

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 902**

51 Int. Cl.:

C01F 7/22 (2006.01)
C01F 7/30 (2006.01)
C01F 7/56 (2006.01)
C01F 11/18 (2006.01)
C01F 5/24 (2006.01)
C01D 7/16 (2006.01)
C01B 32/60 (2007.01)
C01G 49/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2015 PCT/NO2015/050049**
87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2015 WO15137823**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2015 E 15761748 (1)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 3148935**

54 Título: **Método de producción de alúmina y carbonato a partir de materiales ricos en al con uso integrado de CO2**

30 Prioridad:

12.03.2014 NO 20140317

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2020

73 Titular/es:

**NORDIC MINING ASA (50.0%)
Munkdamsveien 45A
0250 Oslo , NO y
INSTITUTT FOR ENERGITEKNIKK (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ARANDA, ASUNCIÓN y
MASTIN, JOHANN**

74 Agente/Representante:

DURÁN BENEJAM, María Del Carmen

ES 2 744 902 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

Método de producción de alúmina y carbonato a partir de materiales ricos en al con uso integrado de CO₂

Antecedentes de la invención

La alúmina (Al₂O₃) para la producción de aluminio se produce en gran medida a partir de bauxita (más de 95 % en peso).

Sin embargo, en los últimos años, la disponibilidad de bauxita de buena calidad ha disminuido y el precio ha aumentado en consecuencia. El procesamiento de la bauxita genera problemas medioambientales (p. ej., barro rojo), particularmente cuando se procesa bauxita de menor calidad. Por estos motivos, se ha puesto un notable interés en la producción de alúmina a partir de rocas de silicato ricas en aluminio, tales como anortositas, nefelina sienitas y minerales de feldespatos/feldespatoideos derivados de tales rocas, ya que se sabe que estas rocas y minerales pueden disolverse directamente en ácidos minerales fuertes, sin ninguna etapa de pretratamiento costosa, tal como cocción a alta temperatura.

Particularmente, las anortositas, con un contenido elevado de anortitas han recibido mucha atención, siendo un ejemplo de ello la patente noruega n.º 323417 (Eriksen *et al.*). Últimamente, las rocas sedimentarias, tales como argilita (arcilla/lutolita) también han despertado un considerable interés.

"Anortosita" es un término colectivo para rocas ígneas caracterizadas por un predominio de feldespato plagioclasa (90-100 %), y un componente máfico mínimo (0-10 %). La serie de feldespatos plagioclasa contiene una variedad de silicatos de Na-Ca-Al entre los dos miembros finales de albita (NaAlSi₃O₈) y anortita (CaAl₂Si₂O₈). Noruega tiene abundantes formaciones de anortosita, algunas de ellas con un contenido elevado de anortitas (70 a 80 %) ubicadas en la costa occidental. Debido al contenido elevado de alúmina (Al₂O₃ >30 %) en el yacimiento de Gudvangen (estimado en ≥ 500 M de toneladas de anortosita) ubicado en Sogn og Fjordane, la recuperación de alúmina a partir de anortosita noruega ha sido objeto de extensos estudios.

Uno de los mayores esfuerzos de investigación se invirtió en el proyecto Anortal (1976-1987), un procedimiento para producir alúmina a partir de anortosita, basándose en la lixiviación o la disolución del mineral con un ácido mineral y la subsiguiente precipitación de hexahidrato de tricloruro de aluminio (AlCl₃·6H₂O) de la fase ácida. El Institutt for Atomenergi (ahora IFE) patentó un sendero tecnológico para una ruta del ácido nítrico (documento US4110399 A). El concepto tecnológico fue desarrollado y patentado posteriormente por Eriksen *et al.* como patente noruega n.º 323417. El procedimiento de acuerdo con esta patente se basa en la lixiviación con ácido nítrico seguido por extracción con disolvente subsiguiente de especies no deseadas (Fe, Ca) y recuperación parcial de ácidos.

A nivel mundial, se han realizado otros intentos de obtener alúmina por un procedimiento alternativo diferente de Bayern: la patente de EE.UU. n.º 4 110 399 (Gaudernack *et al.*, 1978) muestra un procedimiento de extracción de alúmina a partir de silicatos que contienen Al que implica lixiviación con ácido sulfúrico, extracción del hierro en una fase orgánica, dejando los iones Al en la fase acuosa, precipitación de Al como hexahidrato de cloruro de aluminio y posterior calcinación.

La patente de EE. UU. n.º 4.367.215 reivindica la producción de sílice con propiedades controladas por lixiviación ácida de silicatos, pero limita el alcance al producto de sílice y sin soluciones tecnológicas para la producción de alúmina o carbonatos, recuperación de ácido, separación de hierro, etc.

La patente CA n.º 2.711.013 A1 propone una invención para la obtención de Al a partir de minerales aluminosos, por disolución inicial del mineral con ácido, pero centrándose en la posterior separación de iones aluminio e hierro para producir un concentrado rico en hierro y la posterior extracción de aluminio por extracción orgánica. Por lo tanto, ni una etapa de rociado para la separación inicial de aluminio, ni el uso de CO₂ para la precipitación de carbonatos, ni la recuperación de ácido por un tratamiento térmico de aminas son considerados en este procedimiento.

La solicitud de patente de EE.UU. n.º 2009/022640A1 propone un procedimiento en el que se usa ácido sulfúrico para lixiviar el sólido que contiene aluminio y el uso posterior de ácido clorhídrico durante la etapa de rociado se realiza a una temperatura por debajo de 20 °C.

La solicitud de patente de EE.UU. n.º 2012/0237418 A1 (Boudreault, Alex and Biasotto) describe un procedimiento para obtener aluminio por lixiviación con ácido clorhídrico (la presión no se especifica) y la posterior separación del hierro del aluminio por varias fases de pH controlado utilizando extractantes orgánicos, por lo tanto, se centró en minerales de aluminio con un elevado contenido de hierro (p. ej., argilita, nefelina). La separación del aluminio y del hierro sigue diferentes métodos y no se menciona el uso de CO₂, ni la producción de carbonato, ni la regeneración de ácido.

La patente de EE.UU. n.º 4.158.042 propone la disolución del mineral rico en Al con un licor de lixiviación que contiene iones cloruro, calcio y flúor, este último utilizado como catalizador de la reacción (en forma de H₂SiF₆ y en una cantidad

de 1-20 g/litro). Cuando se aplica a una roca rica en Ca (anortosita), proponen la precipitación y separación de parte del CaCl_2 y la combinación de este CaCl_2 con sílice a alta temperatura (1100 °C) para recuperar una parte del HCl. Este subprocedimiento de recuperación de ácido es muy exigente en cuanto a energía, con un impacto muy negativo en la posible rentabilidad del procedimiento.

Para la obtención de Al del licor de lixiviación, John E. Deutchman y Françoise Tahiani (patente de EE. UU. n.º 4.472.361, 1984) notificaron un método para separar Al y Na a partir de una mezcla sólida inicial de AlCl_3 y NaCl (procedente de una precipitación cuantitativa por un primer rociado) al aplicar una redisolución selectiva de AlCl_3 en agua, para producir una solución acuosa de AlCl_3 con una concentración reducida de Na, y un producto sólido de NaCl que puede ser separado por filtración. Un segundo rociado con gas HCl se utiliza para volver a precipitar AlCl_3 de la solución acuosa. Tras la separación de AlCl_3 (es decir, ACH), la solución de HCl concentrado se recircula al procedimiento en la primera etapa de rociado, mientras que ACH sólido se envía a la etapa del procedimiento de calcinación.

