra en la Figura 2d. Hay de nuevo una disminución en el valor del parámetro de disolvente desde y' hasta y para llevar a cabo aún otra fase de disolución de mena (a). El ciclo (a) - (b) - (a) - (b') - mostrado en la Figura 2c o el ciclo (a) - (t) - (b) - (a) - (t'') - (b') - mostrado en la Figura 2d o combinaciones de los mismos pueden repetirse durante la operación de extracción por disolución.

En realizaciones preferidas, la mena comprende una sal doble, tal como que comprende carbonato de sodio y bicarbonato de sodio. La mena que debe extraerse por disolución comprende preferiblemente al menos un mineral de evaporita seleccionado del grupo que consiste en trona y wegscheiderita. La mena de trona es un mineral que puede contener hasta el 99%, generalmente desde el 70 hasta el 99% de sesquicarbonato de sodio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La mena comprende más preferiblemente $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sesquicarbonato de sodio) y/o $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$ (wegscheiderita).

Una realización particular de la presente invención proporciona un método de extracción por disolución para recuperar cantidades valiosas de sodio a partir de trona. Sin embargo, debe entenderse que cualquiera de las realizaciones siguientes o anteriores que se describen en términos de extracción de trona es igualmente aplicable a la extracción de otra mena no combustible que contenga una sal doble (tal como wegscheiderita), a menos que se establezca lo contrario.

En realizaciones preferidas, la fase de disolución (a) y la fase de limpieza de la cavidad (b) usan disolventes acuosos que difieren en al menos un parámetro (un parámetro superficial) seleccionado del grupo que consiste en pH, concentración de hidróxido y temperatura.

En algunas realizaciones, el parámetro *in situ* del segundo disolvente y/o licor es tal como para mantener la concentración de bicarbonato de sodio en el segundo licor por debajo del 3,5% en peso, preferiblemente por debajo del 2% en peso, preferiblemente por debajo del 1% en peso.

En realizaciones preferidas de la presente invención, el segundo disolvente acuoso usado en una fase de limpieza de la cavidad (b) puede tener un pH y/o una concentración de hidróxido mayor que el del primer disolvente acuoso usado en la fase de disolución (a). El pH y/o la concentración de hidróxido son los parámetros "superficiales".

El pH superficial de los disolventes acuosos primero y segundo puede ser igual o diferente en el momento de inyección para las fases de disolución y de limpieza.

Si el pH superficial de los disolventes acuosos primero y segundo difiere en el momento de inyección, preferiblemente el pH superficial del segundo disolvente acuoso en el momento de inyección durante la fase de limpieza de la cavidad (b) puede ser mayor que el pH superficial del primer disolvente acuoso que se inyecta durante la fase de disolución de mena (a).

El pH superficial del primer disolvente acuoso puede ser de al menos 8,4, preferiblemente al menos 8,5. El pH superficial del primer disolvente acuoso puede ser de hasta un valor de 10. Un intervalo de pH de desde 8,4 hasta 9,6 puede ser adecuado para el primer disolvente acuoso. Un intervalo de pH de desde 8,4 hasta 9,6 puede ser adecuado para el primer disolvente acuoso.

El pH superficial del segundo disolvente acuoso puede ser de al menos 8,9, preferiblemente al menos 9,0, o al menos 9,2, o al menos 9,5, o al menos 10. El pH superficial del segundo disolvente acuoso puede ser de hasta un valor de 12. Un intervalo de pH de desde 10 hasta 11,5 puede ser adecuado para el segundo disolvente acuoso.

Si el pH superficial de los disolventes acuosos primero y segundo difiere en el momento de inyección, preferiblemente el pH superficial del segundo disolvente acuoso en el momento de inyección durante la fase de limpieza de la cavidad (b) puede ser mayor que el pH superficial del primer disolvente acuoso que se inyecta durante

la fase de disolución de mena (a). Por ejemplo, el pH superficial del segundo disolvente acuoso en el momento de inyección durante la fase de limpieza de la cavidad (b) puede ser al menos 0,5 unidades de pH mayor, preferiblemente al menos 0,75 unidades de pH mayor que el pH superficial del primer disolvente acuoso que se inyecta durante la fase de disolución de mena (a).

En algunas realizaciones, el pH *in situ* del segundo disolvente y/o licor es mayor que el pH *in situ* del primer disolvente y/o licor para mantener la concentración de bicarbonato de sodio en el segundo licor por debajo del 3,5% en peso, preferiblemente por debajo del 2% en peso, más preferiblemente por debajo del 1% en peso. La concentración de bicarbonato de sodio en el primer licor está generalmente por encima del 3,5% en peso, preferiblemente por encima del 5% en peso, y puede incluso estar por encima del 8% en peso.

En realizaciones preferidas, el segundo disolvente acuoso también puede comprender una base seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de amonio, hidróxido de magnesio y cualquier combinación de dos o más de los mismos.

El segundo disolvente acuoso comprende preferiblemente hidróxido de sodio. La concentración de NaOH en el segundo disolvente acuoso puede ser de desde el 0,5 hasta el 10% de NaOH en peso, preferiblemente desde el 3 hasta el 6% de NaOH en peso, más preferiblemente desde el 3,5 hasta el 5,5% de NaOH en peso, lo más preferiblemente desde el 4,5 hasta el 5,5% de NaOH en peso.

Cuando el segundo disolvente acuoso contiene hidróxido de sodio y/o hidróxido de calcio, al menos una parte de este hidróxido de sodio y/o hidróxido de calcio usado en el método puede derivarse de una de las cantidades valiosas de álcali recuperadas de cualquiera o ambos de los licores primero y segundo generados a partir de la fase de disolución (a) y la fase de limpieza de la cavidad (b), respectivamente.

Como ejemplo no limitativo, puede usarse electrodiálisis como medio para obtener una disolución de hidróxido de sodio, de modo que el segundo disolvente acuoso que comprende hidróxido de sodio que puede usarse en la fase de limpieza (b) puede comprender esta disolución de hidróxido de sodio o una parte de la misma. Al menos una parte del licor producido durante la fase de disolución (a) y/o incluso durante la fase de limpieza (b) puede hacerse pasar a través de una o más unidades de electrodiálisis antes de recircular tal parte a la cavidad. La operación de electrodiálisis permite la formación de hidróxido de sodio a partir de esta disolución que contiene carbonato de sodio. Las técnicas de electrodiálisis adecuadas y las membranas adecuadas para su uso en una unidad de electrodiálisis pueden encontrarse en la patente estadounidense n.º 6.924.318 concedida a Mischi *et al*, la patente estadounidense n.º 5.888.368 concedida a Posar, el documento US 2010/0284891 y el documento US 2010/0282614, ambos concedidos a Detournay *et al*.

Preferiblemente, el primer disolvente acuoso puede excluir la misma base (por ejemplo, compuesto de álcali) que se usa en el segundo disolvente durante la fase de limpieza de la cavidad (b). El primer disolvente preferiblemente no contiene hidróxido de sodio o hidróxido de calcio. Alternativamente, el primer disolvente acuoso puede incluir la misma base (por ejemplo, compuesto de álcali), aunque en una concentración mucho menor que el segundo disolvente acuoso. Si el primer disolvente contiene un compuesto de hidróxido, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de calcio, el primer disolvente contiene preferiblemente menor del 1%, preferiblemente menos del 0,5%, de hidróxido en peso.

La temperatura superficial de los disolventes acuosos primero y segundo puede ser igual o diferente en el momento de inyección para las fases de disolución y de limpieza.

Si la temperatura superficial de los disolventes acuosos primero y segundo difiere en el momento de inyección, la temperatura superficial del segundo disolvente acuoso en el momento de inyección durante la fase de limpieza de la cavidad (b) puede ser al menos 3°C mayor, o al menos 5°C mayor, o al menos 8°C mayor, o incluso al menos 10°C mayor, o incluso al menos 15°C mayor que la temperatura superficial del primer disolvente acuoso que se inyecta durante la fase de disolución de mena (a).

Las temperaturas superficiales de los disolventes acuosos primero y/o segundo inyectados pueden variar de temperatura superficial ambiental a 250°F (121°C), preferiblemente hasta 220°F (104°C). La temperatura superficial de los disolventes acuosos primero y/o segundo puede ser de entre 0°F y 200°F (entre -17,7°C y 104°C), preferiblemente mayor de 32°F y hasta 200°F (de > 0°C a 104°C). Puede usarse un primer disolvente con una temperatura de entre 100 y 220°F (37,8-104°C), o entre 104 y 176°F (40-80°C), o entre 140 y 176°F (60-80°C), o entre 100 y 150°F (37,8-65,6°C), o entre 60 y 90°F (15,6-32,2°C). Por ejemplo, cuando la temperatura superficial para el primer disolvente puede estar entre 100 y 150°F (37,8-65,6°C), la temperatura superficial para el segundo disolvente es al menos 3°C mayor que la temperatura superficial del primer disolvente y puede estar entre 140 y 176°F (60-80°C). Cuanto mayor sea la temperatura superficial del disolvente, mayor será la tasa de disolución *in situ* de componentes de mena solubles en agua (por ejemplo, (bi)carbonato de sodio deseado).

El licor que se retira a la superficie tiene una temperatura superficial generalmente menor que la temperatura superficial del disolvente acuoso en el momento de inyección a la cavidad. La temperatura superficial en el licor

extraído resultante puede ser al menos 3°C menor, o al menos 5°C menor, o al menos 8°C menor, o incluso al menos 10°C menor, que la temperatura superficial del disolvente inyectado.

En realizaciones adicionales o alternativas, el segundo licor formado durante la fase de limpieza de la cavidad (b) puede tener una temperatura *in situ* igual a o mayor que la del primer licor formado durante la fase de disolución de mena (a).

La temperatura *in situ* del licor formado durante cualquier fase puede cambiar desde su punto de inyección mediante la pérdida de calor a entornos más fríos a medida que se expone a mena subterránea. Adicionalmente, la disolución de mena es generalmente endotérmica. Por tanto, la temperatura *in situ* del licor formado durante cualquier fase disminuirá a medida que aumenta su tiempo de residencia en la cavidad. Es decir, cuanto más tiempo permanezca el licor en la cavidad, mayor será la disminución de temperatura observada. La temperatura *in situ* puede aproximarse a o coincidir eventualmente con la temperatura de la mena cuando el primer y/o el segundo licor alcanza el punto desde el que se extrae a la superficie tal como por medio de un pozo de producción. Dado que el primer licor extraído del área explotada puede estar en saturación con respecto a carbonato de sodio y puede tener una temperatura equilibrada con la mena subterránea, el nivel de saturación en el soluto deseado definido mediante tal temperatura puede permanecer invariable por todo el aumento y la producción de la cavidad, proporcionando así un licor con un contenido constante en soluto deseado (por ejemplo, índices de sodio). De esa manera, el contenido del licor en soluto deseado puede no fluctuar a lo largo del tiempo durante cada una de las fases de disolución y de limpieza de la operación de extracción por disolución.

Sin embargo, generalmente la tasa de flujo para el disolvente inyectado en la cavidad en cualquier fase se selecciona (suficientemente alta) de modo que la diferencia en la temperatura superficial entre el disolvente inyectado y el licor retirado es menor de 20°C, preferiblemente menor de 15°C, más preferiblemente menor de 12°C. La diferencia en la temperatura superficial entre el disolvente inyectado y el licor retirado puede ser de entre 5°C y 10°C.

En algunas realizaciones, la fase de disolución (a) y la fase de limpieza de la cavidad (b) usan disolventes acuosos y/o licores que difieren en dos o más parámetros (superficiales o *in situ*) seleccionados del grupo que consiste en pH, concentración de hidróxido y temperatura. Por ejemplo, el segundo disolvente acuoso usado en la fase de limpieza (b) puede tener un mayor pH y/o concentración de hidróxido superficial así como una mayor temperatura superficial que el primer disolvente acuoso usado en la fase de disolución (a).

En algunas realizaciones, el segundo disolvente acuoso puede comprender al menos una parte del primer disolvente acuoso usado en la fase de disolución (a).

