

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 134**

51 Int. Cl.:

**C01F 7/06** (2006.01)

**C01F 7/16** (2006.01)

**C01G 49/02** (2006.01)

**B01J 21/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2010 E 10152138 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 2361884**

54 Título: **Procedimiento para utilizar lodos rojos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.03.2019**

73 Titular/es:

**KRSYS GMBH (100.0%)  
Tizianstrasse 38  
85579 Neubiberg, DE**

72 Inventor/es:

**KRAUSE, EBERHARD**

74 Agente/Representante:

**VÁZQUEZ FERNÁNDEZ-VILLA, Concepción**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 704 134 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para utilizar lodos rojos

5 La invención se refiere a un procedimiento para utilizar lodos rojos.

Mediante la producción de aluminio según el proceso Bayer se disuelve  $Al_2O_3$  en bauxita finamente molida con ayuda de hidróxido de sodio. De la disolución de aluminato de sodio así obtenida se precipita mediante siembra con núcleos de cristalización  $Al(OH)_3$  puro (gibbsita), del cual se obtiene finalmente aluminio metálico mediante  
10 electrolisis. Lo que queda es una mezcla, que desde el punto de vista químico principalmente se compone de óxidos o hidróxidos de hierro, óxidos de titanio, restos de óxido de aluminio, arena de cuarzo, óxido de calcio, óxido de sodio e hidróxido de sodio restante. Debido a su color rojo, provocado por el óxido de hierro (III), se denomina a ese residuo como lodos rojos (o "red mud").

15 De cada tonelada de aluminio producido se producen, según la calidad de la bauxita utilizada, entre 1 y 1,5 toneladas de lodos rojos que le acompañan inevitablemente. Cada año se producen por tanto millones de toneladas de lodos rojos, que junto con los residuos de lodos rojos ya existentes representan un problema medioambiental y de eliminación serio. El principal problema es la alta alcalinidad de los lodos rojos, debido a su contenido de hidróxido de sodio, que presenta generalmente valores de pH entre 11 y 14. Además, los iones de aluminio tóxicos  
20 junto con los compuestos de hierro representan un grave peligro para las aguas subterráneas y dificultan además un almacenamiento respetuoso con el medioambiente.

La eliminación de los lodos rojos tiene lugar por tanto esencialmente por almacenamiento en vertederos estancos. El hidróxido de sodio que se filtra a ras de suelo del vertedero se recoge y se recircula al proceso Bayer. Pero esta  
25 forma de almacenamiento es cara y complicada, debido a que se requieren grandes superficies e instalaciones de vertedero y conllevan altos costes para el transporte de los lodos rojos. Además, los costes a largo plazo resultantes de los vertederos son difíciles de calcular y representan un problema económico adicional. Actualmente existen stocks de vertederos con aproximadamente 1,5 de millardos de toneladas de lodos rojos. A ello se suman  
30 anualmente aproximadamente 50 millones de toneladas de lodos rojos.

Los costes de los vertederos pueden reducirse, si los lodos rojos hasta ahora considerados como producto de desecho pueden transformarse en materiales reciclables aprovechables o pueden utilizarse para la obtención de  
35 materiales reciclables. Una condición importante para una utilización económica de los lodos rojos a escala comercial es la reducción de su contenido alcalino.

La caustificación de los lodos rojos representa un proceso conocido de la química técnica. Mediante este proceso se agrega cal viva a los lodos rojos, después de lo cual los lodos así generados se calientan de 85°C hasta 100°C.

40 Sin embargo, una desventaja de este proceso conocido es el hecho de que los lodos rojos después de la caustificación comprenden cantidades considerables de óxido de sodio, que se forma durante la reacción, evita que la reacción avance y permanece unido en diferentes formas químicas en el producto de reacción.

Un proceso alternativo protegido, de nombre comercial "Basecon™ Technology" de la empresa Virotec International PLC logra mediante la adición de agua de mar u otra solución salina rica en calcio y magnesio a los lodos rojos a  
45 temperatura ambiente o ambiental una disminución del valor del pH y una precipitación de distintos hidróxido, carbonato o hidroxicarbonato de metal. La neutralización se considera terminada, tan pronto como la disolución sobrenadante haya alcanzado un valor de pH de aproximadamente 9 y la alcalinidad basada en el carbonato de calcio sea menor de 200 mg/l.

50 Como desventaja de este proceso se distingue el hecho de que los lodos rojos para una neutralización sustancial deben lavarse con un volumen múltiplo de 12 a 20 veces de agua de mar. Alternativamente el contenido en sal del agua de mar debe aumentarse mediante evaporación con un alto coste energético, e incluso en este caso todavía se necesita de 6 a 10 veces la cantidad de solución salina para la neutralización.. Además debe considerarse como  
55 inconveniente que no exista un uso extendido de los diferentes materiales reciclables contenidos en los lodos rojos y sólo se utilice una fracción del potencial económico y ecológico de los lodos rojos.

El documento DD 94 170 A5 da a conocer un proceso, en el que se suspenden lodos rojos, cal viva y ácido húmico o derivados de ácido húmico y se calientan de 1 a 6 horas a temperaturas entre 80°C y 100°C. Como resultado una  
60 gran parte del contenido alcalino de los lodos rojos se va en forma de humatos alcalinos en disolución y puede separarse del residuo insoluble en agua. El residuo pobre en sodio se somete a continuación a una operación de fundido y reducción para extraer el hierro.

Sin embargo, una desventaja a este respecto es que el ácido húmico debe presentarse en exceso estequiométrico múltiplo de 2 a 10 veces en función del contenido alcalino, que en el marco a gran escala conlleva costes  
65 adicionales muy considerables y no es factible a la larga. Aparte de eso, el proceso consume mucha energía y además sólo permite un aprovechamiento limitado del potencial económico y ecológico de los lodos rojos.

a partir del documento US 4 4B6 393 A se conoce un proceso, en el que lodos rojos se mezclan con cal o lechada de cal y se calientan con agitación hasta una temperatura de entre 70°C y 100°C. Después se añade sosa a la mezcla, según lo cual la mezcla se calienta durante 1 a 4 horas de 80°C a 100°C. Finalmente se suministra al menos una parte de la mezcla resultante a una línea de lavado de una planta de proceso Bayer, para reducir las pérdidas de hidróxido de sodio durante el proceso Bayer.

El documento CN 1 150 578 A da a conocer un procedimiento, en el que se eliminan componentes de sodio de lodos rojos mediante la adición de óxido de calcio, calentándose la mezcla mediante inyección de vapor de 80°C a 95°C. La mezcla resultante se filtra varias veces para separar la fase líquida que contiene álcali.