Para la separación de hierro, en la patente de EE.UU. n.º 5.585.080, se describe un método de recuperación de cloruros metálicos de silicio y ferrosilicio. En ese trabajo, se aplicó TBP para la extracción de cloruro de hierro, directamente después de la lixiviación del material, de la solución ácida que contiene altas concentraciones de AlCl_3 y CaCl_2 , seguido del rociado de gas HCl para recuperar cloruro de aluminio. Tras eliminar FeCl_3 , el lixiviado consiste en una solución de HCl concentrado con cloruros metálicos, tales como CaCl_3 , MgCl_2 , NaCl.

En cuanto a la recuperación del ácido del procedimiento, varias patentes presentan la posibilidad de utilizar extracción orgánica (con diferentes aminas) para extraer el HCl libre de las soluciones diluidas y para la posterior recuperación del HCl concentrado por separación de la amina (Baniel y Jansen, solicitud de patente de EE. UU. n.º 2012/0134912; Baniel y Eyal, solicitud de patente de EE.UU. n.º 2010/0093995, solicitud de patente de EE.UU. n.º 2011/0028710 y EP 2 321 218 A1; Baniel, Eyal y Jansen, documento WO 2010/064229 A2; Coenen, Kosswig, Hentschel y Ziebarth, patente de EE.UU. n.º 4.230.681; Willi Ziegenbein, Ferdinand von Praun, patente de EE.UU. n.º 4.272.502 A; DeVries, patente de EE.UU. n.º 4.640.831 A). Estas publicaciones son aplicables para la recuperación de HCl libre en solución, pero no para la recuperación de iones Cl^- de cloruros metálicos con la precipitación del carbonato metálico correspondiente. Otros autores han propuesto el uso de CO_2 para la precipitación de bicarbonato de sodio (Hentschel, Coenen, Kosswig, von Praun y Ziebarth, patente de EE.UU. n.º 4.337.234; Coenen, Laach, Kosswig, von Praun y Hans Regner, patente de EE.UU. n.º 4.321.247 A; Hentschel, Jürgen, Coenen, Kosswig, Ferdinand von Praun, patente de EE.UU. n.º 4.320.106A), y para la producción de amoníaco a partir de cloruro de amonio (Coenen, Laach, Kosswig Dieter, patente de EE.UU. n.º 4.305.917), sin abordar la posterior recuperación de ácido de la amina.

La solicitud de patente más reciente relacionada con la producción de alúmina; documento WO 2013/037054 A1 se basa en la conocida generación de cloruros metálicos disueltos por lixiviación de un material rico en aluminio con HCl, y la posterior reprecipitación de los cloruros metálicos por rociado con HCl. Después, la recuperación de ácido se consigue únicamente mediante la calcinación de los diversos cloruros metálicos obtenidos a lo largo del procedimiento ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, etc.) para desprender el HCl como un gas y producir óxidos metálicos. Sin embargo, puede esperarse una baja recuperación total de HCl si este procedimiento se aplica a cualquier material que contenga Al que un alto contenido de Ca ya que la hidropirólisis de CaCl_2 es difícil debido a su bajo punto de fusión y a la alta temperatura de descomposición de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Adicionalmente, no se da ninguna solución tecnológica para la separación eficaz de sodio si el mineral contiene este elemento, que se precipitaría como NaCl junto con el cloruro de aluminio durante la etapa de rociado. Esto significa que aplicar este método, p. ej., a anortosita, sería dudosamente económico, debido a su considerable contenido de calcio y sodio. Así que técnicamente, varios contenidos ricos en Al podrían ser tratados siguiendo las etapas del documento WO 2013/037054 A1, pero obviamente, solo algunos minerales, especialmente aquellos ricos en hierro y magnesio, son las materias primas más adecuadas para un procedimiento competitivo. Al igual que en las alternativas patentadas de producción de alúmina anteriores, no se menciona el uso de CO_2 y la recuperación de HCl adicional mientras se produce carbonatos a partir de los cloruros restantes en solución.

Por lo tanto, aunque algunos de los conceptos de procedimientos alternativos tuvieron éxito con respecto a la recuperación de productos, o bien la viabilidad económica de estas tecnologías resultó desfavorable en comparación con el ya bien establecido procedimiento de bauxita de Bayer, y/o se centró únicamente en partes del procedimiento, o bien no abordó la recuperación de ácido para hacerla aplicable a diversas fuentes de aluminio.

Objetivo

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método mejorado para la obtención de alúmina a partir de materiales ricos en aluminio de una manera sostenible, rentable y ecológica. También es un objeto de la invención combinar la producción de materia prima para el aluminio con un método/procedimiento, en el que se inmoviliza el gas de efecto invernadero CO_2 por la producción de un carbonato metálico que puede ser depositado o comercializado de forma segura.

Finalmente, también es un objeto de la invención producir SiO_2 amorfo que puede ser depositado con seguridad o, ser al menos parcialmente, comercializado.

Por consiguiente, la presente invención no debe forzar el entorno al generar materiales de desecho sólidos o líquidos tóxicos.

La presente invención

La presente invención presenta una nueva tecnología integrada de una manera única para lograr los objetivos ambientales y económicos actuales mediante un procedimiento innovador para la producción de alúmina con uso integrado de CO₂.

Los objetivos anteriormente mencionados de la presente invención se realizan como se define en la reivindicación 1. Algunas realizaciones preferidas de la invención se dan por las reivindicaciones dependientes.

La invención es un nuevo método para la producción de alúmina a partir de materiales ricos en aluminio, que, en términos de rentabilidad e impacto medioambiental, puede competir con la bauxita. La invención tiene un enfoque adicional en la posibilidad de lograr un almacenamiento de CO₂ benigno para el medio ambiente mediante la precipitación de carbonatos de corrientes del procedimiento que contienen metales acuosos, procedentes de la lixiviación o disolución parcial del material rico en Al.

La presente invención como procedimiento global difiere del intento anterior desarrollado por Institut for Atomenergi (patente de EE.UU. n.º 4.110.399 A) en los siguientes aspectos:

- el ácido propuesto para la lixiviación (y las etapas posteriores del procedimiento) es el ácido clorhídrico, en lugar del ácido sulfúrico.
- Se propone una solución tecnológica diferente para minimizar las impurezas del Al₂O₃ y el consumo de energía en la etapa de rociado, incluyendo el procedimiento de rociado paso a paso con posibles redisoluciones y reprecipitaciones de AlCl₃.
- Cuando se aplica a materiales ricos en metales que pueden formar carbonatos, puede utilizarse CO₂, como un almacenamiento seguro de CO₂ o como un subproducto comercial, en lugar de la producción de yeso (CaSO₄) reivindicada en la patente de EE.UU. n.º 4110399 A de anortosita. Por lo tanto, el CO₂ es introducido en esta presente invención como un factor clave, tanto por razones ambientales como económicas.
- La producción combinada de carbonato y la extracción de ácido presentadas aquí introducen una nueva tecnología en el procedimiento, para mejorar la recuperación total de ácido y así mejorar la economía de la invención.