En realizaciones preferidas, el segundo disolvente acuoso puede formarse *ex situ* (es decir, no en la cavidad) añadiendo a al menos una parte del primer disolvente acuoso que se usa en la fase de disolución (a) lo siguiente: una base, una corriente caliente (con una temperatura, preferiblemente una temperatura superficial, mayor que la de dicho primer disolvente acuoso), y/o vapor, antes de inyectar el segundo disolvente acuoso así formado en la cavidad para iniciar o llevar a cabo la fase de limpieza (b).

En realizaciones más preferidas, el segundo disolvente acuoso se forma *ex situ* añadiendo una disolución o suspensión espesa o suspensión que contiene hidróxido de sodio y/o hidróxido de calcio a al menos una parte de dicho primer disolvente acuoso que se usa en la fase de disolución (a), antes de inyectar el segundo disolvente acuoso así formado en la cavidad para iniciar o llevar a cabo la fase de limpieza (b).

En realizaciones alternativas o adicionales, el segundo disolvente acuoso puede formarse *ex situ* haciendo pasar al menos una parte del primer disolvente acuoso usado en la fase de disolución (a) a través de un intercambiador de calor para ajustar (preferiblemente aumentar) la temperatura superficial, antes de inyectar el segundo disolvente acuoso así formado en la cavidad para iniciar o llevar a cabo la fase de limpieza (b).

El paso a través del intercambiador de calor puede llevarse a cabo antes de o después de una adición de la base.

Para preparar el segundo disolvente, la adición de una corriente (que comprende o que consiste en vapor, una base, y/o una corriente caliente (por ejemplo, corriente de agua caliente o disolución que contiene carbonato de sodio caliente) a al menos una parte del primer disolvente acuoso puede realizarse simultáneamente y en la misma ubicación, o puede realizarse en diferentes ubicaciones. Por ejemplo, la base y/o la corriente caliente pueden añadirse *ex situ* al tiempo que puede añadirse vapor *in situ*.

En realizaciones aún alternativas o adicionales, el segundo disolvente acuoso puede formarse *ex situ* añadiendo una base, una corriente caliente (por ejemplo, corriente de agua caliente y/o una disolución que contiene carbonato de sodio caliente con una temperatura, preferiblemente una temperatura superficial, mayor que el primer disolvente acuoso), y/o vapor a al menos una parte del primer disolvente acuoso usado en la fase de disolución (a) y haciéndola pasar adicionalmente a través de un intercambiador de calor para ajustar (aumentar) la temperatura superficial, antes de inyectar el segundo disolvente acuoso así formado en la cavidad para iniciar la fase de limpieza

(b). El paso a través del intercambiador de calor puede llevarse a cabo antes o después de la adición de la base y/o vapor.

En realizaciones particulares, el segundo disolvente acuoso puede formarse *ex situ* haciendo pasar al menos una parte del primer y/o segundo licor retirado de la cavidad de mena a través de al menos una unidad de electrodiálisis para generar una disolución que contiene hidróxido de sodio, proporcionando dicha disolución que contiene hidróxido de sodio al menos una parte de dicho segundo disolvente acuoso.

La unidad de electrodiálisis puede contener al menos dos tipos de compartimentos y dos tipos de membranas, catiónica y bipolar. Una membrana bipolar es una membrana de intercambio iónico que comprende una cara catiónica - permeable para los cationes e impermeable para los aniones, y otra cara aniónica - permeable para los aniones e impermeable para los cationes. Tal membrana puede producirse mediante la juxtaposición de dos membranas monopoles. Bajo un campo eléctrico suficiente, y en disolución acuosa, la única reacción posible es la disgregación del agua en la interfase entre las dos membranas monopoles en H^+ y OH^- que entonces cruzan respectivamente la membrana monopolar catiónica y aniónica y salen de la membrana a los compartimentos adyacentes. En algunas realizaciones, la unidad de electrodiálisis puede contener tipos adicionales de compartimentos y membranas aniónicas. Realizaciones adecuadas relativas a la producción de una disolución que contiene NaOH a partir de una o más disoluciones que contienen Na_2CO_3 por medio de una unidad de electrodiálisis pueden encontrarse en la patente estadounidense n.º 5.888.368 concedida a Posar, el documento US 2010/0284891 y el documento US 2010/0282614, ambos concedidos a Detournay *et al.*

En realizaciones particulares, la unidad de electrodiálisis puede comprender compartimentos adyacentes menos básicos y más básicos alternantes separados entre sí mediante membranas catiónicas, estando delimitados los compartimentos más básicos por las caras aniónicas de membranas bipolares en un lado y mediante las membranas catiónicas en el otro lado. En tal realización, el método puede comprender además las siguientes etapas:

- introducir al menos una parte de un licor que comprende carbonato de sodio en compartimentos menos básicos de la unidad de electrodiálisis que comprende compartimentos adyacentes menos básicos y más básicos alternantes separados entre sí mediante membranas catiónicas, estando delimitados los compartimentos más básicos mediante las caras aniónicas de membranas bipolares en un lado y mediante las membranas catiónicas en el otro lado;

- introducir al menos otra parte del mismo licor o una parte de otro licor que comprende carbonato de sodio en los compartimentos más básicos de la unidad de electrodiálisis;

- producir una disolución que comprende hidróxido de sodio en los compartimentos más básicos, mediante la combinación del flujo de iones sodio que cruzan la membrana catiónica y el flujo de iones hidroxilo que cruzan la cara aniónica de las membranas bipolares; y

- extraer una disolución que comprende hidróxido de sodio a partir de los compartimentos más básicos de la unidad de electrodiálisis, proporcionando una parte de ella o toda ella el segundo disolvente acuoso o una parte del mismo.

Durante la fase de limpieza (b), el segundo disolvente acuoso que comprende tal disolución de hidróxido de sodio extraída de la unidad de electrodiálisis se pone en contacto en la cavidad con bicarbonato de sodio precipitado y opcionalmente en contacto con un frente expuesto a disolvente (no obturado) de la mena que comprende bicarbonato de sodio con el fin de desbicarbonatar el licor convirtiendo *in situ* parte de o todo el bicarbonato de sodio en carbonato de sodio.

En algunas realizaciones alternativas, aunque menos preferidas, el segundo disolvente acuoso puede formarse *in situ* inyectando por separado en la cavidad vapor, una corriente caliente (con una temperatura, preferiblemente una temperatura superficial, mayor que el primer disolvente acuoso, por ejemplo, corriente de agua o una disolución que contiene carbonato de sodio caliente), y/o una base (por ejemplo, una disolución/suspensión/suspensión espesa que contiene hidróxido de sodio y/o disolución de hidróxido de calcio) al mismo tiempo que se inyecta al menos una parte del primer disolvente acuoso usado en la fase de disolución (a) en la cavidad.

En cualquiera de o todas las realizaciones del método *in situ* según la presente invención, cualquiera o ambos de los disolventes acuosos primero y segundo pueden comprender agua o una disolución acuosa que comprende un soluto deseado. El soluto deseado puede seleccionarse del grupo que consiste en sesquicarbonato de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio y mezclas de los mismos.

El primer y/o segundo disolvente acuoso empleado en tal método puede contener o puede consistir esencialmente en agua o una disolución acuosa insaturada en soluto deseado. El agua en el primer y/o segundo disolvente acuoso puede proceder de fuentes naturales de agua dulce, tal como de ríos o lagos, o puede ser agua tratada, tal como una corriente de agua que sale de una instalación de tratamiento de aguas residuales.

En algunas realizaciones, los disolventes acuosos primero y segundo pueden comprender carbonato de sodio a una concentración por debajo del nivel de saturación de carbonato de sodio en las condiciones de funcionamiento usadas en sus respectivas fases (a) y (b).

- 5 En algunas realizaciones, el primer licor puede comprender una disolución de carbonato de sodio insaturada en las condiciones de funcionamiento usadas en la fase de disolución de mena (a).

- 10 En algunas realizaciones, el segundo licor puede comprender una disolución de carbonato de sodio insaturada en las condiciones de funcionamiento usadas en la fase de limpieza (b). En ciertas condiciones de funcionamiento, por ejemplo, cuando la temperatura y/o el pH son bastante altos en el segundo disolvente, el segundo licor puede aproximarse a la saturación de carbonato de sodio.

En algunas realizaciones, el primer licor puede comprender una concentración de bicarbonato de sodio insaturada.

- 15 En realizaciones preferidas, el segundo licor puede comprender bicarbonato de sodio a una concentración por debajo del nivel de saturación de bicarbonato de sodio.

- 20 En algunas realizaciones, los disolventes acuosos primero y/o segundo pueden tener una concentración por debajo de aproximadamente el 10 por ciento en peso de NaHCO_3 , una concentración por debajo de aproximadamente el 5 por ciento en peso de NaCl , una concentración por debajo de aproximadamente el 1 por ciento en peso de Na_2SO_4 , y una concentración de desde aproximadamente el 0,5 al 15 por ciento en peso de Na_2CO_3 .

- 25 En algunas realizaciones, el primer disolvente acuoso puede comprender un contenido de álcali total (TA) de desde el 0 hasta el 12%, preferiblemente desde el 0 hasta el 8%, y/o el segundo disolvente acuoso puede comprender un contenido de álcali total (TA) de desde el 0 hasta el 8%, preferiblemente desde el 0 hasta el 4%.

- 30 El primer disolvente acuoso y el segundo disolvente acuoso pueden tener un contenido de carbonato de sodio de desde el 1 hasta el 8% en peso, preferiblemente desde el 2 hasta el 6% en peso, más preferiblemente desde el 3 hasta el 5% en peso.

En algunas realizaciones, el primer licor y/o el segundo licor comprenden un contenido en álcali total de desde el 5 hasta el 25%, o desde el 6 hasta el 20%, o desde el 8 hasta el 18%, o desde el 8 hasta el 16%.

- 35 El primer licor y el segundo licor pueden tener un contenido de carbonato de sodio de desde el 5 hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 7 hasta el 18% en peso, más preferiblemente desde el 9 hasta el 15% en peso. El segundo licor tiene generalmente un mayor contenido de carbonato de sodio que el primer licor.

- 40 En realizaciones adicionales o alternativas según la presente invención, cuando se inyectan tanto el primer como el segundo disolvente acuoso en la cavidad durante cada fase y difieren en al menos el pH y/o la concentración de hidróxido, el segundo disolvente acuoso puede tener adicionalmente una mayor temperatura superficial en el momento de su inyección que el primer disolvente acuoso. La temperatura superficial del segundo disolvente acuoso puede ser al menos 5°C, preferiblemente 10°C mayor, más preferiblemente 15°C mayor que la temperatura del primer disolvente acuoso.

- 45 La fase de disolución de mena (a) se lleva a cabo durante un primer periodo de tiempo; y la fase de limpieza de la cavidad (b) se lleva a cabo durante un segundo periodo de tiempo que es igual a o menor que el primer periodo de tiempo. El primer periodo de tiempo (duración) para la fase de disolución de mena (a) puede ser de desde 6 hasta 15 días; y el segundo periodo de tiempo (duración) para la fase de limpieza de la cavidad (b) puede ser de desde 1 hasta 3 días. Cuando hay un uso periódico de la fase de limpieza de la cavidad (b) durante la extracción por disolución, el segundo periodo de tiempo puede ser igual para cada fase de limpieza de la cavidad (b), pero no necesariamente. Este periodo de tiempo dependerá al menos en parte de la diferencia en los valores del parámetro de disolvente seleccionado entre la fase de disolución (a) anterior y la fase de limpieza (b) posterior, lo que afectará a la efectividad de y/o tasa de limpieza.

- 55 Adicional o alternativamente, la relación del primer periodo de tiempo para la fase de disolución de mena (a) con respecto al segundo periodo de tiempo para la fase de limpieza de la cavidad (b) puede ser de desde 2 hasta 15, preferiblemente desde 5 hasta 10.

- 60 Durante la fase de disolución de mena (a), el bicarbonato de sodio depositado puede formar una capa de un grosor de hasta 10 cm, preferiblemente un grosor de desde 0,5 hasta 10 cm, más preferiblemente un grosor de desde 2 hasta 10 cm.

La tasa de flujo de los disolventes acuosos primero y segundo puede ser igual o diferente en el momento de inyección para las fases de disolución y de limpieza.