En el documento US 2 992 893 A se describe un proceso, en el que un mineral como por ejemplo bauxita, que contiene óxido de aluminio y dióxido de silicio, se trata con un hidróxido de metal alcalino acuoso, para disolver el óxido de aluminio. La disolución acuosa resultante se separa entonces del material no disuelto.

En el documento US 3 776 717 A se conoce un proceso, en el que se mezclan lodos rojos con cal viva en presencia de ácido húmico. El residuo se utiliza mediante reducción y fusión para la recuperación de hierro, donde el ácido húmico sirve para ajustar la proporción de carbono.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso que pueda realizarse a escala industrial para la utilización más amplia posible de los lodos rojos, que pueda utilizarse no sólo para lodos rojos producidos durante el año sino también para los ya depositados en vertederos.

El objetivo se consigue según la invención mediante un procedimiento según la reivindicación 1 de la patente para utilizar lodos rojos. En las reivindicaciones dependientes se exponen configuraciones ventajosas con desarrollos convenientes de la invención.

Un procedimiento según la invención para utilizar lodos rojos en el que se realizan al menos las etapas a) preparar una suspensión acuosa, que comprende lodos rojos y al menos una sal de calcio; b) calentar la suspensión hasta una temperatura de entre 42°C y 55°C; y c) separar al menos una parte de una fase acuosa de una mezcla de producto sólido, generada en la etapa b). La mezcla de producto separada en la etapa c) se mezcla en una etapa adicional d) con biomasa, en particular con madera, astillas de madera, corteza, paja, bagazo, masa de hojas, residuos vegetales, hierba, follaje, estiércol, aceite vegetal, lodos de clarificación, purines, residuos urbanos orgánicos y/o serrín. La mezcla de producto separada en la etapa c) y mezclada con biomasa en la etapa d) se calienta en una etapa adicional e) hasta una temperatura de entre 250°C y 450°C. Con ayuda de la mezcla de productos preparada de la manera mencionada anteriormente, que presenta características catalíticas en el contexto de las reacciones que transcurren de ese modo, puede realizarse por tanto una gasificación de biomasa con la recuperación de material reciclable a temperaturas especialmente bajas. Por el contrario, la gasificación de biomasa conocida en el estado de la técnica debe realizarse a temperaturas de al menos 750°C-800°C. Una diferencia esencial adicional radica en que la gasificación de biomasa tiene lugar a pesar de las bajas temperaturas de cómo máximo 450°C debido a las características catalíticas de la mezcla de producto transcurre libre de alquitran y sin formación significativa de ácidos carboxílicos (en particular sin formación de ácido acético y ácido fórmico). En los procesos de gasificación de biomasa conocidos en el estado de la técnica generan por el contrario incluso a temperaturas esencialmente más altas cantidades de alquitran considerablemente más altas, que tienen como consecuencia diferentes problemas considerables. En este sentido se utiliza como sal de calcio preferiblemente un óxido de calcio y/o un hidróxido de calcio, prefiriéndose particularmente cal viva, cal aérea y/o cal muerta. En principio puede utilizarse en el alcance del procedimiento según la invención cualquier sal de calcio, en el que las sales de calcio solubles en agua permiten por regla general mejores rendimientos. Se tienen en cuenta como sales de calcio solubles en agua por ejemplo: acetato de calcio, cloruro de calcio, bromuro de calcio, nitrato de calcio, fosfatos de calcio o sus hidratos, cloruro de calcio, sulfato de calcio, lactato de calcio, malato de calcio, citrato de calcio y/o nitrato de calcio. Como sales de calcio poco solubles o insolubles en agua se entiende en el alcance de la invención sales, que a 20°C tienen una solubilidad en agua menor del 0,1% en peso (1 g/l). Sales de calcio de este tipo son por ejemplo hidroxifosfato de calcio ( $\text{Ca}_5[\text{OH}(\text{PO}_4)_3]$ ) o hidroxilapatita, fluorofosfato de calcio ( $\text{Ca}_5[\text{F}(\text{PO}_4)_3]$ ) o fluorapatita, hidroxilapatita dopada con flúor de composición  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$  y fluoruro de calcio ( $\text{CaF}_2$ ) o fluorita, hidroxilapatita, fluorapatita, espato flúor así como otros fosfatos de calcio como fosfato de di-, tri- o tetracalcio ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ , oxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ ) o hidroxilapatita no estequiométrica (por ejemplo  $\text{Ca}_{5\frac{1}{2}(\text{x+y})}(\text{PO}_4)_3\text{x}(\text{HPO}_4)\text{y}(\text{OH})$ ). Son adecuados igualmente fosfato de calcio con contenido en carbonato, hidrogenofosfato de calcio (p. ej.  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y fosfato de octacalcio. El uso de sales de calcio libres de agua si bien es posible, no es necesario, ya que la reacción se realiza en medio acuoso.

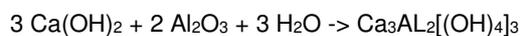
En el alcance de la invención, por una temperatura de entre 42°C y 55°C se entiende temperaturas de 42°C, 43°C, 44°C, 45°C, 46°C, 47°C, 48°C, 49°C, 50°C, 51°C, 52°C, 53°C, 54°C y/o 55°C así como las correspondientes temperaturas intermedias, en la que la temperatura durante la etapa b) en principio puede variar una o más veces en el intervalo de temperaturas indicado.

En el alcance de la presente invención, por una suspensión se entiende una mezcla de materiales heterogénea en

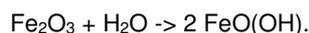
un líquido y sólidos en él finamente distribuidos. En función de la sal de calcio admitida se puede triturar inicialmente. Los lodos rojos se encuentran generalmente ya en forma de dispersión fina y pueden utilizarse en principio sin etapas del procedimiento adicionales. Dependiendo de la composición de los lodos rojos y la sal de calcio puede estar previsto en la etapa a) que se homogenicen inicialmente los lodos rojos y se aporte opcionalmente agregando cantidades apropiadas de líquido en un estado bombeable y/o consistente. Además puede estar previsto, que la sal de calcio inicialmente se disuelva y/o se suspenda en una cantidad de líquido correspondiente. En principio los lodos rojos y/o la sal de calcio pueden calentarse inicialmente por separado y después mezclarse entre sí en caliente. Por ejemplo, los lodos rojos pueden inicialmente mezclarse con agua, calentarse hasta 50°C y después mezclarse con la sal de calcio disuelta y/o suspendida.

A diferencia de en el estado de la técnica, la reacción puede en principio realizarse sin adición de ácido húmico o derivados de ácido húmico y con ello libre de ácido húmico, dando como resultado un considerable ahorro de los costes.