Para una mejor comprensión de la presente invención, se han incluido esquemas del procedimiento esquemáticos que simplifican el procedimiento en etapas de procedimiento esenciales, y muestran la invención con algunas realizaciones preferidas como ejemplo.

La Figura 1. muestra un esquema del procedimiento simplificado de acuerdo con una realización preferida de la presente invención.

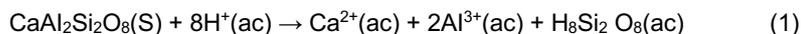
La Figura 2. muestra un esquema del procedimiento simplificado de acuerdo con la realización de la reivindicación 10, en el que se incluye una etapa de eliminación de hierro (80), para evitar un alto contenido de hierro en el carbonato de calcio precipitado producido.

La Figura 3. muestra el subprocedimiento propuesto para la separación de aluminio a partir de los lixiviados por la etapa de rociado (3b), en comparación con la tecnología de Deutchman y col. (patente de EE.UU. n.º 4.472.361, 1984) (3a).

La Figura 4. muestra otra realización preferida para la etapa de rociado para la separación de aluminio a partir de los lixiviados (4b), en comparación con la tecnología de Deutchman y col. (patente de EE.UU. n.º 4.472.361, 1984) (4a).

De este modo, en la presente invención simplificado en la Figuras 1 y 2, el material rico en Al se tritura y muele hasta alcanzar un tamaño inferior a 20 mm y preferentemente hasta alcanzar un tamaño inferior a 1 mm, más preferente igual o inferior a 0,5 mm. Las fracciones ricas en Fe y Mg pueden eliminarse después de la trituración, al menos en parte, por separación magnética, o eliminarse preferentemente por clasificación óptica. De esta manera es posible obtener un polvo del material con un contenido reducido de hierro y magnesio. El material preparado se disuelve entonces directamente en una solución de HCl, a una concentración en el intervalo de 1 a 13 M, a una temperatura en el intervalo de 80 °C a 180 °C, y a una presión de hasta 10 bares durante 1 a 24 horas de acuerdo con la reacción (1). Más preferido, la temperatura está por debajo de 160 °C, la concentración es inferior a 11 M, la presión es inferior a 5 bar y el tiempo de lixiviación se encuentra en el intervalo de 1 a 10 horas o incluso más preferido en el intervalo de 1 a 5 horas.

Una reacción de lixiviación simplificada para un material rico en Al ideal puede ser representada como un ejemplo por la composición teórica de la anortita, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Las condiciones de funcionamiento definidas anteriormente se eligieron para optimizar la disolución de Al^{3+} y otros cationes de un silicato (p. ej., Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+) mientras se produce un residuo de SiO_2 amorfo con las propiedades requeridas para la comercialización o deposición.

Ya que las rocas de silicato son completamente lixiviadas en HCl, la presente invención también permite la producción de sílice precipitada amorfa, como la fracción sólida restante de la lixiviación.

El uso de HCl asegura la formación de cloruros metálicos solubilizados en el licor madre, que pueden separarse aún más mediante el rociado de gas HCl, al contrario de otras invenciones antes mencionadas que utilizan diferentes soluciones de lixiviación.

Después de la disolución, los residuos sólidos, por ejemplo, partículas sin reaccionar y SiO_2 , se separan del lixiviado por centrifugación y/o filtración. Las fracciones que no han reaccionado se pueden separar por densidad u otras propiedades diferenciadoras, p. ej., utilizando hidrociclones. Tras la separación, las fracciones que no han reaccionado pueden ser reintroducidas en la etapa de lixiviación ácida.

Después de la separación de la fracción sin disolver, el lixiviado ácido que contiene principalmente Al^{3+} y Ca^{2+} es enviado a una segunda etapa del procedimiento: La precipitación de cloruro de aluminio por inyección (burbujeo) de un flujo de gas que contiene HCl, a partir de ahí, normalmente se filtra y lava con una solución elegida entre agua y una solución ácida.

El aluminio puede precipitarse del licor de lixiviación mediante la inyección de un cloruro de hidrógeno que contiene gas en la solución, utilizando el efecto ion común, es decir, promoviendo la precipitación de cloruro de aluminio hidratado, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ACH) al aumentar la concentración de iones cloruro en la solución. El gas cloruro hidrógeno se disuelve fácilmente en el licor madre, en un amplio intervalo de temperaturas a presión atmosférica. Debido a su límite de solubilidad inferior, el cloruro de aluminio (y, hasta cierto punto, cloruro de sodio si está presente) se precipitará como sal hidratada mientras que $\text{Fe}^{2/3+}$, Ca^{2+} y Mg^{2+} u otros cloruros metálicos más solubles permanecen principalmente en solución.

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ también puede cristalizarse a partir de la solución de cloruro metálico rica en Al mezclándolo con una solución de HCl concentrado, filtrada y lavada con una solución tal como agua o una solución ácida. El $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ precipitado y las impurezas pueden volver a disolverse parcialmente con una solución elegida entre la solución acuosa clorhídrica y el agua y luego filtrarse y reciclarse en la etapa de cristalización.

La solución de cloruro metálico pobre en Al puede, después de la etapa de cristalización, ser tratada por extracción orgánica líquido/líquido para reducir el contenido de hierro. Además, puede ser tratada por procedimientos de destilación, evaporación u otros procedimientos de concentración, tales como el uso de calderas, espesantes etc., para la recuperación del ácido libre y el aumento de la concentración de cloruros metálicos en la solución.

Se han propuesto otras tecnologías para reducir la cantidad de impurezas de NaCl en el producto final cuando el lixiviado del material contiene sodio, incluyendo el posterior lavado y recalcinación de la alúmina precipitada (patente de EE.UU n.º 4.472.361, 1984). Estos procedimientos tienen el problema de tener un alto coste energético debido a las etapas consecutivas de enfriamiento y calentamiento de grandes cantidades de sólidos.

En la presente invención, un nuevo procedimiento ha sido desarrollado bajo dos realizaciones preferidas para el rociado y la eliminación de impurezas, basándose en el efecto de iones comunes que fue observado experimentalmente por Deutchman y Tahiani. Las nuevas alternativas se comparan con el procedimiento de Deutchman y Tahiani en las Figuras 3 y 4, en las que 3a) y 4a) es la tecnología de Deutchman y 3b) y 4b) son las dos realizaciones preferidas para las nuevas alternativas desarrolladas para la presente invención.

En la Figura 3b, en la que se divide una caja por una línea diagonal en dos mitades marcadas con S y L, esto significa que la etapa implica la separación de la mezcla en una fracción líquida y una sólida. La primera realización preferida modifica las etapas 10, 20 y 30 de Deutchman (Figura 3a)), al purgar el líquido rico en cloruro de calcio fuera del sistema de rociado (etapa 20), en lugar de reciclarlo en la etapa 10. Esta purga resuelve el problema de acumulación de impurezas en el sistema que afectaría la configuración de Deutchman. De hecho, las concentraciones crecientes de Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en el circuito de reciclado afectarían a largo plazo a la pureza de ACH. Otra ventaja de la realización 1 propuesta es la posibilidad de recuperar HCl de una corriente rica en Ca, Mg u otra corriente rica en cloruro por la producción de los correspondientes carbonatos que utilizan CO_2 , además de la recuperación de HCl de la calcinación de AlCl_3 (etapa 70). Otra modificación propuesta en el procedimiento de rociado modificado es el uso de solución ácida para redisolverse parcialmente el sólido $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3$, en lugar de utilizar solamente agua pura (etapa 30). Esta alternativa se prefiere en base a las grandes diferencias de solubilidad de AlCl_3 y NaCl en HCl, en

comparación con el agua.