65

En algunas realizaciones, la tasa de flujo del segundo disolvente acuoso puede ser igual a o mayor que la tasa de flujo del primer disolvente acuoso.

Si las tasas de flujo de los disolventes acuosos primero y segundo difieren en el momento de inyección, la tasa de flujo del segundo disolvente acuoso en el momento de inyección durante la fase de limpieza de la cavidad (b) puede ser mayor que la tasa de flujo del primer disolvente acuoso que se inyecta durante la fase de disolución de mena (a). La tasa de flujo del segundo disolvente acuoso en el momento de inyección puede ser al menos 5 m³/h mayor, al menos 10 m³/h mayor, o al menos 20 m³/h mayor, o al menos 30 m³/h mayor, o incluso al menos 50 m³/h mayor que la tasa de flujo del primer disolvente acuoso.

La tasa de flujo del primer disolvente para cada pozo de inyección puede variar desde 11 hasta 228 metros cúbicos por hora (m³/h) [desde 50 hasta 1.000 galones por minuto]; o desde 13 hasta 114 m³/h (desde 60 hasta 500 gpm); o desde 16 hasta 45 m³/h (desde 70 hasta 200 gpm); o desde 20 hasta 30 m³/h (desde 88 hasta 133 gpm); o desde 20 hasta 25 m³/h (desde 88 hasta 110 gpm); o desde 25 hasta 30 m³/h (desde 110 hasta 133 gpm).

El segundo disolvente puede tener una tasa de flujo de desde 22 hasta 228 metros cúbicos por hora (m³/h) [desde 100 hasta 1.000 gpm]; o desde 45 hasta 228 m³/h (desde 200 hasta 1.000 gpm), o desde 22 hasta 114 metros cúbicos por hora (m³/h) [desde 100 hasta 500 gpm]; o desde 45 hasta 114 metros cúbicos por hora (m³/h) [desde 200 hasta 500 gpm]. También puede ser adecuada una tasa de flujo de desde 25 hasta 40 m³/h (desde 110 hasta 176 gpm).

En algunas realizaciones, el método puede comprender inyectar el primer disolvente acuoso en la cavidad para iniciar la fase de disolución de mena (a); y detener la inyección del primer disolvente acuoso en la cavidad al final de la fase de disolución de mena (a) antes de llevar a cabo la inyección del segundo disolvente acuoso en la cavidad para iniciar la fase de limpieza (b).

En algunas realizaciones, el método puede comprender inyectar el primer disolvente acuoso en la cavidad para iniciar la fase de disolución de mena (a); e inyectar una corriente adicional (vapor y/o disolución alcalina) al mismo tiempo que el primer disolvente acuoso o en el primer disolvente acuoso al final de la fase de disolución de mena (a) para formar el segundo disolvente y para iniciar la fase de limpieza (b), siendo efectiva la cantidad de la corriente adicional en el ajuste del parámetro específico a un valor deseado.

Cualquiera de la fase de disolución (a), la fase de limpieza (b) y/o cualquier fase de transición o intermedia (t) o (i) puede llevarse a cabo a una presión menor que presión de altura hidrostática, o puede llevarse a cabo a la presión de altura hidrostática. La presión puede variar dependiendo de la profundidad de la mena objetivo. Cualquier fase puede llevarse a cabo a una presión menor que la presión de altura hidrostática (a la profundidad a la que se forma la cavidad) durante la formación y el aumento de la cavidad. Cualquier fase puede llevarse a cabo a la presión de altura hidrostática tras la formación de la cavidad inicial, por ejemplo durante la fase de disolución en la que la cavidad se llena de disolvente líquido. La presión de funcionamiento puede ser de al menos 0 psig (102 kPa), o al menos 300 psig (2170 kPa), o al menos 700 psig (5410 kPa). La presión puede ser de como máximo 4500 psig (31128 kPa), o como máximo 1200 psig (8375 kPa), o como máximo 1100 psig (7686 kPa). La presión puede oscilar entre 0 psig y 4500 psig (101-31128 kPa); o entre 0 psig y 2000 psig (101-13890 kPa); o entre 0 psig y 1200 psig (101-8375 kPa); o entre 300 psig y 1200 psig (2170-8375 kPa); o incluso entre 700 y 1100 psig (5410-7686 kPa).

La fase de disolución de mena (a) de tal método puede comprender, en secuencia operativa en condiciones de estado estacionario, las etapas de: inyectar el primer disolvente acuoso en una boca de pozo a través de un pozo de inyección en la cavidad de la formación de mena subterránea, para que el primer disolvente acuoso entre en contacto con al menos una parte del frente de mena libre en la cavidad para disolver algo de mena en el primer disolvente para formar el primer licor y para aumentar la cavidad; mantener dicho primer licor en dicha cavidad a una temperatura de por debajo de aproximadamente 250°F (por debajo de aproximadamente 121°C); hacer circular al menos una parte de dicho primer licor en la cavidad; y retirar al menos otra parte de dicho primer licor de dicha formación de mena subterránea (por medio del mismo pozo de inyección o preferiblemente por medio de un pozo diferente denominado "pozo de producción"); y recuperar una cantidad valiosa de álcali de dicha parte retirada de tal primer licor. En realizaciones preferidas, el método puede comprender además recircular al menos una parte del primer licor retirado de la cavidad de mena (y que no se usa para recuperar cantidades valiosas de álcali) que debe incluirse en el primer disolvente acuoso durante la fase de disolución (a).

La fase de limpieza de la cavidad (b) de tal método puede comprender, en secuencia operativa en condiciones de estado estacionario, las etapas de: inyectar el segundo disolvente acuoso en una boca de pozo a través de un pozo de inyección - que puede ser el mismo pozo de inyección usado en la fase de disolución (a) o puede ser el pozo de producción usado en la fase de disolución (a) o aún otro pozo en general - en la misma cavidad en la que se llevó a cabo la fase de disolución de mena (a), para que el segundo disolvente acuoso entre en contacto con el bicarbonato de sodio depositado para disolver al menos parte del bicarbonato de sodio depositado en el segundo disolvente y opcionalmente (aunque también preferiblemente) para que entre en contacto con al menos una parte del frente de mena libre en la cavidad para disolver adicionalmente parte de la mena en el segundo disolvente para formar un segundo licor; mantener dicho segundo licor en la cavidad a una temperatura por debajo de aproximadamente 250°F

(por debajo de aproximadamente 121°C); hacer circular al menos una parte de dicho segundo licor en la cavidad; y retirar al menos otra parte de dicho segundo licor de dicha formación de mena subterránea (por medio del mismo pozo de inyección o preferiblemente por medio de un "pozo de producción" que puede haber sido el pozo de inyección usado en la fase de disolución (a)); y recuperar una cantidad valiosa de álcali a partir de dicha parte retirada de tal segundo licor. En realizaciones preferidas, el método puede comprender además recircular al menos una parte del segundo licor retirado de la cavidad de mena (y que no se usa para recuperar cantidades valiosas de álcali) que debe incluirse en el segundo disolvente acuoso durante la fase de limpieza de la cavidad (b).

Las Figuras 3 a 6 ilustran un proceso de extracción por disolución de trona de dos pozos, en las que la Figura 3 representa una fase de disolución de mena (a) y las Figuras 4 - 6 representan diversas realizaciones de una fase de limpieza de la cavidad (b).

La Figura 3 ilustra el funcionamiento de una fase de disolución (a) para mena de trona durante un proceso de extracción por disolución. Un primer disolvente acuoso 5 se inyecta en un pozo 10 para que entre en contacto con mena dentro de una cavidad 15 formada en un lecho de trona 8 para la disolución de al menos una parte de sus componentes solubles en agua: "solutos deseados" tal como carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, y "solutos no deseados" tal como impurezas solubles en agua (como cloruro de sodio, sulfato de sodio, compuestos orgánicos solubles en agua) en el primer disolvente acuoso y para formar un (primer) licor 18 que se recupera a la superficie por medio de un pozo 20. El primer disolvente acuoso 5 puede comprender al menos una parte 25 del primer licor 18 extraído a la superficie que se recircula para su nueva inyección en la cavidad 15 con el fin de enriquecerlo en solutos deseados. Esto permite un aumento gradual en la concentración de los solutos deseados en el licor 18. Como el licor puede alcanzar o incluso superar el límite de solubilidad de bicarbonato de sodio a la temperatura de funcionamiento durante la fase de disolución *in situ* (a), parte del bicarbonato de sodio 30 puede precipitar encima de al menos una parte del frente de mena de la cavidad 15 una vez alcanza su nivel de saturación en el licor.

Por ejemplo, el agua que disuelve la trona a 60°C en la región en fase sólida de bicarbonato de sodio en el diagrama de solubilidad en la Figura 7 sigue la línea de trona-agua (2) hacia el punto de composición de trona (3) - no mostrado en la Figura 7 y se saturará de bicarbonato de sodio en el punto A. Como después de eso continúa la disolución de trona, esto provoca que la química de la disolución se mueva a lo largo de la línea de temperatura de 60°C constante (isoterma) hacia la región en fase sólida de trona hasta que la disolución se sature doblemente en el punto B y la disolución de disolución de trona se detendría allí, ya que tanto los iones relacionados con la ceniza de sosa como los iones relacionados con el bicarbonato de sodio estarán en saturación con trona en la fase sólida. Sin embargo, antes de que la disolución alcance este punto B, la tasa de disolución de trona se ralentiza por la obturación progresiva del frente de mena debido a la precipitación de bicarbonato de sodio, y la disolución de trona se detendrá prematuramente, por ejemplo en el punto C, y no alcanzará el punto B de doble saturación en la isoterma de 60°C.

El bicarbonato de sodio depositado puede formar una capa de un grosor de hasta 10 cm, preferiblemente de un grosor de desde 0,5 hasta 10 cm, más preferiblemente de un grosor de desde 2 hasta 10 cm. Dado que el primer licor 18 se enriquece con cada vez más bicarbonato de sodio a medida que fluye hacia el pozo 20 (que se usa para extraerlo a la superficie, también denominado pozo de "producción"), el bicarbonato de sodio precipitado 30 puede depositarse más predominantemente cerca del pozo 20. El primer disolvente acuoso 5 puede comprender además una corriente acuosa de reemplazo 3 que generalmente no está saturada en bicarbonato de sodio y carbonato de sodio.

La Figura 4 ilustra el funcionamiento de una fase de limpieza de la cavidad (b) durante un proceso de extracción por disolución. Un segundo disolvente acuoso 35 se inyecta en el mismo pozo de inyección 10 que se usó durante la fase de disolución de mena (a) tal como se describió en relación con la Figura 3, para que entre en contacto con mena en la misma cavidad 15 formada dentro del lecho de trona 8 para la disolución de al menos una parte del bicarbonato de sodio depositado 30 y opcionalmente también parte de los componentes solubles en agua de la mena en el segundo disolvente acuoso y para formar un segundo licor 38 que se recupera a la superficie por medio del mismo pozo de producción 20.

Los disolventes acuosos primero y segundo (5 en la Figura 3, 35 en la Figura 4) pueden comprender ambos carbonato de sodio a una concentración por debajo del nivel de saturación de carbonato de sodio en las condiciones de funcionamiento usadas en sus respectivas fases (a) y (b).

El segundo disolvente acuoso 35 puede comprender al menos una parte del primer disolvente acuoso 5 usado en la fase de disolución (a) mostrada en la Figura 3. Es decir, el segundo disolvente acuoso 35 puede comprender una corriente acuosa de reemplazo 3 que generalmente no está saturada en bicarbonato de sodio y carbonato de sodio. El segundo disolvente acuoso 35 también puede comprender al menos una parte 45 del licor 38 que se extrae a la superficie y que se recircula para su nueva inyección en la cavidad 15 con el fin de que el licor 38 se enriquezca en solutos deseados. Esto permite un aumento gradual de la concentración de solutos deseados en el licor 38. Al mismo tiempo, dado que el cambio en el parámetro (pH, concentración de hidróxido y/o temperatura) del segundo disolvente 35 es efectivo en la conversión de al menos parte del bicarbonato de sodio disuelto en carbonato de sodio, la fase de limpieza (b) incluye la desbicarbonatación *in situ* del licor 18 para que disminuya su contenido de

bicarbonato de sodio. La desbicarbonatación del licor 18 debe ser efectiva de modo que el licor 18 tenga una concentración de bicarbonato de sodio por debajo del 3,5% en peso, preferiblemente por debajo del 2% en peso, más preferiblemente por debajo del 1% en peso.