En este sentido la invención se basa en el conocimiento de que en el intervalo de temperaturas de entre 42°C y 55°C tiene lugar una formación de arcilla, en la que los minerales con calcio que contienen los lodos rojos reaccionan con nueva formación de mineral para un lodo arcilloso de tipo aluminato de calcio. Como productos predominantemente aluminato de calcio y de sodio, que se forman a partir de compuestos de aluminio contenidos en los lodos rojos, así como goethita, que se forma a partir de los óxidos e hidróxidos de hierro que contienen los lodos rojos. En este sentido, las reacciones principales son la formación de la katoita:



así como la transformación de hematites en goethita:



La reacción se acompaña, debido a la transformación de hematites, de un cambio de color de rojo a amarillo/marrón. En este sentido, a diferencia de en el estado de la técnica, existe una liberación de NaOH minerales de Fe y Al unidos electrostáticamente, que por tanto puede separarse de manera prácticamente cuantitativa. Por tanto, la porción de álcali existente en los lodos rojos no se combina adicionalmente, sino que puede separarse en forma de hidróxido de sodio junto con los aluminatos de sodio/calcio - por ejemplo -al presionar rápida, fácil y prácticamente de forma cuantitativa de los restantes, productos de reacción que contienen esencialmente hierro. El rendimiento de aluminato puede, como resulta evidente por la ecuación química, controlarse por la cantidad de calcio admitida. Mediante la adición de cantidades de calcio inferiores puede conseguirse un rendimiento mineral de hierro mayor. De manera adicional o alternativa a los lodos rojos la reacción puede realizarse también con bauxita u otros minerales que contienen hierro.

A temperaturas por debajo de 42°C no se genera el lodo arcilloso de aluminato de calcio deseado o no se generan a velocidades y rendimientos económicamente aceptables. En este sentido, el procedimiento o las etapas individuales del procedimiento pueden realizarse en principio de manera continua y/o discontinua.

En una realización ventajosa de la invención está previsto, que en la etapa a) se ajuste un valor de pH de la suspensión de al menos 10, en particular de al menos 12, y/o se ajuste una razón de peso entre los lodos rojos y el agua a un valor de entre 0,8 y 1,2. De este modo se consigue un rendimiento especialmente alto de los productos de reacción mencionados anteriormente.

En una realización ventajosa adicional de la invención está previsto, que en la etapa a) se ajuste una razón de peso entre la sal de calcio y los lodos rojos a un valor de al menos 0,15, en particular de al menos 0,20, y/o se ajuste una razón molar entre calcio y aluminio a un valor de entre 1,6 y 2,0, en particular de 1,8. De este modo se consiguen tasas de transformación y rendimientos especialmente altos.

En una realización ventajosa adicional de la invención está previsto, que la suspensión en la etapa b) se caliente entre 10 minutos y 6 horas, en particular entre 30 minutos y 2 horas, preferiblemente entre 1 hora y 2 horas. De esta manera puede garantizarse preferentemente una transformación de los productos completa.

En una realización ventajosa adicional de la invención está previsto, que la fase líquida en la etapa c) se separe al menos predominantemente y/o por medio de un filtro prensa y/o por medio de un filtro prensa de cámara y/o por medio de un separador de la mezcla de producto sólido. De este modo puede separarse la fracción de álcali existente en los lodos rojos original junto con los aluminatos de sodio y calcio disueltos en la fase líquida de forma especialmente fácil, rápida y prácticamente cuantitativa de los productos de reacción sólidos, que comprende el lodo arcilloso de aluminato de calcio (CATO). La mezcla de productos sólidos se dispone en este sentido sobre una superficie reactiva especialmente grande y puede reutilizarse de diversas maneras.

La mezcla de producto separada en la etapa c) puede secarse y/o puede utilizarse como filtro, en particular para filtrar aceite vegetal y/o agua contaminada, y/o como acondicionador de hierro o caliza ferruginosa y/o como agente

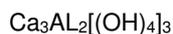
clarificante y/o como aditivo de cemento y/o como material de construcción y/o como fertilizante mineral. Con ayuda de la mezcla de productos separados puede refinarse por ejemplo aceite vegetal en crudo por prensado de plantas oleaginosas y puede liberarse de componentes orgánicos indeseables. Debido a su alta superficie específica, la mezcla de producto es adecuada para filtrar agua contaminada, por lo que pueden neutralizarse al mismo tiempo en particular masas de agua ácida sobre un contenido alcalino restante. De manera alternativa puede utilizarse de muchas maneras la mezcla de producto como acondicionador del suelo, agente clarificante, aditivo para cemento, material de construcción y/o como fertilizante mineral. En este sentido puede estar previsto, que la mezcla de producto se mezcle con polvo de carbón vegetal, con lo que está disponible una mezcla similar a la de la tierra negra (*Terra preta*), que representa unos suelos equivalentes muy fértiles de tierras agrícolas europeas de muy buena calidad. De esta manera con ayuda de los lodos rojos considerados hasta ahora como desechos se puede promover la agricultura sostenible en zonas de secano y en otras zonas climáticas.

En una realización ventajosa adicional de la invención está previsto, que la fase líquida separada en la etapa c) se deshidrata y/o se mezcla con CO<sub>2</sub> y/o se mezcla con un carbonato alcalino, en particular con sosa y/o trona, para recuperar al menos un compuesto de aluminio, en particular de Al(OH)<sub>3</sub>, y/o se utiliza para realizar un proceso Bayer y/o para el tratamiento de aguas residuales y/o para la recuperación de lejía alcalina. También de este modo es posible una recuperación completa de materiales reciclables con ayuda de lodos rojos. Al agregar la fase líquida, que comprende lejía de aluminato de calcio/sodio, se obtienen CO<sub>2</sub>, sosa (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y cal (CaCO<sub>3</sub>) como materiales reciclables a través de la formación de carbonatos. Como aquí se pueden unir cantidades significativas de CO<sub>2</sub>, las emisiones de contaminantes también se pueden reducir con los costes económicos más reducidos posibles ("secuestro de carbono"). De manera alternativa o adicional puede mezclarse la fase líquida con un carbonato alcalino (por ejemplo sosa y/o trona), con lo que en particular Al(OH)<sub>3</sub> se recupera y pueden recircularse al proceso Bayer. Además puede recuperarse al menos una parte del hidróxido de sodio existente en la fase líquida e igualmente recircularse en el proceso Bayer y/o por ejemplo puede mezclarse en la etapa a) con lodos rojos y/o con sales de calcio, para ajustar las viscosidad y/o el valor de pH.

En una realización ventajosa adicional de la invención está previsto, que se utilice como biomasa madera, astillas de madera, corteza, paja, bagazo, masa de hojas, residuos vegetales, hierba, follaje, estiércol, aceite vegetal, lodos de clarificación, purines, residuos urbanos orgánicos y/o serrín. De este modo es posible una gasificación de biomasa con la correspondiente obtención de materiales reciclables.