Deutchman y Tahiani proponen una precipitación total de ACH y NaCl por un primer rociado de los lixiviados obtenidos de la mezcla sólida de ACH y NaCl, que se redisuelven parcialmente para eliminar la mayor parte del NaCl sólido (Figuras 3a) y 4a)). Otra realización alternativa preferida alternativa se presenta en la presente invención cuando se propone llevar a cabo un procedimiento de precipitación fraccionaria o de etapas múltiples (Figura 4b).

De este modo, en la segunda realización propuesta, se propone una precipitación parcial de ACH en la primera etapa de rociado (20). En esta primera etapa de rociado, se obtiene ACH casi puro hasta un cierto límite de producción de precipitados, a una temperatura comprendida entre 40 y 90 °C, preferentemente entre 60 y 80 °C. La primera etapa de rociado se detiene antes de que NaCl comience a precipitarse cuantitativamente. Esto significa que una fracción cuantitativa de ACH casi puro se precipitará en la etapa 20, dejando la mayor parte del NaCl en la solución. El líquido restante se envía a una segunda etapa de dispersión en la que la fracción de ACH restante y la mayor parte del NaCl pueden ser precipitados y tratados además (40) - por el método Deutchman y Tahiani o similares - para eliminar las impurezas de NaCl de este segundo precipitado. El ACH redissuelto puede ser enviado a la primera etapa de rociado (20). Pueden ser necesarias varias etapas consecutivas de redisolución y rociado de NaCl para alcanzar un grado de alúmina adecuado dependiendo de la aplicación de Al₂O₃. El NaCl sólido separado puede ser utilizado como alimento para una pila de electrólisis cloroalcalina para recuperar el HCl y producir NaOH, o puede ser vendido como un subproducto. El producto de la etapa 20 se envía directamente a calcinación (50) y, si es necesario, a las etapas de lavado y secado (60, 70).

Tras la separación física y el lavado, el ACH sólido se calienta gradualmente, primero a una temperatura entre 400 y 600 °C utilizando un calcinador calentado indirectamente, para descomponer el ACH y producir un gas rico en HCl que puede ser reciclado en la etapa de rociado. El hidróxido de aluminio producido se envía a una segunda etapa de calcinación que funciona a una temperatura más alta, por encima de 600 °C, preferentemente entre 900 y 1100 °C, para convertir el hidróxido en el óxido de aluminio final (Al₂O₃).

Después del procedimiento de rociado, el licor restante es una solución de HCl concentrado que contiene los cloruros metálicos restantes (p. ej., Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺). Esta corriente de líquido se procesa adicionalmente para recuperar HCl con uso de CO₂ para la producción de carbonatos.

Sin embargo, debido a la naturaleza algo heterogénea de los materiales, el lixiviado puede tener nivel de Fe²⁺/Fe³⁺ más alto de lo que se puede tolerar en el producto de carbonato final. Si este es el caso, el hierro puede ser eliminado por un procedimiento de extracción líquido-líquido similar al sugerido en las patentes N0323417 y US 5.585.080, utilizando una solución orgánica, no mezclable con agua, que contiene, por ejemplo, fosfato de bis (2-etilhexil)hidrógeno (Eriksen *et al*, 2007, patente noruega n.º 323417) o como en el procedimiento de Anortal patente de EE.UU. n.º 4.110.399).

El uso de un extractante orgánico diluido ha demostrado ser un medio eficaz para eliminar Fe²⁺/Fe³⁺ de una solución de HCl concentrado. Cuando se pone en contacto con un licor que contiene hierro, el fosfato de tributilo (TBP) diluido en un disolvente de hidrocarburo extrae de forma selectiva un catión de Fe³⁺. En la segunda etapa, El TBP se regenera al entrar en contacto con la solución cargada con ácido o agua, separando los cloruros metálicos de la solución orgánica antes de reciclarse en la fase de extracción.

Si es deseable, El HCl puede recuperarse de la solución concentrada de FeCl₃/FeCl₂ mediante pirólisis o destilación hidrolítica (como se propone en el documento EP2 310 323 B1), produciendo así Fe₂O₃ que puede comercializarse en función de su pureza.

Esta solución se envía a una etapa del procedimiento en la que se recupera el HCl libre calentando la solución por encima de la temperatura de ebullición del HCl/vapor. Este procedimiento se beneficia de la alta concentración de sales de cloruro en la solución, ya que actúa como "quebradora azeotrópica" y reducir la penalización energética de la etapa del procedimiento. Se recupera una mezcla de HCl/vapor produciendo una solución de ácido clorhídrico que puede ser recirculada en el procedimiento. La solución restante después de la recuperación de ácido es una solución concentrada de cloruros metálicos con la concentración de HCl libre lo más baja posible.

Varias patentes presentan la posibilidad de utilizar extracción orgánica (con diferentes aminas) para recuperar el HCl de las soluciones diluidas y la recuperación del HCl concentrado por separación de la amina. Al contrario de los métodos de la técnica anterior (Baniel y Jansen, solicitud de patente de EE. UU. n.º 2012/0134912 y otras), la presente invención hace uso de CO₂ en el procedimiento de recuperación de HCl al menos en parte debido al beneficios ambiental del uso de CO₂ para la producción de carbonatos que caracteriza la presente invención.

La etapa innovadora del procedimiento propuesta aquí tiene como objetivo recuperar el HCl de una solución rica en cloruro metálico con inmovilización de CO₂ mediante la formación de un carbonato. La tecnología basada en la extracción de amina se aplica a la solución restante después de la destilación del ácido libre. En esta etapa, la solución con cloruros metálicos entra en contacto con una solución orgánica que contiene al menos una amina diluida en una solución de hidrocarburo. La mezcla de la solución acuosa y la solución orgánica se mezcla mecánicamente en un

reactor hermético que se presuriza con un gas que contiene CO₂ a una presión de al menos 2 bars. Bajo condiciones presurizadas, el CO₂ se disuelve en la fase acuosa y reacciona con el cloruro metálico y la amina para producir el correspondiente complejo de carbonato metálico (que se precipita) y cloruro de amonio (que permanece en la fase orgánica). Como ejemplo, la reacción para cationes metálicos de 2 valencias es la siguiente:



En la que M representa el cloruro metálico en solución y R₃N un complejo de amina terciaria en la que R₃ es una cadena carboxílica (C₆-C₁₂).

Las aminas terciarias con más de 6 carbonos no son solubles en agua y son por tanto preferidas en esta invención. Las aminas terciarias con menos de cadenas de 6 C son parcialmente solubles en agua mientras que sus respectivas sales de cloruro de amonio son totalmente solubles en agua, por lo tanto, no es adecuado para la aplicación.

Dado que la fase acuosa y la fase orgánica no son miscibles, las dos fases se separan rápidamente cuando el agitador se detiene. El carbonato precipitado sólido permanece en la fase acuosa y puede ser fácilmente separado por filtración, mientras que la amina cargada con HCl puede ser enviada a una etapa de separación para regenerar el HCl y la solución de amina. El carbonato precipitado sólido, o carbonato de metal es normalmente uno de carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de sodio, bicarbonato sódico.