El segundo disolvente acuoso 35 puede formarse *ex situ* (es decir, no en la cavidad 15) añadiendo una corriente adicional 40 a al menos una parte del primer disolvente acuoso 5 que se usó en la fase de disolución (a). El segundo disolvente acuoso 35 así formado se inyecta por medio de un pozo 10 en la cavidad para que se inicie la fase de limpieza de la cavidad (b). La corriente adicional 40 se usa preferiblemente para ajustar un parámetro específico a un valor deseado para llevar a cabo la fase de limpieza de la cavidad (b). La corriente adicional 40 puede comprender o consistir en vapor, y/o una o más corrientes calientes (por ejemplo, corriente de agua caliente; una corriente que contiene carbonato de sodio caliente con una temperatura superficial mayor que la del primer disolvente acuoso 5 usado durante la fase de disolución *in situ* (a)), y/o una o más bases (por ejemplo, compuesto de álcali) en forma sólida, en forma de suspensión, en forma de suspensión espesa, o disueltas de otro modo en un medio acuoso.

Aunque no se ilustra en la Figura 4, el segundo disolvente acuoso 35 puede formarse *in situ* (es decir, en la cavidad 15) añadiendo una corriente adicional 40 (vapor, corriente de agua caliente, una o más corrientes que contienen carbonato de sodio calientes y/o una o más bases) a al menos una parte del primer disolvente acuoso 5 que se usa en la fase de disolución (a).

Cuando el parámetro ajustado es pH o concentración de hidróxido, la corriente adicional 40 puede comprender o puede ser una disolución o suspensión o suspensión espesa alcalina, y el segundo disolvente acuoso 35 puede formarse *ex situ* añadiendo tal disolución o suspensión o suspensión espesa alcalina 40 a al menos una parte del primer disolvente acuoso 5 que se usó en la fase de disolución (a). El segundo disolvente acuoso 35 así formado se inyecta en la cavidad 15 para que se inicie la fase de limpieza de la cavidad (b).

La corriente adicional 40 se usa para ajustar un parámetro específico a un valor en el segundo disolvente acuoso 35 que es efectivo en la disolución de parte de (o preferiblemente todo) el bicarbonato de sodio depositado 30. La corriente adicional 40 puede comprender una base, tal como un compuesto de álcali. Una base adecuada puede seleccionarse del grupo que consiste en hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de amonio, hidróxido de magnesio y cualquier combinación de dos o más de los mismos. Preferiblemente, la corriente adicional 40 comprende una base que no está incluida en el primer disolvente acuoso 5 que se inyecta en la cavidad 15 durante la fase de disolución de mena (a). Por ejemplo, la corriente adicional 40 puede añadirse para que el pH superficial del segundo disolvente acuoso 35 sea mayor que el pH superficial del primer disolvente acuoso 5 usado en la fase de disolución de mena (a). Una disolución de hidróxido de sodio o una disolución/suspensión espesa de hidróxido de calcio usada como la corriente adicional 40 puede ser efectiva en el ajuste de la concentración de hidróxido, de modo que el contenido superficial en NaOH o Ca(OH)_2 del segundo disolvente acuoso 35 es mayor que el contenido superficial en NaOH o Ca(OH)_2 del primer disolvente acuoso 5 usado en la fase de disolución de mena (a).

El segundo disolvente acuoso 35 comprende preferiblemente hidróxido de sodio. La concentración de NaOH en el segundo disolvente acuoso puede ser de desde el 0,5 hasta el 10% de NaOH en peso, preferiblemente desde el 3 hasta el 6% de NaOH en peso, más preferiblemente desde el 4,5 hasta el 5,5% de NaOH en peso. El hidróxido de sodio usado en el segundo disolvente acuoso 35 puede derivarse de una de las cantidades valiosas de álcali recuperadas del primer licor 18 generado a partir de la fase de disolución de mena (a) y/o a partir del segundo licor 38 generado a partir de la fase de limpieza de la cavidad (b). Por ejemplo, puede generarse hidróxido de sodio haciendo pasar al menos una parte del primer licor 18 generado a partir de la fase de disolución de mena (a) y/o al menos una parte del segundo licor 38 generado a partir de la fase de limpieza de la cavidad (b) a través de una o más unidades de electrodiálisis.

La adición de corriente 40 (tal como que comprende o consiste en vapor, corriente de agua caliente, una o más corrientes que contienen carbonato de sodio calientes y/o una base en disolución, suspensión o forma de suspensión espesa) da como resultado preferiblemente el mantenimiento de la concentración de bicarbonato de sodio en el segundo licor 38 por debajo del 3,5% en peso, preferiblemente por debajo del 2% en peso, más preferiblemente por debajo del 1% en peso.

La Figura 5 ilustra el funcionamiento de una fase de limpieza de la cavidad (b) durante un proceso de extracción por disolución muy similar a la descrita en relación con la Figura 4, excepto que el segundo disolvente acuoso 35 se inyecta en el pozo 20 que se usó como pozo de producción durante la fase de disolución de mena (a) descrita en relación con la Figura 3, para que entre en contacto con mena en la misma cavidad 15 formada dentro del lecho de trona 8 para la disolución de al menos una parte del bicarbonato de sodio depositado 30 y opcionalmente también parte de los componentes solubles en agua de la mena en el segundo disolvente acuoso. El segundo licor 48 formado dentro de cavidad 15 se retira a la superficie por medio del pozo 10 que se usó como pozo de inyección durante la fase de disolución de mena (a) descrita en relación con la Figura 3.

En esta realización, el cambio del pozo 20 de producción a inyección y del pozo 10 de inyección a producción es ventajoso porque el segundo disolvente debe inyectarse en la proximidad del bicarbonato depositado 30. De hecho, tal como se muestra en la Figura 3, el bicarbonato de sodio depositado 30 es lo más probablemente prevalente alrededor de un extremo de agujero inferior del pozo 20 que era el pozo de producción durante la fase de disolución (a), cuando el contenido de bicarbonato de sodio en el licor que rodea el extremo de agujero inferior de este pozo puede saturarse o sobresaturarse en las condiciones de disolución en esta área de la cavidad 15. Como tal, la inyección del segundo disolvente en esta área alcanza más rápidamente la disolución de bicarbonato de sodio depositado 30.

La Figura 6 ilustra el funcionamiento de una fase de limpieza de la cavidad (b) durante un proceso de extracción por disolución similar a la descrita en relación con la Figura 5, porque un segundo disolvente acuoso 55 se inyecta en el pozo 20 que se usó como pozo de producción durante la fase de disolución de mena (a) descrita en relación con la Figura 3, excepto porque hay un ajuste de dos parámetros mediante dos medios diferentes (por ejemplo, adición de una o más corrientes y el paso a través de uno o más intercambiadores de calor) antes de inyectar el segundo disolvente acuoso 55 en la cavidad 15. El segundo disolvente acuoso 55 entra en contacto con mena en la misma cavidad 15 formada dentro del lecho de trona 8 para la disolución de al menos una parte del bicarbonato de sodio depositado 30 y opcionalmente también parte de los componentes solubles en agua de la mena en el segundo disolvente acuoso y para formar un segundo licor 58 que se retira a la superficie por medio del pozo 10 que se usó como pozo de inyección durante la fase de disolución de mena (a) descrita en relación con la Figura 3.

El segundo disolvente acuoso 55 puede comprender al menos una parte del primer disolvente acuoso 5 usado en la fase de disolución (a) mostrada en la Figura 3. Es decir, el segundo disolvente acuoso 55 puede comprender una corriente acuosa de reemplazo 3 que generalmente no está saturada en bicarbonato de sodio y carbonato de sodio. El segundo disolvente acuoso 55 también puede comprender al menos una parte 60 del licor 58 que se extrae a la superficie y que se recircula para su nueva inyección en la cavidad 15 con el fin de que el licor 58 se enriquezca en solutos deseados. Esto permite un aumento gradual de la concentración de solutos deseados en el licor 58.

El segundo disolvente acuoso 55 puede formarse *ex situ* (es decir, no en la cavidad 15) añadiendo una corriente adicional 40 a al menos una parte del primer disolvente acuoso 5 que se usó en la fase de disolución (a). La corriente adicional 40 se usa preferiblemente para ajustar un parámetro específico a un valor deseado para iniciar y llevar a cabo la fase de limpieza de la cavidad (b). La corriente adicional 40 puede comprender vapor, una corriente caliente y/o una base. En esta realización, la corriente adicional 40 contiene preferiblemente una o más bases en forma sólida, en forma de suspensión, en forma de suspensión espesa o disueltas de otro modo en un medio acuoso para ajustar el pH y/o contenido de hidróxido a un valor deseado.

La corriente adicional 40 puede añadirse antes de hacer pasar el disolvente a través de un intercambiador de calor 65 (véase la corriente 40a) en el que la temperatura superficial del segundo disolvente resultante (que comprende disolución de reemplazo 3, licor recirculado 60 y parte 40a de o toda la corriente adicional 40) se aumenta de modo que la temperatura superficial del segundo disolvente es mayor que la temperatura superficial del primer disolvente 5 usado en la fase de disolución de mena (a).

Alternativamente, la corriente combinada que comprende o consiste en licor recirculado 60 y disolución de reemplazo 3 se hace pasar a través del intercambiador de calor 65 antes de la adición de una parte 40b de o toda la corriente adicional 40, de modo que entonces la temperatura superficial del segundo disolvente 55 formado es mayor que la temperatura superficial del primer disolvente 5 usado en la fase de disolución de mena (a).

Debe indicarse que el método según la presente invención no está limitado a un método de extracción por disolución de dos pozos tal como se describe en el contexto de las Figuras 3 a 6, sino que más bien puede implementarse en un proceso de extracción por disolución de un único pozo o en un método de extracción por disolución que puede tener más de dos pozos por cavidad.

Las Figuras 3 a 6 hacen referencia a la cavidad 15. Tal cavidad en la formación de mena subterránea se crea preferiblemente antes del inicio de la fase de disolución de mena (a).

La cavidad puede crearse mediante la fracturación hidráulica de la formación de mena subterránea para establecer una comunicación de fluido entre un pozo de inyección y un pozo de producción; manteniendo una presión hidráulica suficiente en tal formación para mantener las fracturas abiertas; y haciendo circular un líquido disolvente a través de tales fracturas para disolver los constituyentes solubles en agua de la mena para crear tal cavidad. El pozo de inyección y el pozo de producción pueden ser verticales, pero no necesariamente. Los pozos pueden estar separados por una distancia de al menos 50 metros, o al menos 100 metros, o al menos 200 metros. Los pozos pueden estar separados por una distancia de como máximo 1000 metros, o como máximo 800 metros, o como máximo 600 metros. Una separación preferida puede ser de desde 100 hasta 600 metros, preferiblemente desde 100 hasta 500 metros.

La cavidad puede crearse perforando un pozo perforado direccionalmente (que comprende una parte vertical recubierta - no en contacto con la mena - y una parte horizontal no recubierta - en contacto con la mena -) y también

perforando un pozo vertical, una parte recubierta del cual no está en contacto con la mena. El extremo de agujero inferior del pozo vertical corta preferiblemente la parte horizontal no recubierta para proporcionar comunicación de fluido entre los dos pozos. La inyección de un líquido disolvente acuoso a través de un pozo se lleva a cabo para poner el líquido disolvente en contacto con la mena en dicha parte horizontal para disolver los componentes de mena solubles en agua y para crear tal cavidad.

La cavidad puede crearse usando una combinación de tales técnicas. Ejemplos adecuados de tal creación de cavidades pueden encontrarse en la patente estadounidense n.º 4.398.769 de Jacoby (fracturación hidráulica), en la patente estadounidense n.º 7.611.208 de Day *et al* (extracción por disolución con múltiples perforaciones horizontales) y en la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2011/0127825 de Hughes *et al* (extracción por disolución socavada con perforaciones horizontales).