En una realización ventajosa adicional de la invención está previsto, que la mezcla de producto separada en la etapa c) y dado el caso mezclada con biomasa en la etapa d) se calienta en una etapa e) adicional, preferiblemente en ausencia de oxígeno, hasta una temperatura de entre 280°C y 400°C. Con ayuda de la mezcla de productos preparada de la manera mencionada anteriormente, que tiene propiedades catalíticas en el contexto de las reacciones que se producen a este respecto, por tanto es posible llevar a cabo la gasificación de la biomasa a temperaturas particularmente bajas. Por el contrario, la gasificación de biomasa conocida del estado de la técnica anterior debe realizarse a temperaturas de al menos 750°C-800°C. Una diferencia esencial adicional radica en que la gasificación de biomasa a pesar de las bajas temperaturas de como máximo 450°C debido a las características catalíticas de la mezcla de producto transcurre libre de alquitrán y sin formación significativa de ácidos carboxílicos (en particular sin formación de ácido acético y ácido fórmico). Por otro lado, en los procesos de gasificación de biomasa conocidos en el estado de la técnica se generan a temperaturas esencialmente más altas generalmente cantidades de alquitrán altas, que conducen a diferentes problemas significativos.

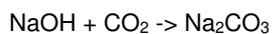
En la pirólisis en el intervalo de bajas temperaturas tiene lugar una reducción y formación de óxidos de los componentes minerales, una formación de carbonatos por minerales en la atmósfera de CO<sub>2</sub> (30%) y una descomposición de los componentes orgánicos de la madera (celulosa + hemicelulosa) en presencia del catalizador heterogéneo (que comprende: iones de Fe, K y Ti). Las reacciones secuenciales importantes pueden explicarse esquemáticamente con las siguientes ecuaciones químicas a modo de ejemplo:



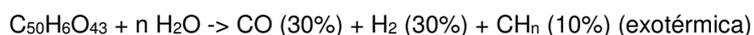
(katoita) se mantiene inalterado;



(goethita reacciona a maghemita y/o magnetita)



gasificación de biomasa o madera:



("C<sub>50</sub>H<sub>6</sub>O<sub>43</sub>" corresponde en este sentido a una composición de madera promedio y sirve meramente de modo ilustrativo)

5 En una realización ventajosa adicional de la invención está previsto, que después de calentar según la etapa e) se separa al menos un producto de reacción gaseoso de al menos un producto de reacción sólido y/o al menos un producto de reacción magnético, preferiblemente por medio de un procedimiento de separación magnética húmeda, de al menos un producto de reacción no magnético. De esta manera se pueden obtener diferentes materiales reciclables. La separación también puede realizarse, por ejemplo, en un sedimentador mediante separación de los minerales que se depositan rápidamente con alta densidad (mineral de hierro > 5 g/cm<sup>3</sup>; silicatos, dióxido de titanio, minerales de caliza ~ 3 g/cm<sup>3</sup>).

15 En una realización ventajosa adicional de la invención está previsto, que se separe un producto de reacción gaseoso, que comprende CO y/o H<sub>2</sub> y/o CH<sub>4</sub>, y/o que se separe un producto de reacción magnético, que comprende magnetita y/o maghemita, y/o porque se separa un producto de reacción no magnético, que comprende carbón y/o al menos un silicato y/o al menos un carbonato y/o un compuesto de aluminio. Como producto de reacción gaseoso pueden obtenerse, entre otros, gas pobre y/o gas de gasógeno (con aproximadamente el 40% de H<sub>2</sub>, el 40% de CO y el 20% de CH<sub>4</sub>) y/o vapor de agua. El vapor de agua puede utilizarse a su vez para la obtención de energía y/o para calentar la mezcla generada en la etapa a) en la etapa b), de modo que puede realizarse el procedimiento autotérmico. Como producto de reacción sólido no magnético puede obtenerse según las etapas del procedimiento anterior por ejemplo carbón vegetal de la gasificación de la biomasa. Como producto de reacción magnético puede obtenerse en particular un mineral de hierro que contiene magnetita/maghemita y como producto de reacción no magnético, un fertilizante de cal de mineral de hierro.

25 En una realización ventajosa adicional de la invención está previsto, que se utilice el producto de reacción gaseoso para realizar un procedimiento Fischer-Tropsch y/o un procedimiento de gas a líquido y/o que el producto de reacción magnético se utilice para producir hierro metálico y/o una aleación de hierro y/o que el producto de reacción no magnético se utilice como fertilizante mineral y/o para realizar un proceso Bayer. De este modo es posible una obtención de materiales reciclables especialmente completa de los lodos rojos considerados hasta ahora como desechos, que no era posible sin las etapas del procedimiento según la invención. El procedimiento puede optimizarse en este sentido fácilmente para la producción de gas pobre, gas de gasógeno y/o gas de síntesis. Los productos gaseosos puede utilizarse por su parte de una manera conocida para la producción subsiguiente de metanol, productos Fischer-Tropsch y/o de gas a líquido.

35 La mezcla de producto separada en la etapa c) puede mezclarse en una etapa f) adicional con aceite vegetal y un disolvente. De este modo están disponibles diferentes carburantes o sustitutos de diésel (por ejemplo biodiésel, biodiésel de invierno y similares) de forma fácil y económica.

40 Como disolvente puede utilizarse agua y/o un hidrocarburo líquido sustituido o no sustituido en condiciones tipo, en particular hexano y/o tolueno. De esta manera los compuestos polares y/o no polares o predominantemente no polares como glicerina, ácidos grasos o ésteres pueden separarse y recuperarse al menos en la mayor medida posible de la mezcla de productos altamente polares. En caso necesario, la etapa de lavado puede repetirse varias veces. El hidrocarburo puede separarse junto con los compuestos no polares o predominantemente no polares disueltos en él, eliminarse o destilarse en un evaporador de los mismos en una etapa del procedimiento adicional y reciclarse para su reutilización. En lugar de hexano pueden utilizarse en este sentido también otros disolventes no polares como pentano, heptano o tolueno, donde la intención de la invención no es limitarse a esos compuestos.

50 La mezcla generada en la etapa f) puede calentarse en una etapa g) adicional a una temperatura de entre 30°C y 80°C, en particular a una temperatura de entre 40°C y 70°C. De este modo se asegura una transformación rápida y económica del aceite vegetal.

55 Después del calentamiento según la etapa g) puede separarse de la mezcla del producto al menos un producto de reacción líquido que comprende biodiésel, preferiblemente por medio de un separador. De este modo puede obtenerse un carburante o un sustituto de diésel (por ejemplo biodiésel, biodiésel de invierno y similares) de forma fácil y económica.

El disolvente, después del calentamiento según la etapa g), puede separarse de la mezcla de producto y utilizarse de nuevo como disolvente en la etapa f). De esta manera el disolvente en cuestión puede circular en un circuito cerrado en gran medida sin pérdidas y reduciendo los costes de funcionamiento y reutilizarse más veces.