La configuración de contracorriente de múltiples etapas puede ser necesaria para alcanzar altas eficiencias de recuperación. En este caso, podría considerarse que dos o más reactores consecutivos en modo de contracorriente aumenten la recuperación global de ácido, calculada a partir de los datos experimentales que se muestran en el Ejemplo 3.

Después de la extracción, la amina cargada con HCl ha de ser regenerada. Una opción preferida sería destilar directamente la amina calentando la fase orgánica a una temperatura comprendida entre 50 y 300 °C, lo más preferentemente entre 50 y 150 °C, en caso necesario, con un gas portador tal como vapor o gas inerte, para producir un gas rico en HCl, como se presenta en los documentos EP2321218 A1 y US 4230681. Dicha tecnología se ha propuesto anteriormente para la regeneración de ácidos carboxílicos en biorreactores para la recuperación de HCl libre en corrientes de ácido diluido [PCT/IL2009/000392]. La realización propuesta en la presente memoria es el primer procedimiento notificado para la regeneración de HCl a partir de una solución de cloruros metálicos disueltos producida por lixiviación ácida de materiales ricos en Al.

La destilación directa de la amina para recuperar gas HCl, puro o mezclado con vapor u otro gas portador, es el sendero tecnológico preferido ya que el gas producido puede ser recirculado con facilidad al procedimiento o separado en una columna de absorción para producir directamente ácido clorhídrico concentrado. Una opción preferida para la recuperación de HCl es el tratamiento térmico a una temperatura superior a 80 °C para producir un gas que contenga HCl que pueda ser recirculado en el procedimiento.

Otra alternativa preferida es poner en contacto la amina cargada con HCl con una solución básica fuerte, como, por ejemplo, NaOH o KOH, para regenerar la amina que puede ser recirculada a la etapa de precipitación de carbonatos y producir una solución de NaCl concentrado que puede alimentar al electrolizador cloroalcalino para producir una solución concentrada de ácido clorhídrico y NaOH.

Tras la precipitación de los carbonatos, la fase acuosa puede contener una baja concentración de otros cloruros metálicos secundarios. La fase acuosa puede ser tratada posteriormente para recuperar el HCl de esos cloruros metálicos o considerada como agua residual y depositada después de un tratamiento adecuado para adaptarse a las condiciones respetuosas con el medio ambiente.

Ahora se vuelve con más detalle a los dibujos. La Fig. 1 muestra un esquema del procedimiento simplificado de acuerdo con una realización preferida de la presente invención.

El diagrama del procedimiento se ha simplificado, y las diferentes etapas con un fin común se han agrupado en bloques:

- La etapa 20 podría implicar 2 o más etapas consecutivas de lavado y filtrado con ácido y/o agua;
- la nueva tecnología para el rociado (30) ha sido explicada en detalle con dos realizaciones preferidas en las figuras 3b) y 4b), en comparación con la tecnología anterior 3a) y 4a) presentada por otros autores;
- la calcinación (40) podría llevarse a cabo en dos hornos consecutivos a diferentes temperaturas para una mejor recuperación total del ácido;
- la recuperación de ácido (50) podría implicar varias unidades de equipo (p. ej., evaporado y unidad de ebullición súbita);
- la precipitación podría necesitar más de una etapa, llevada a cabo con reactores en contracorriente y que incluyen la separación en fases entre los reactores, y la regeneración de aminas y ácidos puede lograrse por medio de diferentes tecnologías, como se menciona en las reivindicaciones.

La Figura 2. muestra un esquema del procedimiento simplificado de acuerdo con la realización de la reivindicación 10, en el que se incluye la etapa de eliminación de hierro (80) para evitar un alto contenido de hierro en el PCC producido.

Dicho procedimiento comprende varias etapas que se explican a continuación en detalle con referencia a la Figura 1.

En general, puede considerarse que el procedimiento comprenda al menos las siguientes fases.

- 1) Preparación física del material rico en Al.
- 2) Lixiviación ácida de Al^{3+} y otros cationes como promotores de carbonato a partir del material, - Recuperación de líquido y sólido.
- 3) Precipitación por múltiples fases de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (ACH) a partir del lixiviado acuoso mediante inyección de gas HCl seco
- 4) Calcinación de ACH para la regeneración de gas HCl y la producción de Al_2O_3
- 5) Extracción del hierro por el método de separación líquido/líquido (opcional)
- 6) Recuperación de ácido por evaporación de HCl libre del lixiviado
- 7) Precipitación de carbonato a partir de una solución rica en cloruros metálicos con extracción de HCl combinada
- 8) Regeneración de HCl y amina a partir de una solución orgánica cargada

1) Preparación física de la roca de silicato. Figura 1 - Etapa 00

El material de fuente rico en Al, por ejemplo anortosita, puede ser explotado selectivamente. Las fracciones laterales contaminantes o las capas/bandas se pueden clasificar ópticamente. La preparación física del material incluye;

- a) Trituración y molienda para una fracción de tamaño de diámetro inferior a 0,5 mm.
- b) Si es necesario, las fracciones que contienen hierro y magnesio se eliminan por clasificación óptica, separación magnética u otro método adecuado conocido en la técnica.

2) Lixiviación ácida de Al^{3+} y otros iones metálicos a partir del material, - Lixiviado y recuperación de SiO_2 . Figura 1 - Etapa 10 y 20

El material triturado y pretratado se disuelve en solución ácida de HCl (1 a 13 M) en un reactor de disolución a 80 °C y 160 °C a presión atmosférica o en condiciones de presión hasta 10 bars.

Después de la disolución en la etapa de lixiviación, los residuos sólidos (fracciones sin reaccionar y SiO_2) se separan del lixiviado por centrifugación y/o filtración. En el esquema del procedimiento, las fracciones que no han reaccionado se pueden separar del producto de SiO_2 amorfo, p. ej., mediante técnicas de separación de densidad/grano utilizando hidrociclones en serie o en paralelo o cualquier otra técnica de separación adecuada conocida en la técnica. Tras la separación, las fracciones que no han reaccionado pueden ser reintroducidas en la etapa de lixiviación ácida. También el ácido sin reaccionar que sale del reactor de lixiviación puede ser recuperado, al menos parcialmente, por evaporación súbita y reciclado en la etapa de lixiviación.

El producto de SiO_2 puede lavarse, en una o varias repeticiones, mediante el uso de etapas de lavado con ácido diluido y agua organizadas de forma contracorriente para eliminar trazas de cationes disueltos y HCl y producir un producto comercial. Opcionalmente, se puede realizar un tratamiento químico adicional de SiO_2 para alcanzar una mayor pureza en el producto.

En la práctica, la etapa de lixiviación puede organizarse de varias maneras diferentes, variando de un procedimiento por lotes único - uno o varios reactores de lixiviación funcionan en paralelo, dependiendo de las necesidades del tipo de producción - a una configuración por lotes múltiple utilizando reactores de lixiviación interconectados en serie - dependiendo de la cinética de disolución del material. Para minerales de alta reactividad en los que el tiempo de lixiviación es realista a escala industrial, la configuración preferida es el procedimiento por lotes único, que puede realizarse en reactores paralelos si se procesan grandes volúmenes. Como se describe en el Ejemplo 1, la configuración de un lote ha sido probada con éxito a escala piloto utilizando anortosita. Las pruebas de laboratorio también han demostrado que los lotes consecutivos y la lixiviación semicontinua (sustituyendo parcialmente los lixiviados con ácido reciente durante el procedimiento) pueden ser beneficiosos para aumentar la cinética de disolución y reducir el tiempo total de lixiviación, que puede resultar beneficioso para minerales de baja reactividad o concentraciones de ácido diluido.