En alguna realización del segundo aspecto de la presente invención, con el fin de recuperar cantidades valiosas de álcali tal como al menos un producto a base de sodio, el proceso puede incluir alimentar un licor retirado de la cavidad a al menos una etapa de cristalización y/o de reacción para formar un producto a base de sodio. El licor puede comprender al menos una parte del primer licor obtenido en la fase (a), al menos una parte del segundo licor obtenido en la fase (b), o una combinación de al menos una parte del primer licor obtenido en la fase (a) y al menos una parte del segundo licor obtenido en la fase (b). El producto a base de sodio preparado mediante este proceso se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en: carbonato de sodio monohidratado; sesquicarbonato de sodio; cristalización de carbonato de sodio anhidro; carbonato de sodio decahidratado; carbonato de sodio heptahidratado; sulfito de sodio; y bicarbonato de sodio.

El proceso puede comprender al menos una etapa de cristalización seleccionada del grupo que consiste en:

- hacer pasar al menos una parte del licor que comprende carbonato de sodio que resulta de cualquiera de, o ambas de, las fases de funcionamiento a través de un cristizador de monohidrato de carbonato de sodio en condiciones que fomentan la cristalización para formar cristales de monohidrato de carbonato de sodio; o

- hacer pasar al menos una parte del licor que comprende carbonato de sodio que resulta de cualquiera de, o ambas de, las fases de funcionamiento a través de un cristizador de sesquicarbonato de sodio en condiciones que fomentan la cristalización para formar cristales de sesquicarbonato de sodio;

- hacer pasar al menos una parte del licor que comprende carbonato de sodio que resulta de cualquiera de, o ambas de, las fases de funcionamiento a través de un cristizador de carbonato de sodio en condiciones que fomentan la cristalización para formar cristales de carbonato de sodio anhidro; o

- hacer pasar al menos una parte del licor que comprende carbonato de sodio que resulta de cualquiera de, o ambas de, las fases de funcionamiento a través de un cristizador de hidrato de carbonato de sodio en condiciones que fomentan la cristalización para formar cristales de carbonato de sodio decahidratado o heptahidratado;

- hacer pasar al menos una parte del licor que comprende carbonato de sodio que resulta de cualquiera de las fases de funcionamiento a una planta de sulfito de sodio en la que se hace reaccionar carbonato de sodio con dióxido de azufre para formar una corriente que contiene sulfito de sodio y entonces hacer pasar una segunda alimentación de cristizador que comprende al menos una parte de dicha corriente que contiene sulfito de sodio a través de un cristizador de sulfito de sodio en condiciones que fomentan la cristalización adecuadas para formar cristales de sulfito de sodio; y/o

- hacer pasar al menos una parte del licor que comprende carbonato de sodio que resulta de cualquiera de, o ambas de, las fases de funcionamiento a través de un cristizador de bicarbonato de sodio en condiciones que fomentan la cristalización que comprenden hacer pasar dióxido de carbono para formar cristales de bicarbonato de sodio.

En realizaciones adicionales o alternativas del segundo aspecto de la presente invención, el proceso puede incluir además hacer pasar el licor o una parte del mismo que comprende al menos una parte del primer y/o segundo licor a través de una o más unidades de electrodialisis para formar una disolución que contiene hidróxido de sodio. Esta disolución que contiene hidróxido de sodio puede proporcionar al menos una parte del segundo disolvente que debe usarse durante la fase de limpieza de la cavidad (b), cuando el pH y/o contenido de hidróxido se aumenta a partir del valor de referencia en la fase (a).

En algunas realizaciones, el proceso puede comprender además pretratar el licor que comprende una parte de al menos uno de los licores primero y segundo que comprenden bicarbonato de sodio y que se retira de la formación subterránea y se usa para recuperar cantidades valiosas de álcali (es decir, la parte retirada del licor no recirculada a la cavidad durante cualquiera de las fases de disolución y de limpieza), antes de fabricar al menos un producto a base de sodio. La etapa de pretratamiento puede llevarse a cabo en al menos una parte del licor antes de hacerse pasar a un cristizador y/o una unidad de electrodialisis.

En algunas realizaciones, el proceso puede comprender además pretratar *ex-situ* al menos una parte de un licor que comprende bicarbonato de sodio que se retira durante cualquiera de, o ambas de, las fases de disolución y de limpieza a partir de la formación de mena subterránea.

- 5 El pretratamiento en este caso puede convertir parte del bicarbonato de sodio en carbonato de sodio para conseguir una concentración de bicarbonato de sodio en el licor pretratado por debajo del 3,5% en peso, preferiblemente por debajo del 2% en peso, más preferiblemente por debajo del 1% en peso, antes de someterse adicionalmente a una etapa de cristalización y/o de reacción (c) o antes de recircularse al menos en parte a la cavidad. El pretratamiento del licor puede comprender poner en contacto al menos una parte de dicho licor con vapor, y/o el pretratamiento del
10 licor puede comprender hacer reaccionar el bicarbonato de sodio en el licor con hidróxido de sodio u otra base tal como hidróxido de calcio.

El pretratamiento puede incluir adicional o alternativamente ajustar la temperatura y/o presión de al menos una parte del licor antes de recuperar cantidades valiosas de álcali a partir del mismo y/o antes de recircularlo a la cavidad.

- 15 En algunas realizaciones del segundo aspecto de la presente invención, el proceso puede comprender además añadir trona (tal como trona virgen sólida o trona calcinada) a al menos una parte del primer licor y/o segundo licor que se usa para recuperar cantidades valiosas de álcali (es decir, la parte retirada del licor no recirculada a la cavidad durante las fases de disolución y de limpieza) antes de hacerse pasar a un cristizador y/o reactor. La adición puede llevarse a cabo sobre al menos una parte del licor después de, pero preferiblemente antes de una
20 etapa de pretratamiento. Por tanto, el proceso puede incluir lo siguiente:

- retirar al menos una parte del licor a la superficie;

- 25 - añadir trona virgen sólida y/o trona calcinada a dicha parte de licor para aumentar el contenido en carbonato de sodio total y para formar un licor enriquecido que contiene al menos el 20% en peso de carbonato de sodio;

- opcionalmente, pretratar dicho licor enriquecido; y

- 30 - recuperar al menos una cantidad valiosa de álcali, por ejemplo haciendo pasar dicho licor enriquecido a un cristizador y/o reactor en el que se producen cristales de al menos un producto a base de sodio.

En algunas realizaciones según el segundo aspecto de la presente invención, el proceso puede comprender además eliminar al menos una parte de los solutos no deseados del licor (que comprende al menos una parte del primer licor y/o al menos una parte del segundo licor) que se usa para recuperar cantidades valiosas de álcali. Tal eliminación puede incluir la eliminación de compuestos orgánicos, por ejemplo por medio de adsorción y/o filtración de carbono antes de hacerse pasar a un cristizador/reactor y/o una unidad de electrodiálisis.

- 40 En algunas realizaciones, el proceso puede comprender además eliminar material insoluble del licor que comprende al menos una parte del primer licor y/o segundo licor que se usa para recuperar cantidades valiosas de álcali, ya que parte del material insoluble puede haber precipitado una vez que el licor se retira a la superficie. Tal eliminación puede incluir sedimentación y/o filtración antes de hacerse pasar a un cristizador y/o reactor.

Al menos un producto a base de sodio, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en sesquicarbonato de sodio, carbonato de sodio monohidratado, carbonato de sodio decahidratado, carbonato de sodio heptahidratado, carbonato de sodio anhidro (ceniza de sosa), bicarbonato de sodio, sulfito de sodio, bisulfito de sodio e hidróxido de sodio, seleccionado más preferiblemente del grupo que consiste en sesquicarbonato de sodio, carbonato de sodio monohidratado, carbonato de sodio decahidratado, carbonato de sodio anhidro (ceniza de sosa), bicarbonato de sodio e hidróxido de sodio, puede obtenerse mediante cualquiera de las realizaciones mencionadas anteriormente del proceso de fabricación que utiliza el método de extracción por disolución según la presente invención.

- La presente invención permitirá al operador de la mina limpiar periódicamente una cavidad que está explotándose sin tener que usar continuamente un pH de disolvente elevado, un contenido de hidróxido elevado (por ejemplo, contenido de NaOH elevado) y/o una temperatura de disolvente elevada durante la extracción por disolución de tal
55 cavidad. Tal limpieza (ya sea de una sola vez, intermitente o periódica) puede afectar al funcionamiento superficial del proceso para la fabricación de al menos un producto a base de sodio, porque la composición y la temperatura/el pH de los diversos licores retirados de la formación de mena durante las diversas etapas variarán durante el transcurso de la explotación de la misma cavidad. Sin embargo, cuando el operador de la mina explota de manera concurrente una pluralidad de cavidades (preferiblemente, explotadas independientemente, es decir, no hay o hay poca comunicación de fluido subterránea entre estas cavidades), se cree que el impacto de los cambios de
60 OH/pH/temperatura y los cambios de concentración de bicarbonato/carbonato del (segundo) licor extraído de una cavidad que está limpiándose según la presente fase de limpieza (b) puede ser mínimo sobre el proceso de fabricación, porque el (segundo) licor puede combinarse con una pluralidad de (primeros) licores obtenidos de otras cavidades que están haciéndose funcionar según la presente fase de disolución (a).

65

Según algunas realizaciones particulares del segundo aspecto de la presente invención, el proceso para fabricar al menos un producto a base de sodio, puede comprender:

- 5 - proporcionar una pluralidad de cavidades en una mena subterránea, comprendiendo dicha mena trona y/o wegscheiderita;
- 10 - llevar a cabo la fase de disolución (a) del método de extracción por disolución según la presente invención en un primer subconjunto de dicha pluralidad de cavidades para obtener un primer licor que comprende carbonato de sodio y bicarbonato de sodio de cada cavidad del primer subconjunto, al tiempo que se lleva a cabo la fase de limpieza (b) del método de extracción por disolución según la presente invención en un segundo subconjunto de dicha pluralidad de cavidades para obtener de cada cavidad del segundo subconjunto un segundo licor que comprende carbonato de sodio y bicarbonato de sodio con un contenido en bicarbonato de sodio menor que dichos primeros licores;
- 15 - combinar parte de o todos los primeros licores que se retiran de cada cavidad del primer subconjunto a la superficie de suelo con parte de o todos los segundos licores que se retiran de cada cavidad del segundo subconjunto a la superficie de suelo para formar un licor (combinado); y
- 20 - hacer pasar al menos una parte de dicho licor (combinado) a través de una o más unidades seleccionadas del grupo que consiste en un cristizador, un reactor y una unidad de electrodiálisis, para formar al menos un producto a base de sodio; y
- recuperar dicho al menos un producto a base de sodio.

25 En algunas realizaciones, el licor combinado puede pretratarse tal como se describió anteriormente antes de enviarse a la una o primeras unidades.

Según aún otra realización particular del segundo aspecto de la presente invención, el proceso para fabricar al menos un producto a base de sodio, puede comprender:

- 30 - proporcionar una pluralidad de cavidades en una mena subterránea, comprendiendo dicha mena trona y/o wegscheiderita;
- 35 - llevar a cabo la fase de disolución (a) del método de extracción por disolución según la presente invención en un primer subconjunto de dicha pluralidad de cavidades para obtener un primer licor que comprende carbonato de sodio y bicarbonato de sodio retirado de cada cavidad del primer subconjunto, al tiempo que se lleva a cabo la fase de limpieza (b) del método de extracción por disolución según la presente invención en un segundo subconjunto de dicha pluralidad de cavidades para obtener de cada cavidad del segundo subconjunto un segundo licor que comprende carbonato de sodio y bicarbonato de sodio con un contenido en bicarbonato de sodio menor que dicho(s) primer(os) licor(es);
- 40 - combinar parte de o todos del subconjunto de primeros licores retirados o partes de los mismos para formar un primer licor combinado; entonces hacer pasar al menos una parte de dicho primer licor combinado a través de una o más primeras unidades seleccionadas del grupo que consiste en un cristizador, un reactor y una unidad de electrodiálisis, para formar al menos un primer producto a base de sodio; y recuperar este primer producto a base de sodio;
- 45 - combinar parte de o todos los segundos licores retirados o partes de los mismos para formar un segundo licor combinado; entonces hacer pasar al menos una parte del segundo primer licor combinado a través de una o más segundas unidades que son diferentes de la(s) primera(s) unidad(es) y seleccionándose independientemente del grupo que consiste en un cristizador, un reactor y una unidad de electrodiálisis, para formar al menos un segundo producto a base de sodio; y recuperar este segundo producto a base de sodio.
- 50

55 En algunas realizaciones, el primer licor combinado puede pretratarse tal como se describió anteriormente antes de enviarse a la una o más primeras unidades; y/o el segundo licor combinado puede pretratarse tal como se describió anteriormente antes de enviarse a la una o más segundas unidades.