60 Después del calentamiento según la etapa g) puede separarse al menos un producto de reacción sólido de la mezcla del producto y agregarse a la mezcla de producto separada en la etapa c). De este modo pueden recuperarse especialmente los compuestos de hierro contenidos en el producto de reacción sólido.

65 Características adicionales de la invención se harán evidentes a partir de las reivindicaciones, el ejemplo de realización, así como mediante los dibujos. Las características y combinaciones de características citadas anteriormente en la descripción, así como las características y combinaciones de características citadas a

continuación en el ejemplo de realización pueden utilizarse no sólo en la combinación proporcionada, sino también en otras combinaciones o de forma individual, sin apartarse del alcance de la invención. Mostrando:

- 5 la figura 1 una representación esquemática de un dispositivo para realizar un procedimiento para utilizar lodos rojos;  
la figura 2 un diagrama de flujo de un ejemplo de realización adicional del procedimiento según la invención; y  
la figura 3 un diagrama de flujo de un ejemplo de realización adicional del procedimiento según la invención.

10 La figura 1 muestra una representación esquemática de un dispositivo 10 para realizar un procedimiento para utilizar lodos rojos.

15 El dispositivo 10 comprende un depósito 12a de almacenamiento para almacenar los lodos rojos. Desde el depósito 12 de almacenamiento se transportan los lodos rojos con una consistencia consistente mediante un equipo 14 de transporte y pesaje configurado como una balanza de tipo tornillo sin fin con una cantidad de flujo ajustable de 160-250 kg/h a un acondicionador 16 y allí se mezclan con agua e hidróxido de sodio, que se recirculan de etapas de procedimiento posteriores según la flecha I. En este sentido se ajusta un valor de pH de los lodos rojos al menos a 10, en particular al menos a 12, ajustándose una razón de peso entre los lodos rojos y el agua a un valor de entre 0,8 y 1,2, en particular a aproximadamente 1,0. Desde el acondicionador 16 se bombean los lodos rojos a un reactor 18 y se mezclan con cal viva, con lo que se genera una suspensión acuosa que comprende los lodos rojos y sal de calcio. De este modo la cal viva se almacena en un depósito 12b de almacenamiento adicional y se transporta en cantidades semejantes al reactor 18, de modo que se ajusta una razón de peso entre la sal de calcio y los lodos rojos a un valor de al menos 0,15, en particular de al menos 0,20, o una razón molar entre calcio y aluminio a un valor de entre 1,6 y 2,0, en particular a 1,8.

20 La suspensión se calienta en el reactor 18 durante un periodo de entre 20 minutos y aproximadamente 4 horas hasta una temperatura de entre 42°C y 55°C. De este modo se genera en la fase sólida un lodo arcilloso de aluminato de calcio (CATO) con alto contenido en hierro, mientras que en la fase líquida se forman aluminato de sodio/aluminato de calcio. El color de la suspensión cambia durante la reacción de rojo a amarillo/marrón. Además aumenta la viscosidad, ya que se incorpora agua como agua de cristalización de diferentes sales.

35 Una vez transcurrido el tiempo de reacción se traslada la mezcla de producto generada desde el reactor 18 a un equipo 20 de separación configurado como filtro prensa de varias cámaras, en el que se separa la fase líquida al menos en gran parte de la fase sólida. La fase líquida, que comprende la lejía de aluminato de calcio/sodio (composición aproximadamente del 96% de NaOH, el 1,8% de  $Al_2O_3$ , el 1,2% de  $SiO_2$ ), se recoge como material reciclable en un depósito 22a colector. El equipo 20 de separación está diseñado en este sentido para separar entre 200 l/h y 400 l/h en la fase líquida.

40 La torta de filtración con la mezcla de producto sólida se transporta mediante una trituradora 24 basta y una cinta 26 transportadora a una trituradora 28 fina y se tritura hasta obtener partículas de un diámetro de aproximadamente de 2,0 a 2,5 mm. Mediante un equipo 30a de transporte configurado como válvula rotativa se transporta la mezcla de minerales arcillosos con una temperatura de menos de 65°C y un caudal de entre 200 l/h y 400 l/h a un equipo 32 de mezcla configurado como mezclador de dos hélices y se mezcla con astillas de madera. Las astillas de madera se almacenan en un depósito 12c de almacenamiento adicional y se transportan igualmente con un equipo 30b de transporte configurado como válvula rotativa con una temperatura de menos de 65°C y un caudal de entre 200 kg/h y 400 kg/h al equipo 32 de mezcla.

50 Mediante un equipo 34 de transporte configurado como tornillo sin fin de transporte y un equipo 30c de transporte adicional configurado como válvula rotativa se vierten la mezcla de producto y las astillas de madera con una temperatura de aproximadamente 105°C en un aparato 36 gasificador de biomasa que preferiblemente pueda atravesarse y, preferiblemente en ausencia de oxígeno, se calientan hasta una temperatura de entre 250°C y 450°C, en particular entre 280°C y 400°C. La gasificación de biomasa puede realizarse en principio de manera continua y/o de manera discontinua. En la gasificación de biomasa se producen diferentes reducciones, formaciones nuevas de óxidos y descomposiciones de los componentes de madera orgánicos (celulosa, hemicelulosa, etc.) en presencia del catalizador heterogéneo (eficaces en particular desde el punto de vista catalítico: iones de Fe, K y Ti). Debido al contenido de  $CO_2$  de la atmósfera de reacción además se forman carbonatos.

60 Como productos de reacción gaseosos se generan gas de gasógeno (con una composición de aproximadamente el 40% de  $H_2$ , el 40% de CO y el 40% de  $CH_4$ ),  $CO_2$  y vapor de agua. El rendimiento del producto gaseoso es en este sentido regularmente de aproximadamente el 70% de la materia seca de astillas de madera utilizada. El gas de gasógeno se separa y se suministra a una planta 38 de cogeneración, por medio de la que se obtienen una corriente 40 eléctrica y calor 42 de proceso. Esto permite que todo el procedimiento funcione de manera autotérmica o que todo el dispositivo 10 funcione de manera autosuficiente.