3) Precipitación de ACH del lixiviado mediante inyección de gas HCl seco. Figuras 1 y 2 - Etapa 30

El lixiviado que contiene metales de cloruro solubilizados se rocía con un gas seco que contiene HCl en un reactor de cristalización mantenido a una temperatura entre 50 °C y 90 °C hasta que la concentración de HCl en la solución alcanza un 30 % en peso. En esta concentración, la solubilidad máxima de Al^{3+} es 3 g/l, por lo tanto, el exceso de Al^{3+} presente en el lixiviado de partida se precipita como $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, una sal hidratada que se puede separar de la solución ácida que contiene Ca^{2+} , Mg^{2+} and $Fe^{2/3+}$ disuelto, entre otros. Como se ha explicado anteriormente ("La invención", realizaciones preferidas para el presente procedimiento es llevar a cabo un procedimiento de precipitación fraccionaria

o de múltiples fases (Figuras 1 y 2).

4) Calcínación de ACH para la recuperación de gas HCl y la producción de Al_2O_3 . Figuras 1 y 2 - Etapa 40

Para recuperar gas HCl y producir Al_2O_3 , el sólido de ACH se calienta en un procedimiento de calcínación de dos etapas. En el primer calcinador, el ACH se descompone a temperaturas entre 400 y 550 °C para producir gas HCl utilizando un calentamiento indirecto para evitar la contaminación del gas HCl. En la segunda etapa, el hidróxido de aluminio se calienta a una temperatura superior a 1000 °C en un sistema de lecho fluidizado circulante o en un horno rotatorio para producir Al_2O_3 con una baja PPC y una baja forma alfa.

5) Extracción del hierro por el método de separación líquido/líquido (opcional). Figuras 2 - Etapa 80

Consiste en una etapa opcional para separar los iones hierro de la solución acuosa con un método de extracción líquido-líquido con la configuración del procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 y que se muestra en la Figura 2.

6) Recuperación de ácido por evaporación. Figuras 1 y 2 - Etapa 80

Tras el rociado y separación del ACH precipitado, la solución acuosa contiene al menos 20 % en peso de HCl, junto con los cloruros metálicos que permanecen en solución. El HCl se recupera de la solución de lixiviado por evaporación o destilación. El procedimiento se beneficia fuertemente de las altas concentraciones de cloruros metálicos en la corriente de alimentación ya que los cloruros actúan como "quebradora azeotrópica" y permite una recuperación de HCl concentrado con menos energía. La destilación se prosigue hasta que se recuperan todos los HCl. En caso necesario, los sólidos precipitados durante el aumento del pH, tal como $\text{Al}(\text{OH})_3$, se filtran de la fase acuosa y se disuelven en el reactor de lixiviación.

7) Precipitación de carbonato a partir de una solución rica en cloruros metálicos con extracción de HCl combinada. Figuras 1 y 2 - Etapa 60

La solución acuosa rica en cloruros metálicos entra en contacto con una solución orgánica que contiene una amina terciaria o cuaternaria disuelta en al menos un disolvente orgánico, tal como uno o una mezcla de diluyente de hidrocarburo. Mientras se mezcla la fase orgánica y la acuosa, el reactor se presuriza con un gas que contiene CO_2 a una presión de al menos 10 bars y a una temperatura ambiente. Tras un tiempo de reacción entre 3 y 20 minutos, los recipientes del reactor se despresurizan y la fase acuosa que contiene carbonato de metal sólido se separa de la fase orgánica que contiene la amina cargada con HCl. Después de la separación de las dos fases líquidas, la solución rica en carbonato se bombea al sitio de deposición o se filtra para recuperar el carbonato sólido.

8) Regeneración de HCl y amina a partir de una solución orgánica cargada. Figuras 1 y 2 - Etapa 70

La solución orgánica cargada con HCl (sal de cloruro de amonio/sal de clorhidrato de amonio) se calienta a una temperatura superior a 150 °C, para descomponer el complejo amina-HCl y generar un gas que contenga HCl que pueda ser recirculado en el procedimiento. La destilación puede llevarse a cabo utilizando N_2 o cualquier otro gas portador inerte. Después de la destilación, la amina regenerada se recircula a la fase de precipitación de carbonatos.

Como alternativa, la amina cargada con HCl se puede regenerar al poner en contacto la fase orgánica con una solución básica acuosa concentrada y recircular en la etapa de producción de PCC. El NaCl producido puede ser utilizado como una solución de alimentación para un electrolizador cloroalcalino para producir HCl y NaOH.

Ejemplos

Todas las etapas del procedimiento han sido probadas a escala de laboratorio, y la primera etapa principal a escala piloto (lixiviación de minerales ricos en Al) muestra la viabilidad técnica. Los ejemplos siguientes servirán únicamente para ilustrar la práctica de esta invención y proporcionar una descripción útil de los principios y aspectos conceptuales de esta invención, no limitando la invención a estas realizaciones particulares.

Ejemplo 1 Lixiviación.

En un reactor con una capacidad de diseño de 100 litros, se mezclan 15 kg de suspensión de anortosita en agua (33 % en peso de agua) con 38 l de una solución de HCl precalentada (22 % en peso de HCl) a 70 °C. El tamaño de partículas de anortosita es de 300 micrómetros. La mezcla se calienta adicionalmente hasta 140 °C (con vapor que fluye a través de la camisa de vapor del reactor), creando una presión de 2,5 bar, bajo agitación mecánica vigorosa. El tiempo de reacción total desde el punto de mezcla es de 5 horas. Las muestras de la mezcla se toman a las 2,5 y 5 horas, se filtran y se analizan por ICP-MS (Ion Coupled Plasma with Mass Spectrometer, plasma acoplado de iones con espectrometría de masas). El aluminio medido recuperado de la anortosita a la fracción líquida es de 88 % en peso en 2,5 h y 95 % en peso en 5 horas.

Ejemplo 2 Extracción de HCl y precipitación de carbonato metálico con diferentes aminas.

Se probaron varios tipos de soluciones de amina para evaluar la influencia de la naturaleza química de la fase orgánica activa en la tecnología de PCC. Las propiedades químicas de la función amina están relacionados con la capacidad del par de electrones libres del átomo de N para formar enlaces de hidrógeno. En caso de un procedimiento de extracción de ácido, la resistencia de la amina (capacidad de extracción) también está determinada por la disponibilidad de su par de electrones no compartidos a un protón electrófilo del ácido a extraer. Esta disponibilidad se determina por el efecto inductivo de los átomos y cadenas unidos al átomo de N (Eyal *et al.* (1991)). Debido al efecto inductivo de sustituir H con una cadena alifática, se espera que las aminas terciarias tengan una mayor resistencia básica que las aminas primarias y secundarias. Además, se espera que la basicidad aumente con la longitud de la cadena alifática.