60 La pluralidad de cavidades puede comprender desde 2 hasta 100 o incluso más cavidades, explotándose independientemente para recuperar cantidades valiosas de álcali. El primer subconjunto de la pluralidad de cavidades en las que se lleva a cabo la fase de disolución de mena comprende al menos una cavidad, o comprende preferiblemente al menos el 66%, más preferiblemente al menos el 80%, lo más preferiblemente al menos el 90% del número total de cavidades en la pluralidad. El segundo subconjunto de la pluralidad de cavidades en las que se lleva a cabo la fase de limpieza de la cavidad comprende al menos una cavidad o comprende preferiblemente como máximo el 33%, más preferiblemente como máximo el 20%, lo más preferiblemente como máximo el 10% del número total de cavidades en la pluralidad.

65

REIVINDICACIONES

1.- Un método para recuperar cantidades valiosas de álcali a partir de al menos una cavidad de una formación de mena subterránea, comprendiendo dicha mena trona y/o wegscheiderita, comprendiendo dicho método:

- llevar a cabo una fase de disolución de mena (a) en la al menos una cavidad, comprendiendo dicha fase de disolución de mena disolver *in situ* al menos una parte de la mena a partir de un frente de mena de la cavidad en un primer disolvente acuoso para formar dicho primer licor que comprende carbonato de sodio y para depositar bicarbonato de sodio sobre al menos una parte del frente de mena; y

- retirar el primer licor obtenido a partir de la fase (a) de la al menos una cavidad de la formación de mena subterránea a la superficie de suelo;

- y llevar a cabo una fase de limpieza de la cavidad (b) en la misma cavidad en la que tuvo lugar la fase de disolución de mena (a) con el fin de retirar al menos una parte de dicho bicarbonato de sodio depositado del frente de mena, comprendiendo dicha fase de limpieza (b) disolver *in situ* al menos una parte del bicarbonato de sodio depositado y opcionalmente disolver *in situ* al menos una parte de la mena a partir del frente de mena en un segundo disolvente acuoso para formar un segundo licor que comprende carbonato de sodio, teniendo dicho segundo disolvente acuoso un parámetro superficial antes de la inyección en la cavidad, seleccionado del grupo que consiste en pH, concentración de hidróxido, temperatura y cualquier combinación de dos o más de los mismos, que tenga un valor mayor que el primer disolvente acuoso usado en la fase de disolución (a); y en el que dicho "parámetro superficial" identifica un parámetro de un disolvente en la superficie de suelo antes de la inyección en la cavidad, y

- retirar el segundo licor obtenido a partir de la fase (b) de la al menos una cavidad de la formación de mena subterránea a la superficie de suelo; y

- repetir la fase de disolución de mena (a).

2.- El método según la reivindicación anterior, en el que el segundo disolvente acuoso comprende al menos una parte del primer disolvente acuoso usado en la fase de disolución (a).

3.- El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo disolvente acuoso se forma *ex situ* añadiendo vapor; añadiendo una corriente caliente con una mayor temperatura que el primer disolvente acuoso; y/o añadiendo una base, tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de amonio, hidróxido de magnesio o cualquier combinación de dos o más de los mismos, preferiblemente, una disolución que comprende hidróxido de sodio y/o hidróxido de calcio; a al menos una parte de dicho primer disolvente acuoso que se usa en la fase de disolución (a), antes de inyectar el segundo disolvente acuoso así formado en la cavidad para iniciar la fase de limpieza (b).

4.- El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además: hacer pasar al menos una parte del primer o segundo licor retirado de la cavidad a través de al menos una unidad de electrodialisis para generar una disolución que contiene hidróxido de sodio, proporcionando dicha disolución que contiene hidróxido de sodio al menos una parte de dicho segundo disolvente acuoso.

5.- El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además recircular al menos una parte del primer licor retirado de la cavidad de mena que debe incluirse en el primer disolvente acuoso durante la fase de disolución (a); y/o que comprende además recircular al menos una parte del segundo licor retirado de la cavidad de mena que debe incluirse en el segundo disolvente acuoso durante la fase de limpieza de la cavidad (b).

6.- El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el parámetro del segundo disolvente acuoso tiene un valor mayor que el parámetro del primer disolvente acuoso y la concentración de bicarbonato de sodio en el segundo licor está por debajo del 3,5% en peso, preferiblemente por debajo del 2% en peso, más preferiblemente por debajo del 1% en peso.

7.- El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los disolventes acuosos primero y segundo comprenden ambos carbonato de sodio a una concentración por debajo del nivel de saturación de carbonato de sodio en las condiciones de funcionamiento usadas en sus respectivas fases (a) y (b), y en el que el segundo licor comprende bicarbonato de sodio a una concentración por debajo del nivel de saturación de bicarbonato de sodio.

8.- El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo disolvente acuoso comprende una base seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de amonio, hidróxido de magnesio y cualquier combinación de dos o más de los mismos, y en el que el primer disolvente acuoso excluye dicha base.

9.- El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo disolvente acuoso comprende hidróxido de sodio a una concentración de desde el 0,5 hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 3 hasta el 6% en peso.

5 10.- El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fase de disolución de mena (a) se lleva a cabo durante un primer periodo de tiempo, preferiblemente desde 6 hasta 15 días; y en el que la fase de limpieza de la cavidad (b) se lleva a cabo durante un segundo periodo de tiempo que es más corto que el primer periodo de tiempo, siendo preferiblemente dicho segundo periodo de tiempo de desde 1 hasta 3 días.

10 11.- El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo disolvente acuoso tiene una mayor tasa de flujo que el primer disolvente acuoso.

12.- El método según la reivindicación 1, en el que durante la fase de disolución de mena (a), el primer disolvente se inyecta en la cavidad por medio de un pozo, al tiempo que el primer licor se retira a la superficie de suelo desde otro pozo; y en el que durante la fase de limpieza de la cavidad (b), el segundo disolvente se inyecta en la misma cavidad por medio del mismo pozo que se usa para retirar el primer licor, al tiempo que el segundo licor se retira a la superficie de suelo desde el mismo pozo que se usa para inyectar el primer disolvente.

13.- El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo disolvente acuoso tiene una mayor temperatura superficial que el primer disolvente acuoso.

14.- El método según la reivindicación 1 para recuperar cantidades valiosas de álcali a partir de una pluralidad de cavidades en dicha formación de mena, que comprende: llevar a cabo la fase de disolución (a) en un primer subconjunto de cavidades de dicha pluralidad para obtener, de cada cavidad del primer subconjunto, un primer licor que comprende carbonato de sodio y bicarbonato de sodio, mientras que al mismo tiempo se lleva a cabo la fase de limpieza (b) del método de extracción por disolución según la presente invención en un segundo subconjunto de cavidades de dicha pluralidad, siendo las cavidades del segundo subconjunto diferentes de las cavidades del primer subconjunto, para obtener, de cada cavidad del segundo subconjunto, un segundo licor que comprende carbonato de sodio y bicarbonato de sodio con un contenido en bicarbonato de sodio menor que dicho(s) primer(os) licor(es).

15.- Un proceso de fabricación para preparar uno o más productos a base de sodio a partir de una formación de mena subterránea, comprendiendo dicha mena trona y/o wegscheiderita, comprendiendo dicho proceso:

- llevar a cabo el método para recuperar cantidades valiosas de álcali según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 para obtener un licor que comprende carbonato de sodio y/o bicarbonato de sodio, comprendiendo dicho licor al menos una parte de dicho primer licor obtenido en la fase (a), al menos una parte de dicho segundo licor obtenido en la fase (b), o cualquier combinación de al menos una parte de dicho primer licor y al menos una parte de dicho segundo licor; y

- hacer pasar al menos una parte de dicho licor a través de una o más unidades seleccionadas del grupo que consiste en un cristalizador, un reactor y una unidad de electrodiálisis, para formar al menos un producto a base de sodio; y

- recuperar dicho al menos un producto a base de sodio.

FIG. 1a

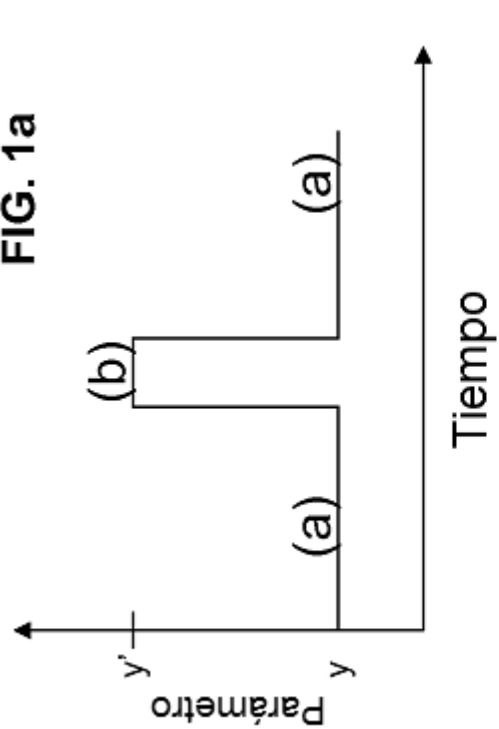


FIG. 1b

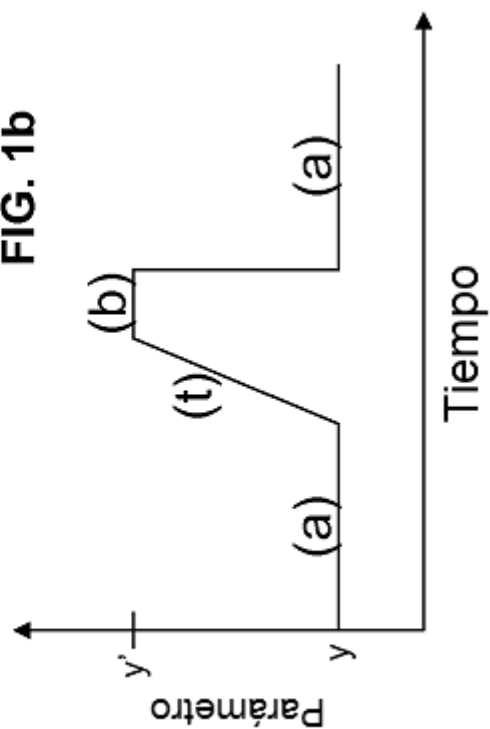


FIG. 1c

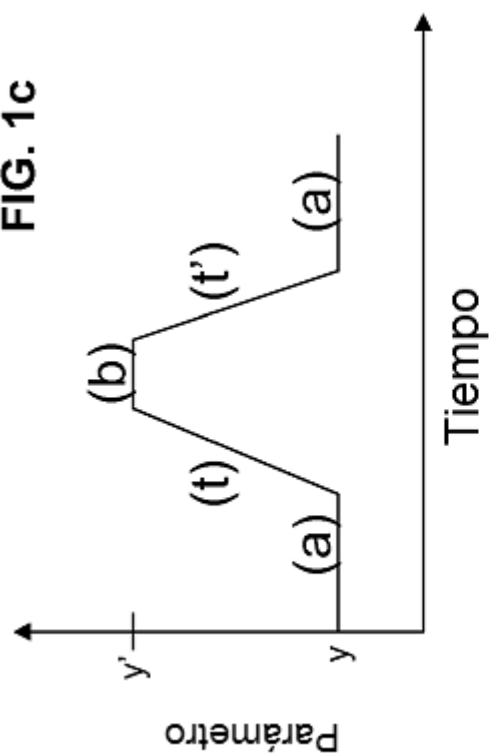
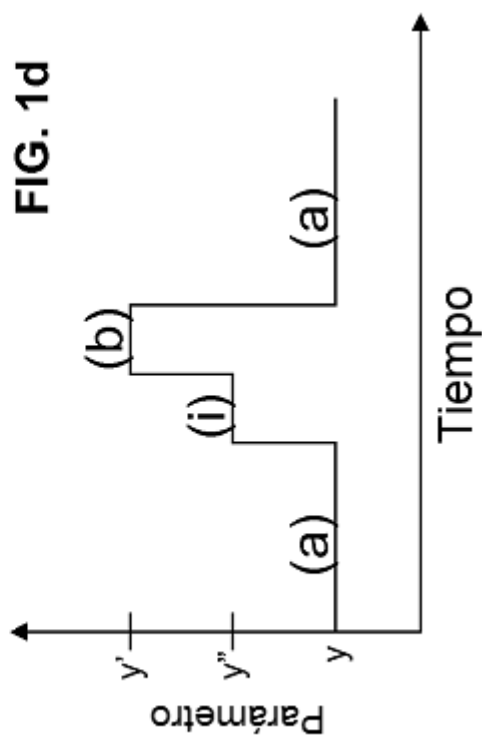