65 Los productos de reacción sólidos de la gasificación de biomasa comprenden esencialmente carbón vegetal,

minerales ferruginosos, silicatos, dióxido de titanio y minerales calizos. El rendimiento de carbón vegetal es regularmente de aproximadamente el 30%-40% de la materia seca de astillas de madera utilizada. En este sentido ha de subrayarse que la gasificación de biomasa debido a las características que promueven la reacción del CATO se desarrolla tanto a estas bajas temperaturas como prácticamente libre de alquitrán. Los productos de reacción sólidos se transportan con una temperatura por debajo de 320°C y una tasa de entre 200 kg/h y 400 kg/h mediante un equipo 30d de transporte adicional configurado como válvula rotativa a un depósito 44 de enfriamiento brusco lleno o que puede llenarse de agua. Mediante una separación de densidad puede separarse el carbón vegetal ligero y recogerse en un depósito 22b colector. Las sustancias minerales pesadas se transportan mediante un equipo 46 de transporte configurado como bomba helicoidal a un elemento 48 de sedimentación, en el que tiene lugar una separación y una recirculación de hidróxido de sodio (flecha l) así como una separación de densidad de las sustancias minerales en una fracción más ligera con una densidad de aproximadamente 3 g/cm<sup>3</sup> y una fracción más pesada con una densidad de aproximadamente 5 g/cm<sup>3</sup>. La fracción más ligera se transporta a un depósito 22c colector adicional y comprende una mezcla de minerales que se puede utilizar como fertilizante mineral calizo ferruginoso, que se compone esencialmente de silicatos, dióxido de titanio y minerales calizos. Dado el caso, esta mezcla de minerales puede procesarse adicionalmente con polvo de carbón vegetal para dar *Terra Preta*, pudiéndose obtener el polvo de carbón vegetal naturalmente a partir de la gasificación de biomasa. La fracción más pesada se transporta mediante un equipo 30e de transporte adicional configurado como válvula rotativa a un depósito 22d colector adicional y comprende esencialmente mineral de hierro.

Por consiguiente todos los productos finales del procedimiento representan materiales reciclables que pueden obtenerse de manera inocua para el medioambiente a partir de los lodos rojos considerados hasta ahora como desechos.

La figura 2 muestra un diagrama de flujo de un ejemplo de realización adicional del procedimiento según la invención. En este sentido, en primer lugar se produce una suspensión acuosa a partir de lodos rojos (RM), agua (H<sub>2</sub>O) y cal viva (BK) como sal de calcio y se calienta hasta una temperatura de entre 42°C y 55°C. A este respecto se forma la mezcla de producto citada anteriormente a partir de lodo arcilloso de aluminato de calcio (CATO) con alto contenido en hierro sólido y lejía de aluminato de Na/Ca (CaNaAlO) líquida. El CATO se separa después de la fase acuosa.

En una primera fase del procedimiento se mezcla el CATO obtenido con un aceite vegetal (PO) (por ejemplo, aceite de soja, aceite de jatrofa y similares) y se utiliza como masa filtrante (FM). De este modo pueden obtenerse aceites refinados (RO) (también aceites biológicos) así como sustitutos de diésel y de carburante como materiales reciclables.

En una segunda fase del procedimiento se somete el CATO a un proceso de reducción (RP), con lo que están disponibles mineral de hierro (EE), fertilizante de cal ferruginosa (ED) y (tras mezclar el fertilizante de cal ferruginosa con polvo de carbón vegetal) *Terra Preta* (TP).

En una tercera fase del procedimiento se mezcla el CATO (tal como se describió anteriormente) con astillas de madera (HS) y se utiliza para la gasificación de biomasa (BV). De este modo se puede obtener energía (E) en forma de corriente eléctrica y/o calor de proceso, carbón vegetal (HK) libre de alquitrán, gas de gasógeno (GG) y vapor de agua (WD). Alternativa o adicionalmente puede utilizarse el gas de gasógeno con las ventajas correspondientes para realizar un procedimiento Fischer-Tropsch y/o un procedimiento de gas a líquido.

La figura 3 muestra un diagrama de flujo de un ejemplo de realización adicional del procedimiento según la invención. En primer lugar, análogamente al ejemplo de realización anterior, se produce una suspensión acuosa a partir de lodos rojos (RM), agua (H<sub>2</sub>O) y cal viva (BK) como sal de calcio y se calienta hasta una temperatura de entre 42°C y 55°C. A este respecto se forma la mezcla de producto mencionada anteriormente a partir de lodo arcilloso de aluminato de calcio (CATO) con alto contenido en hierro sólido y lejía de aluminato de Ca/Na (CaNaAlO) líquida. En el presente ejemplo de realización la lejía de aluminato de Ca/Na de aluminato de Ca/Na se separa después de la fase sólida, es decir, del CATO.

En una primera fase del procedimiento se mezcla la lejía de aluminato de Ca/Na con CO<sub>2</sub>, con lo que se inicia una formación de carbonato (CB). De este modo se obtienen sosa (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y cal (CaCO<sub>3</sub>) como materiales reciclables. En este sentido, el CO<sub>2</sub> puede proceder por ejemplo de la gasificación de biomasa descrita anteriormente, con lo que el procedimiento puede realizarse de manera especialmente económica e inocua para el medioambiente.

En una segunda fase del procedimiento se concentra (KP) la lejía de aluminato de Ca/Na, con lo que puede obtenerse una lejía de aluminato de Ca/Na concentrada (CaNaAlOH) con características específicas de aplicación. La lejía de aluminato de Ca/Na puede por ejemplo usarse de nuevo en el contexto del proceso Bayer, con lo que se suprimen los costes que se generan en caso contrario para la producción de esta lejía.

En un ejemplo de realización adicional se obtienen con ayuda del dispositivo 10 diseñado con una cantidad de flujo de 100000 t/a de lodos rojos:

- 100000 t/a de lodos rojos;
- 20000 t/a de cal viva;
- 40000 t/a de astillas de madera (fracción de agua al 35%); y
- 50000 t/a de agua de la manera descrita anteriormente
- 5 - 56400 t/a de mineral de hierro;
- 58800 t/a de fertilizante mineral de cal ferruginosa;
- 38100 t/a de lejía de aluminato de Ca/Na
- 7280 t/a de carbón vegetal;
- 13104 t/a de gas de gasógeno;
- 10 - 5616 t/a CO<sub>2</sub>; y
- 30700 t/a de vapor de agua

En un ejemplo de realización adicional se obtiene:

- 15 - 330 t de CATO; y
- 1000 t de aceite vegetal de la manera descrita anteriormente
- 900-930 t de aceite refinado; y
- 430-400 t de CATO recuperado con compuestos de restos orgánicos. El aceite vegetal procede por ejemplo del prensado de plantas oleaginosas. La razón de la mezcla de CATO respecto al aceite vegetal en crudo suele ser de aproximadamente 1:3. El CATO recuperado con fracciones de aceite vegetal orgánico puede transformarse después
- 20 de manera análoga al tratamiento de recortes de madera de la manera descrita anteriormente a los correspondientes materiales de partida/minerales. Las fracciones de aceite vegetal orgánico pueden transformarse en gas de gasógeno y después utilizarse para la obtención de corriente eléctrica (20%) y calor de proceso (80%).
- 25 En resumen, se suministran lodos rojos como material de partida con ayuda del procedimiento según la invención o con ayuda del dispositivo 10 entre otros:
  - un catalizador barato para craquear compuestos de carbono orgánicos;
- 30 - minerales de hierro, minerales de titanio-hierro y "*Fine ore*, minerales muy finos" para la fundición de mineral de hierro;
- carbón vegetal y gas de gasógeno, que por ejemplo pueden utilizarse en plantas de cogeneración para la obtención de corriente eléctrica y calor de proceso;
- 35 - fertilizante de mineral de cal de hierro y *Terra Preta* como sustancias que mejoran el suelo para neutralizar suelos ácidos así como para recuperación de tierras agrícolas;
- hidróxido de sodio y lejía de aluminato, que puede utilizarse como agente de limpieza o desinfección, como clarificantes o para depuración de aguas residuales en la industria química, en industria cervecera, en la industria del aluminio y similares;
- 40 - minerales arcillosos y silicatos, que pueden utilizarse como material de construcción de ladrillos, áridos para construcción de carreteras, para producción de fibras de plástico, como sellantes y similares en la industria de
- 45 materiales de construcción; y
- generación de bonos de emisión de CO<sub>2</sub>, en los que el CO<sub>2</sub> está unido en forma de sosa y/o cal.

- 50 Los valores de los parámetros especificados en la documentación para definir las condiciones de medición y procedimiento para la caracterización de características específicas del objeto de la invención se encuentran también en el alcance de las desviaciones (por ejemplo debido a errores de medición, errores de sistema, errores de pesada, tolerancias de la norma DIN y similares) que se consideran comprendidos en el alcance de la invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para utilizar lodos rojos, en el que al menos se realizan las siguientes etapas:
  - 5 a) preparar una suspensión acuosa, que comprende lodos rojos y al menos una sal de calcio;
  - b) calentar la suspensión hasta una temperatura de entre 42°C y 55°C; y
  - 10 c) separar al menos una parte de una fase acuosa de una mezcla de producto sólido, generada en la etapa b);
  - d) mezclar la mezcla de producto separada en la etapa c) con biomasa; y
  - 15 e) calentar la mezcla de producto mezclada con biomasa en la etapa d) hasta una temperatura de entre 250°C y 450°C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa a) se ajusta un valor de pH de la suspensión de al menos 10, en particular de al menos 12, y/o se ajusta una razón de peso entre los lodos rojos y el agua a un valor de entre 0,8 y 1,2.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en la etapa a) se ajusta una razón de peso entre la sal de calcio y los lodos rojos a un valor de al menos 0,15, en particular de al menos 0,20, y/o se ajusta una razón molar entre calcio y aluminio a un valor de entre 1,6 y 2,0, en particular de 1,8.
- 25 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la suspensión en la etapa b) se calienta entre 10 minutos y 6 horas, en particular entre 30 minutos y 2 horas, preferiblemente entre 1 hora y 2 horas.
- 30 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la fase líquida en la etapa c) se separa al menos predominantemente y/o por medio de un filtro prensa y/o por medio de un filtro prensa de cámara y/o por medio de un separador de la mezcla de producto sólido.
- 35 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la fase líquida separada en la etapa c) se deshidrata y/o se mezcla con CO<sub>2</sub> y/o se mezcla con un carbonato alcalino, en particular con sosa y/o trona, para recuperar al menos un compuesto de aluminio, en particular de Al(OH)<sub>3</sub>, y/o se utiliza para realizar un proceso Bayer y/o para tratamiento de aguas residuales y/o para recuperación de lejía alcalina.
- 40 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza como biomasa madera, astillas de madera, corteza, paja, bagazo, masa de hojas, residuos vegetales, hierba, follaje, estiércol, aceite vegetal, lodos de clarificación, purines, residuos urbanos orgánicos y/o serrín.
- 45 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la mezcla de producto mezclada con biomasa en la etapa d) se calienta en la etapa e) en ausencia de oxígeno y/o hasta una temperatura de entre 280°C y 400°C.
- 50 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque después de calentar según la etapa e) se separa al menos un producto de reacción gaseoso de al menos un producto de reacción sólido y/o al menos un producto de reacción magnético, preferiblemente por medio de un procedimiento de separación magnética húmeda, de al menos un producto de reacción no magnético.
- 55 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se separa un producto de reacción gaseoso, que comprende CO y/o H<sub>2</sub> y/o CH<sub>4</sub>, y/o porque se separa un producto de reacción magnético, que comprende magnetita y/o maghemita, y/o porque se separa un producto de reacción no magnético, que comprende carbón y/o al menos un silicato y/o al menos un carbonato y/o un compuesto de aluminio.
- 60 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se utiliza el producto de reacción gaseoso para realizar un proceso Fischer-Tropsch y/o un proceso gas-a-líquido y/o porque el producto de reacción magnético se utiliza para producir hierro metálico y/o una aleación de hierro y/o porque el producto de reacción no magnético se utiliza como fertilizante mineral y/o para realizar un proceso Bayer.