En esta tecnología, se espera que la resistencia básica de la amina también desempeñe un papel importante en su capacidad de reaccionar con CaCl_2 y HCO_3^{2-} para producir la sal de clorhidrato de amonio y CaCO_3 . La resistencia básica de la función de amina tiene que ser suficientemente alta para equilibrar la acidificación de la solución acuosa debido a la disolución de CO_2 y a la formación de ácido carbónico y permitir la formación de CaCO_3 . Sin embargo, una amina con una resistencia básica más alta formará un complejo clorhidrato-amina más estable que requerirá más energía para descomponerse o termólisis en la etapa de regeneración.

Las aminas terciarias (R_3N) con diversas longitudes de cadena de carbono, R de 4 a 12 carbonos se probaron aquí para la precipitación de CaCO_3 a partir de una solución de CaCl_2 .

Se evaluaron las siguientes aminas con cadenas de carbono lineales:

C4: Tributilamina (TBA); C6: Trihexilamina (THA); C8: Trioctilamina (TnOA), Triisooctilamina (TIOA) y C12: Tridodecilamina (TDA). Además, se probó una solución de amina terciaria ramificada con cadenas de 8 C para la reacción de PCC: Tri-2etil-hexilamina (TEHA).

Las pruebas con TBA mostraron una conversión cercana al 100 % de la amina en sal de clorhidrato de amonio gracias a su baja viscosidad y a una formación muy eficaz de PCC. Sin embargo, en forma de sal, la amina es soluble en agua, lo que supone un reto a la regeneración de HCl y TBA sin evaporación o posprocesamiento de una gran cantidad de agua.

THA y TOA en condiciones experimentales idénticas (50 % de amina en 1/3 de decanol-2/3 de diluyente Asol, relación cató-amina = 2, tiempo, pCO_2), se presenta cerca de los rendimientos de alta eficacia idénticos.

A pesar de su basicidad más fuerte y una mayor estabilidad térmica, TDA (12 C) es una amina orgánica más difícil de usar en este procedimiento debido a su mayor viscosidad. En las mismas condiciones de dilución que las otras aminas, se obtuvo un menor rendimiento de PPC del 13 %, debido a la dificultad de ponerse en contacto correctamente con las fases acuosas y orgánicas en los recipientes de laboratorio. En un trabajo futuro, deben evaluarse pruebas adicionales en condiciones más diluidas (<50 % de amina en el disolvente).

Finalmente, la amina ramificada de 8 C, TEHA, no mostró ninguna precipitación de CaCO_3 o HCl durante la prueba a pesar de su basicidad más fuerte y baja viscosidad esperadas. Una posible explicación para este comportamiento podría ser un impedimento estérico de la función amina por los grupos alifáticos ramificados, al reducir la accesibilidad del par de electrones para la co-precipitación de CaCO_3 y la extracción de HCl.

Un ejemplo particular de modificador potencial es el uso de un ácido orgánico además de la amina y el diluyente. Cuando se añade al extractante, estos compuestos se probaron para aumentar la selectividad y la reversibilidad de la amina (Eyal *et al.* (1982)).

Otros extractantes tales como aminas cuaternarias (Aliquat) o extractante ácido a base de fosfina, tal como TBP también podrían ser candidatos interesantes para el procedimiento de extracción de líquido con precipitación de CaCO_3 , que requieren más trabajo experimental. Se puede realizar una investigación más exhaustiva sobre el efecto de estas aminas en la tecnología para identificar los parámetros críticos y las condiciones óptimas para esta nueva tecnología de almacenamiento de CO_2 .

De las aminas sometidas a ensayos, se lograron eficacias de más del 80 % en peso de la precipitación de CaCO_3 en una sola etapa con TIOA diluido en decanol/Asol, y con THA diluido en decanol/Asol y en dodecano. Se logró una eficacia del 76 % con TOA en decanol/Asol, lo que podría ser suficiente en la aplicación de varias etapas, si la regeneración de la amina resulta energéticamente ventajosa.

Ejemplo 3 Cálculo de las fases necesarias para la extracción de HCl.

De las diferentes pruebas experimentales, se seleccionó un caso representativo para determinar las fases en contracorriente necesarias mediante la aplicación de un método de diagrama de McCabe Thiele adaptado. En este caso, la fase orgánica fue la relación triisooctilamina (TIOA) con una amina para diluyentes orgánicos de 1:1 (vol) y

decanol y asol como diluyentes en una proporción de 2:1 vol.

El método de McCabe-Thiele es ampliamente utilizado en metalurgia para preingeniería y diseño piloto, ya que da una buena aproximación de los volúmenes, fases, concentraciones, etc., con una complejidad relativamente baja. Las curvas de distribución o isotermas de equilibrio se obtienen experimentalmente en condiciones del procedimiento, y representan la concentración final de un componente disuelto en las dos fases (acuosa y orgánica) cuando la mezcla alcanza el equilibrio. La prueba de concepto basada en las soluciones del procedimiento y la generación de datos de ingeniería precisos solo puede realizarse en una planta piloto, aunque su eficacia es calculada en comparación con las curvas y datos del laboratorio.

En este procedimiento, el método tuvo que ser adaptado a la naturaleza única de la reacción, que no es una extracción orgánica líquido/líquido convencional, sino una reacción extractiva/química de 4 fases. De este modo, el calcio no permanece "disuelto" en la fase orgánica, sino que se precipita de nuevo a la fase acuosa como carbonato de calcio, por lo que el HCl teórico correspondiente en la solución acuosa tiene que ser calculado a partir de la ecuación química.

Por lo tanto, se realizaron una serie de experimentos con la concentración fija de CaCl_2 (0,875 molar), variando la fase orgánica a acuosa (O/A de 2,45 a 5,25) y burbujeando CO_2 a 50 bar durante 20 minutos para alcanzar el equilibrio y determinar el carbonato de calcio precipitado.

Se determinó la concentración esperada de CaCl_2 de la corriente de alimentación en el procedimiento global (procedente de la etapa de rociado y evaporación), correspondiente a 0,09 kg (HCl)/kg (agua). Considerando una eficacia del 90 % de extracción ácida, se estimó el número de etapas de contracorriente.

A partir de estos resultados, se calcularon dos etapas de extracción a contracorriente para esas condiciones, y se obtuvieron sus composiciones de corriente específicas y se consideraron para los balances de masa y energía, para la lista de la implementación de equipos y la estimación de costos del procedimiento. Es importante destacar que estos resultados son específicos para estas condiciones de extracción y tipo de amina, aunque demuestran el número viable de etapas necesarias para la extracción de ácidos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de alúmina y carbonato a partir de materiales ricos en aluminio con uso integrado de CO₂, que comprende las siguientes etapas:

- I. trituración y molienda de los materiales ricos en Al,
 - II. lixiviación de los materiales triturados en ácido para producir una solución de cloruro metálico
 - III. separación del sólido que no ha reaccionado y de la solución de cloruro metálico
 - IV. separación de Al³⁺ de la solución de cloruro metálico por cristalización de AlCl₃·6H₂O
 - V. producción de Al₂O₃ por calcinación de AlCl₃·6H₂O con recuperación de HCl
 - VI. uso de CO₂ para precipitar carbonatos metálicos a partir de la solución de cloruro metálico procedente de la etapa de separación de Al³⁺
 - VII. regeneración de HCl y de una amina extractiva
- caracterizado por:**