FIG. 1d



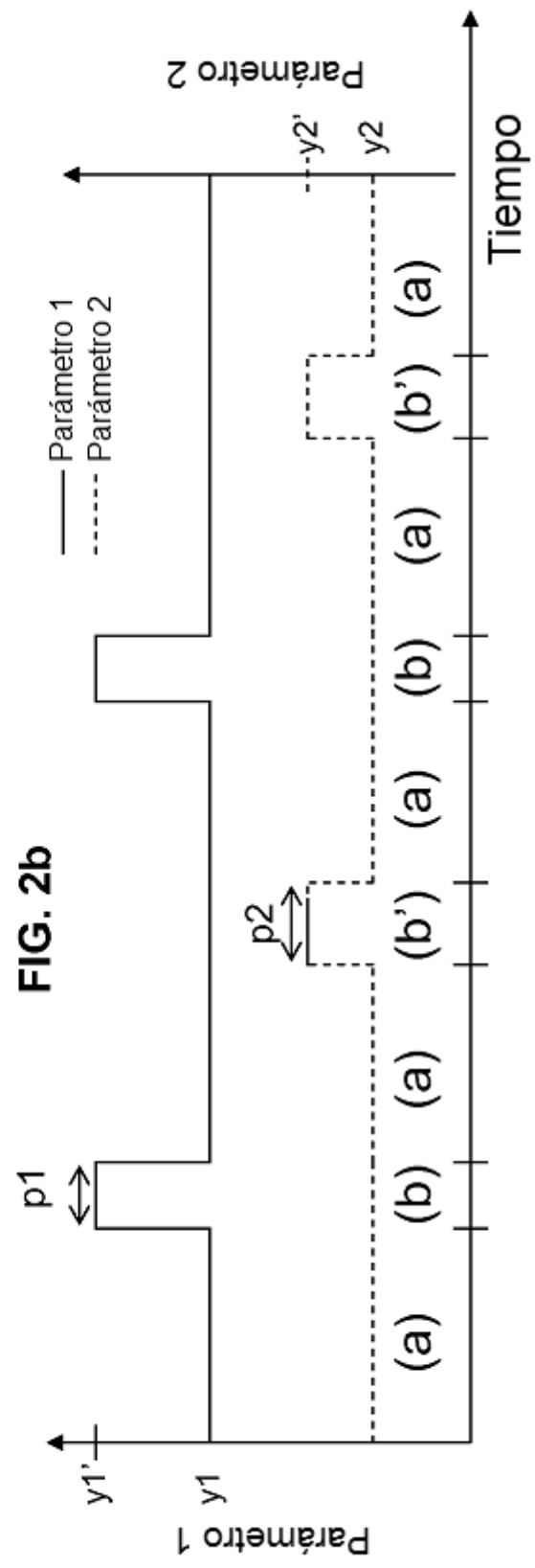
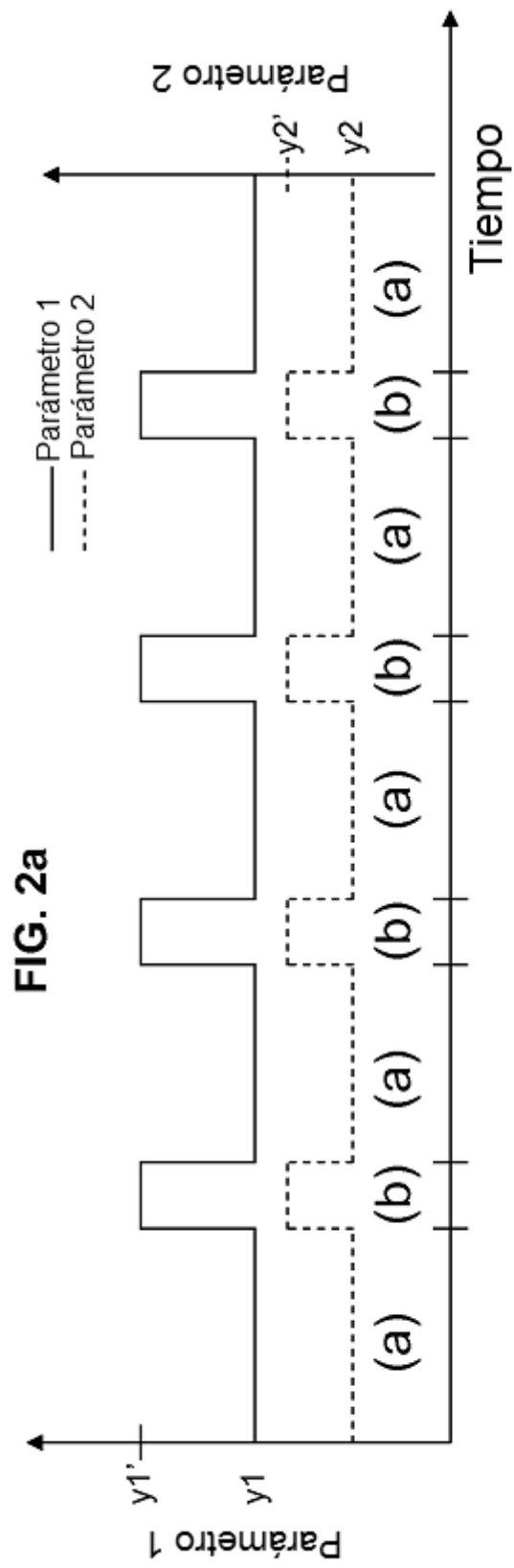


FIG. 2c

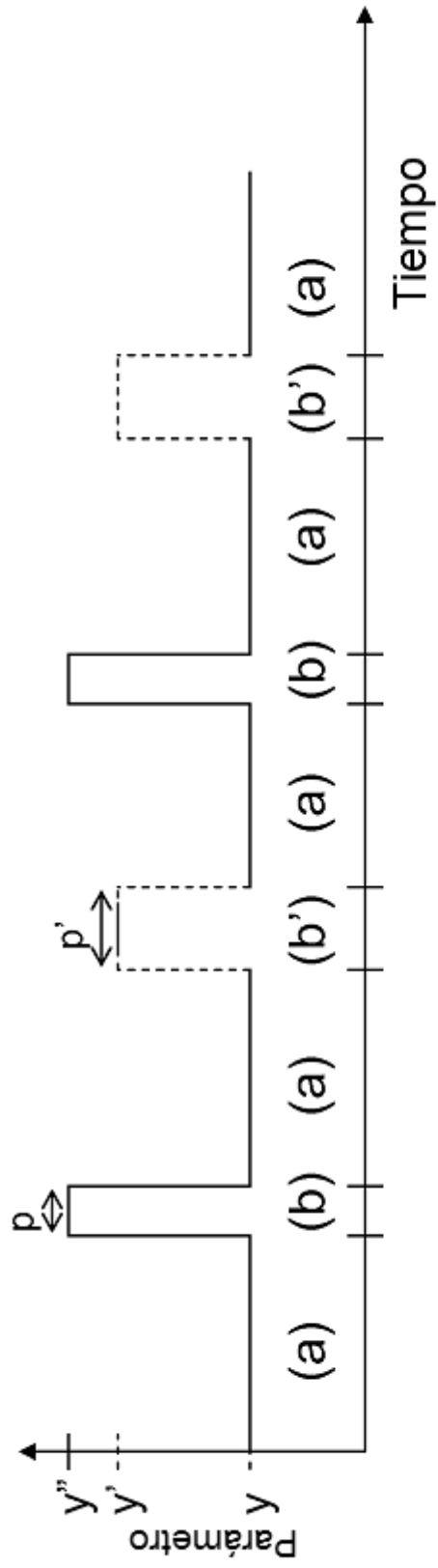
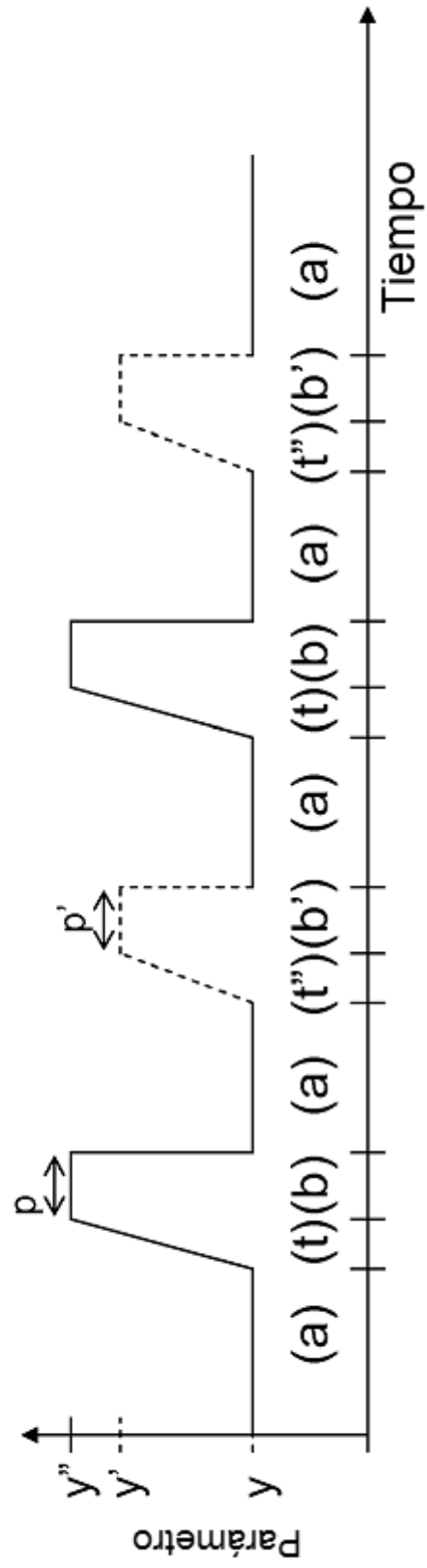