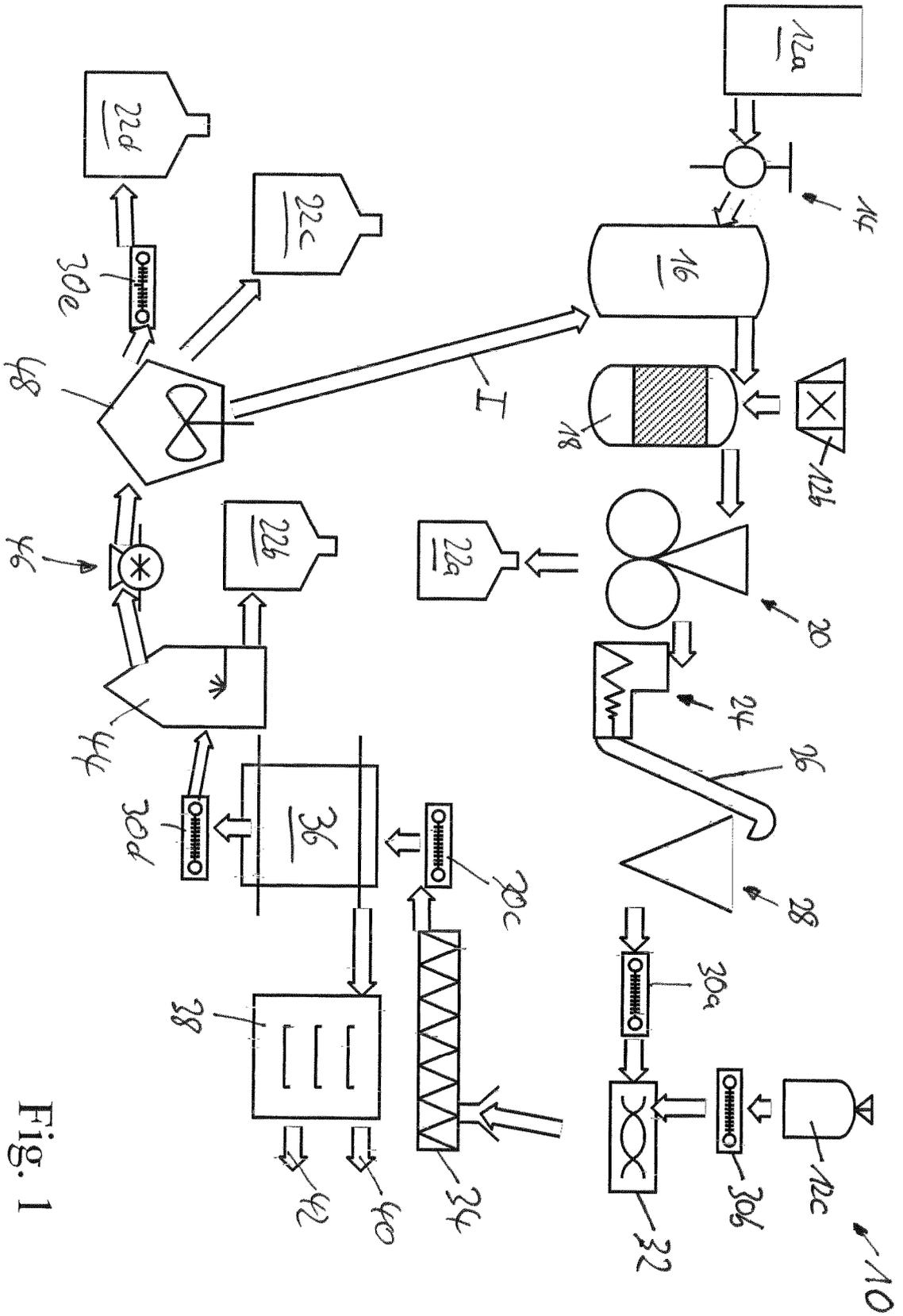


Fig. 1

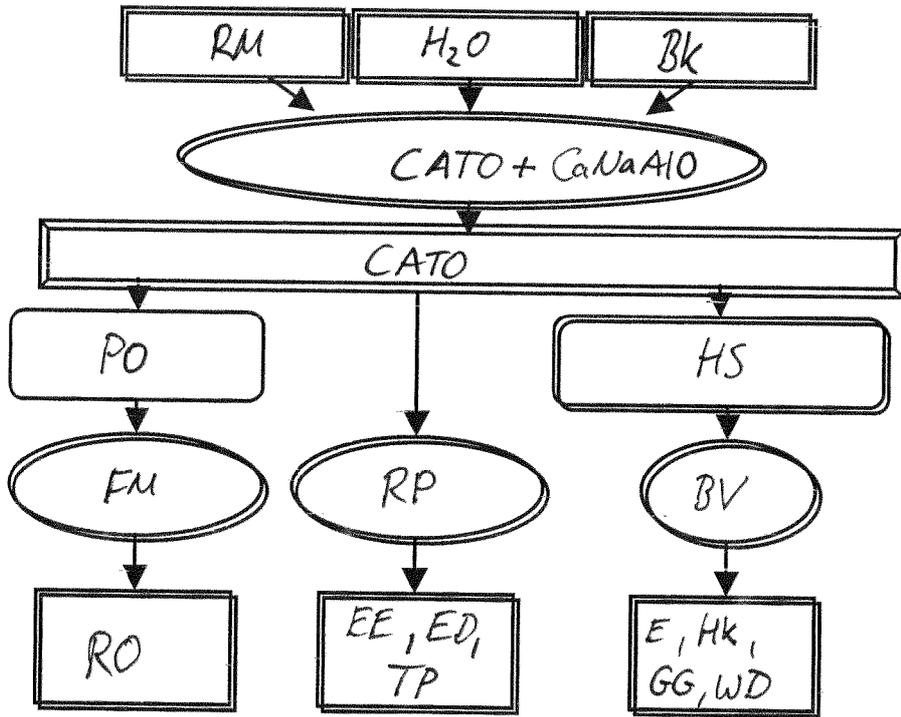


Fig. 2

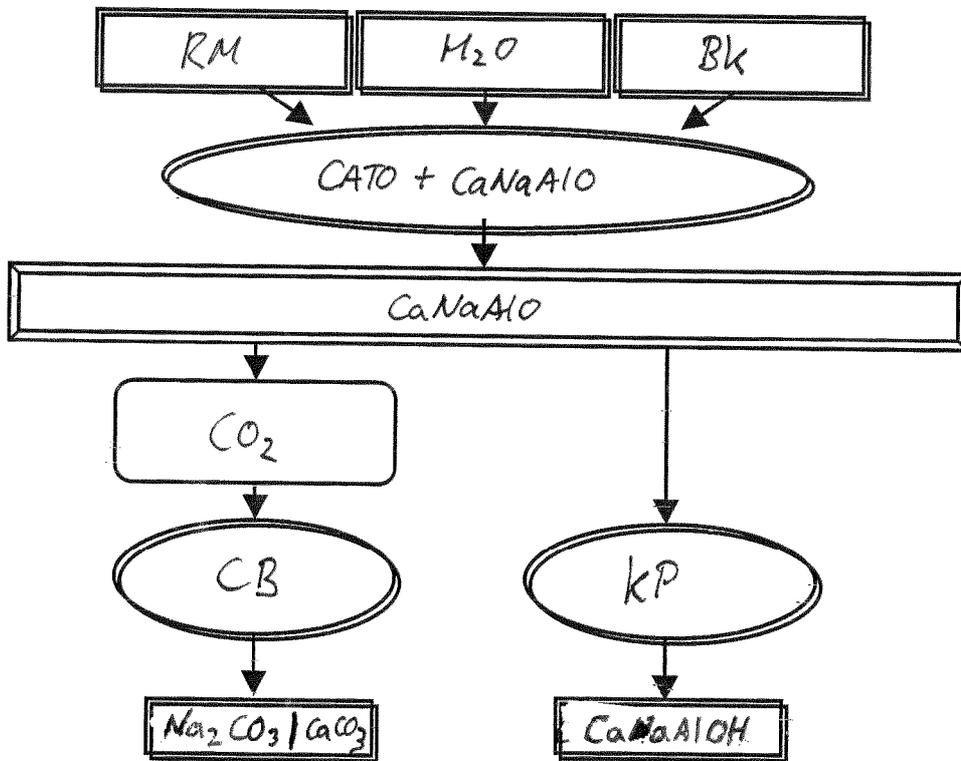


Fig. 3