FIG. 2d



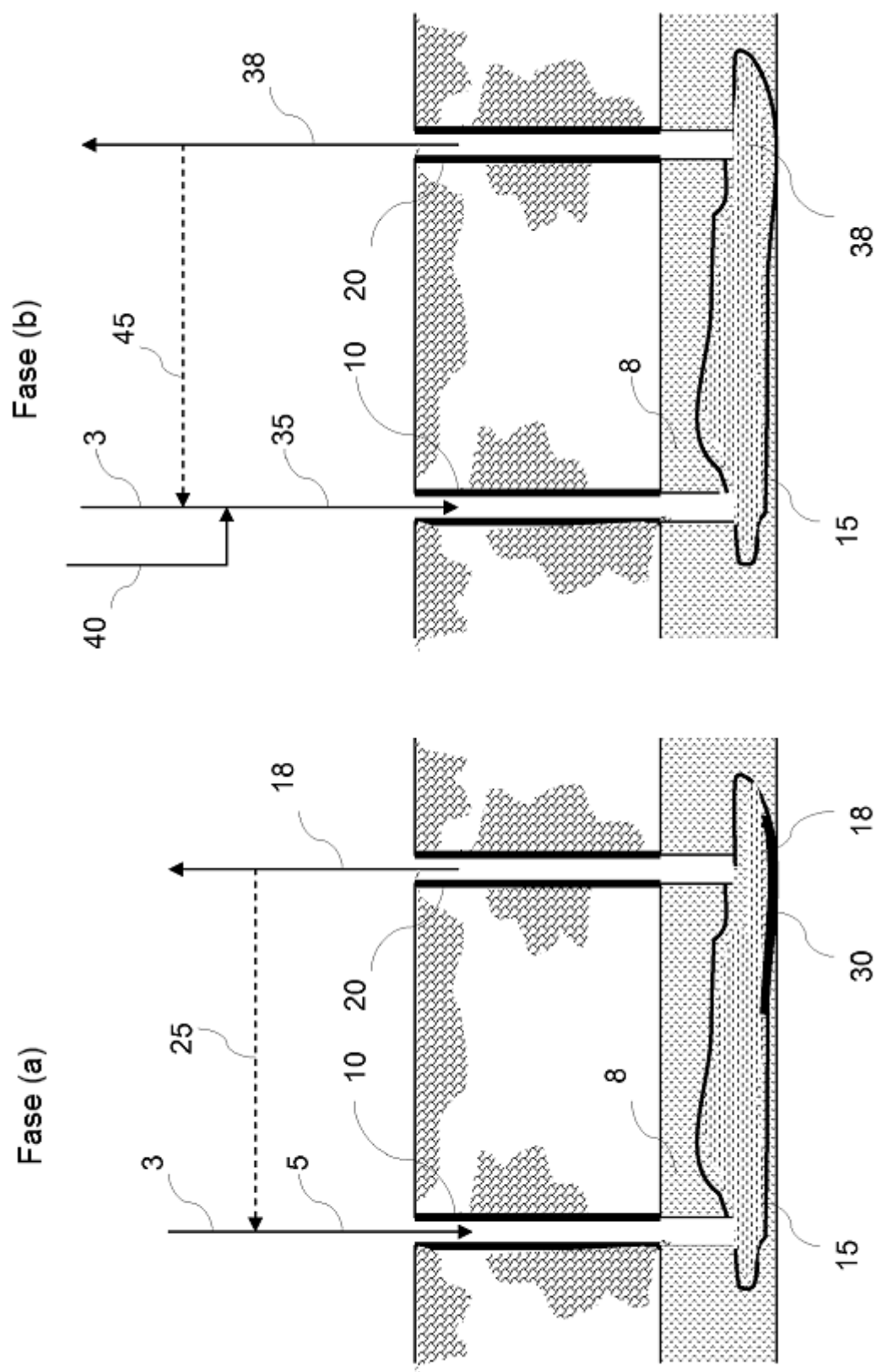
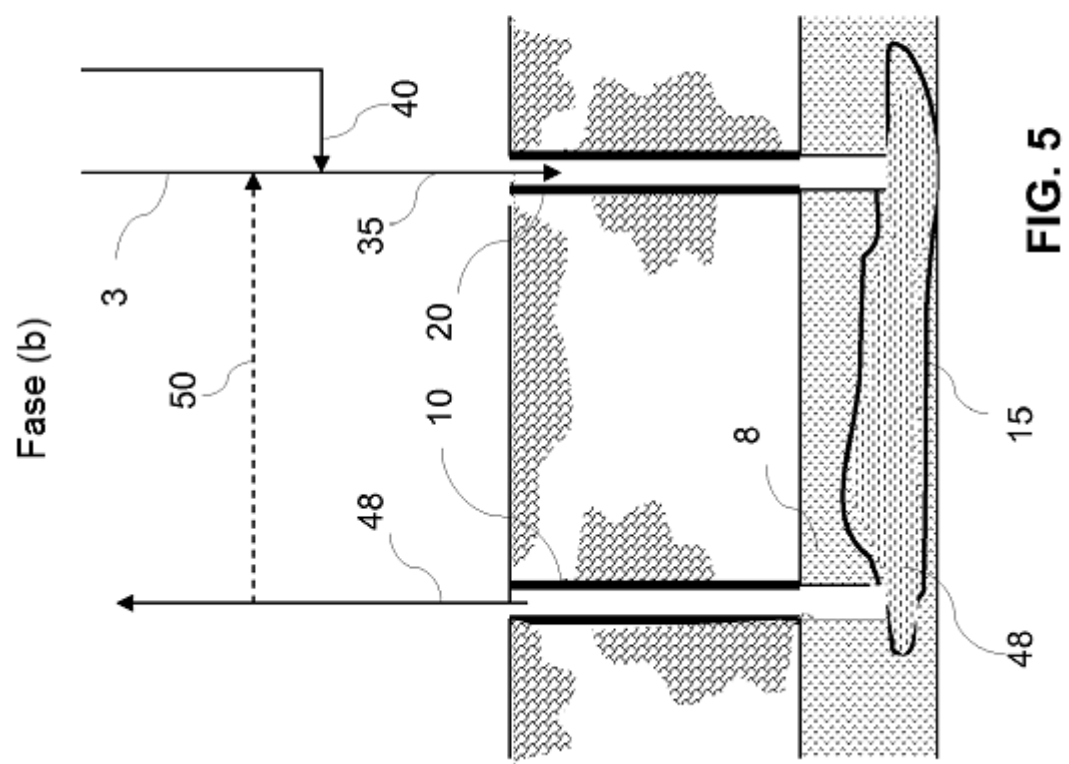
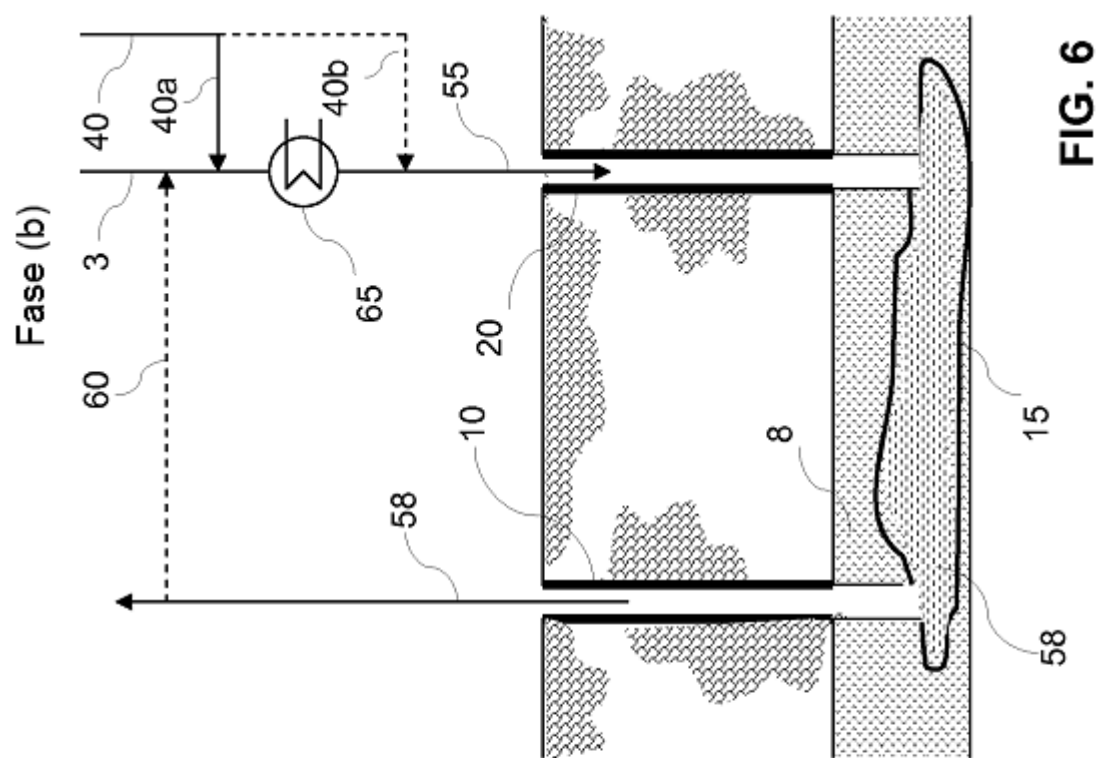
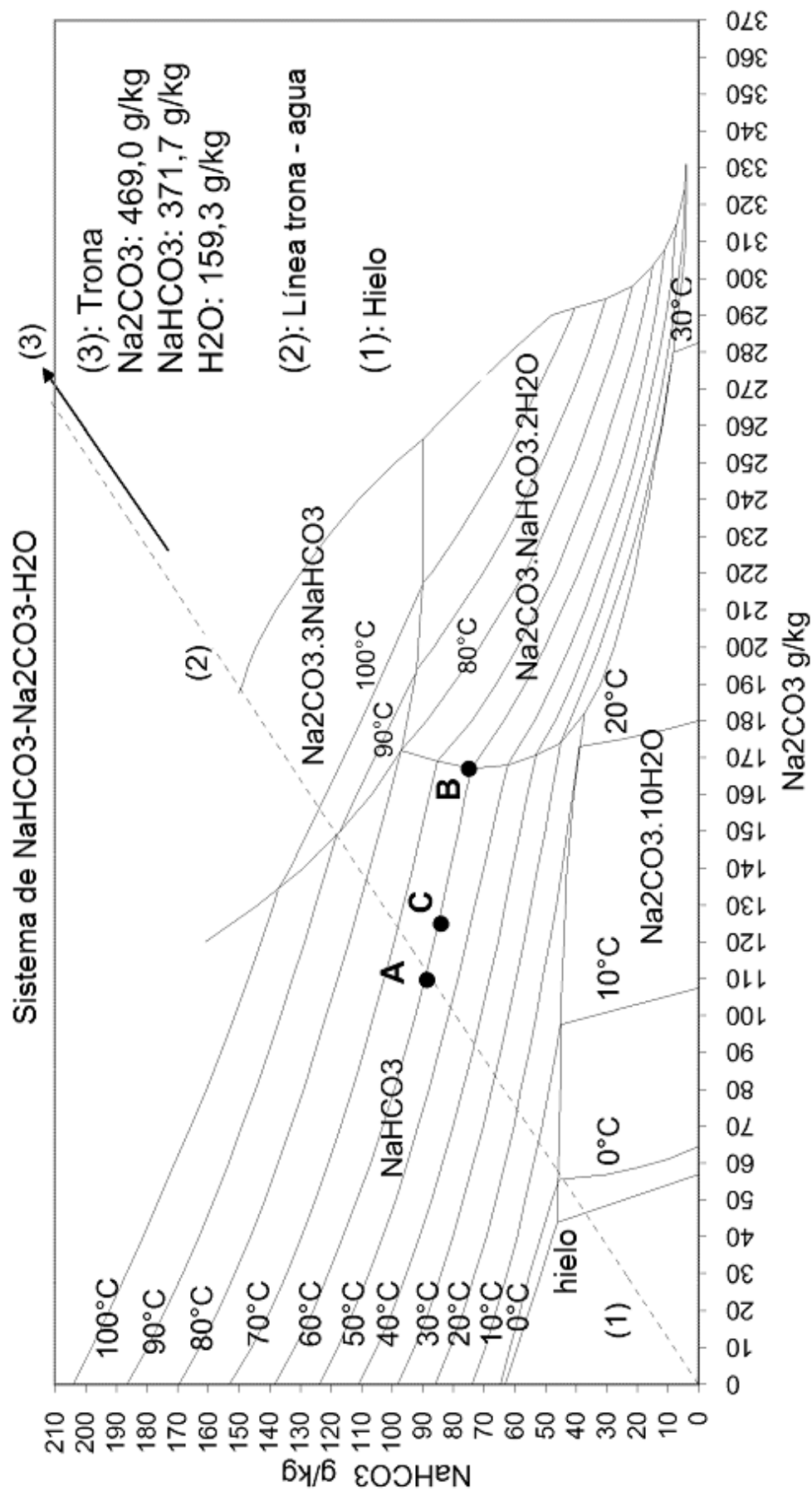


FIG. 4

FIG. 3



**FIG. 7**