- la lixiviación del material en la etapa II con un ácido mineral concentrado que es predominantemente HCl,
- la separación de Al³⁺ en la etapa IV por precipitación de AlCl₃·6H₂O por aumento de la concentración de HCl en la solución de cloruro metálico
- la calcinación en la etapa V de AlCl₃·6H₂O en dos subetapas: en primer lugar, por calentamiento indirecto a una temperatura entre 400 y 600 °C para generar un gas rico en HCl, seguido por una segunda calcinación a una temperatura superior a 600 °C para producir Al₂O₃
- la mezcla en la etapa VI de la solución de cloruro metálico pobre en Al con una solución orgánica que contiene una amina seleccionada y la puesta en contacto de la mezcla con un gas que contiene CO₂, con el fin de extraer HCl por formación de un complejo de sal de cloruro de amonio y para precipitar un carbonato metálico.
- la separación del carbonato metálico en la etapa VI, la fase acuosa restante que contiene cloruros metálicos y la solución orgánica que contiene cloruro de amonio.
- el procesamiento térmico o químico de la solución orgánica en la etapa VII para regenerar la amina para la recirculación en el procedimiento.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la lixiviación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 80-180 °C, la concentración de ácido es inferior a 13 M y la presión es inferior a 10 bars, más preferentemente la concentración es inferior a 11 M y la presión no excede 5 bars.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se emplea un tiempo de lixiviación en el intervalo de 0,5 a 24 horas, más preferentemente de 1 a 10 horas, lo más preferentemente de 1 a 5 horas.

4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la trituración y la molienda se llevan a cabo hasta un tamaño de partículas inferior a 20 mm, más preferente hasta un tamaño igual o inferior a 0,5 mm.

5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los materiales ricos en Fe se eliminan por separación magnética o clasificación óptica antes de la etapa II.

6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los materiales que no han reaccionado después de la lixiviación se separan por filtración y se lavan con una solución, seleccionada entre una solución ácida y agua, en una o varias repeticiones, para recuperar los cloruros metálicos y ácido que no ha reaccionado y aumentar la pureza de SiO₂.

7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que AlCl₃·6H₂O se precipita a partir de la solución de cloruro metálico rica en Al por burbujeo de un gas que contiene HCl, se filtra y se lava con una solución seleccionada entre una solución ácida y agua.

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que AlCl₃·6H₂O se cristaliza a partir de la solución de cloruro metálico rica en Al mezclándola con una solución de HCl concentrado, se filtra y se lava con una solución seleccionada entre una solución ácida y agua.

9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que AlCl₃·6H₂O precipitado y las impurezas pueden volver a disolverse parcialmente con una solución, seleccionada entre una solución acuosa clorhídrica y agua, se filtran y se reciclan en la etapa de cristalización IV.

10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución de cloruro metálico pobre en Al después de la etapa de cristalización se trata por extracción líquido/líquido orgánica para reducir el contenido de hierro.

11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución de cloruro metálico pobre en Al después de la etapa de cristalización se trata por destilación u otro procedimiento de

concentración existente, p. ej., calderas, espesantes, etc., para recuperar el ácido libre y aumentar la concentración de cloruros metálicos en la solución.

12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que carbonato metálico se precipita por puesta en contacto de la solución pobre en Al con un gas que contiene CO₂ presurizado y una solución orgánica que contiene una amina terciaria o cuaternaria diluida en al menos un disolvente orgánico.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el HCl se regenera a partir de la solución orgánica por tratamiento térmico a una temperatura superior a 80 °C para producir un gas que contiene HCl que puede ser recirculado en el procedimiento.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que, alternativamente, la amina se regenera por puesta en contacto de la fase orgánica con una solución básica concentrada y recirculada en la etapa de precipitación.

15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el carbonato metálico precipitado puede ser carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de sodio o bicarbonato de sodio para favorecer la extracción de HCl por el uso de extracción líquido-líquido.

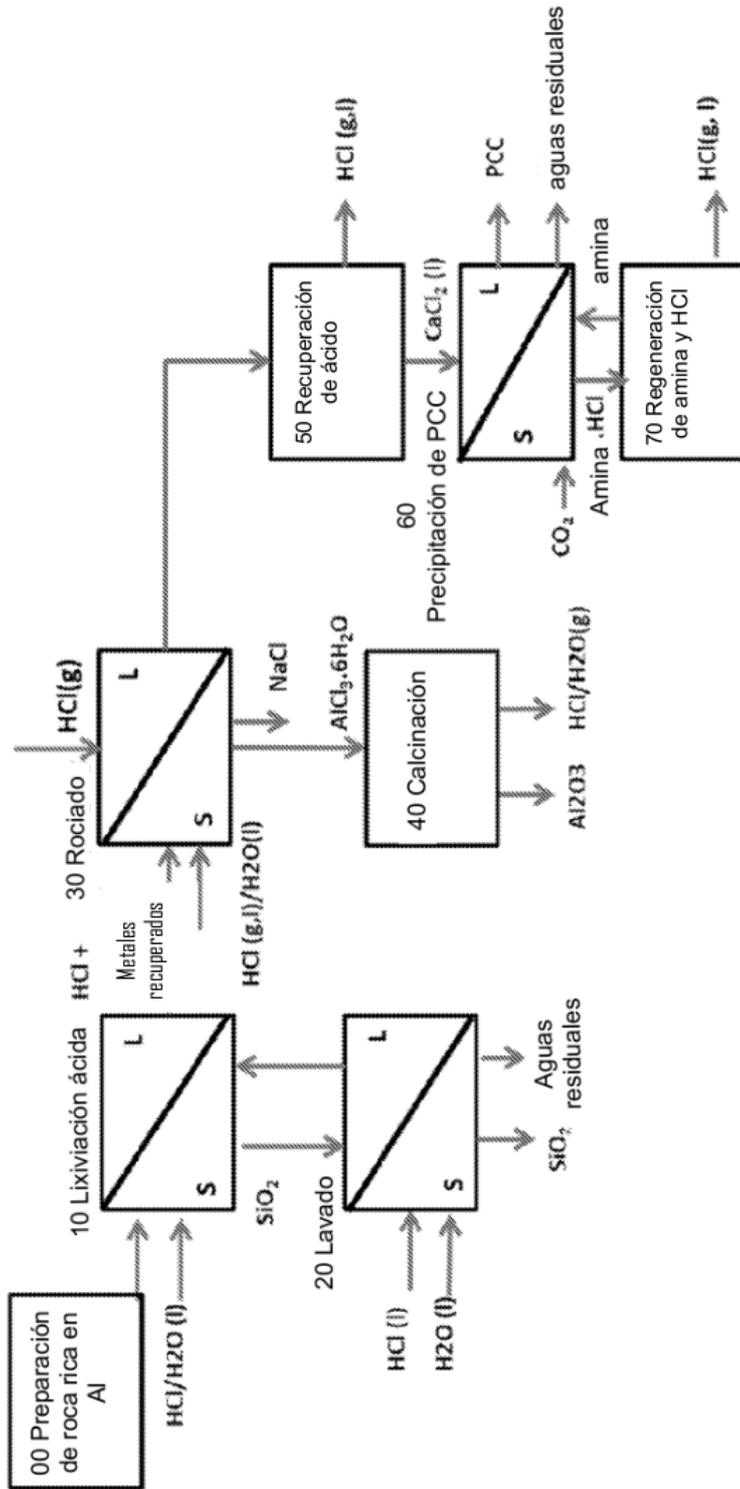


Figura 1

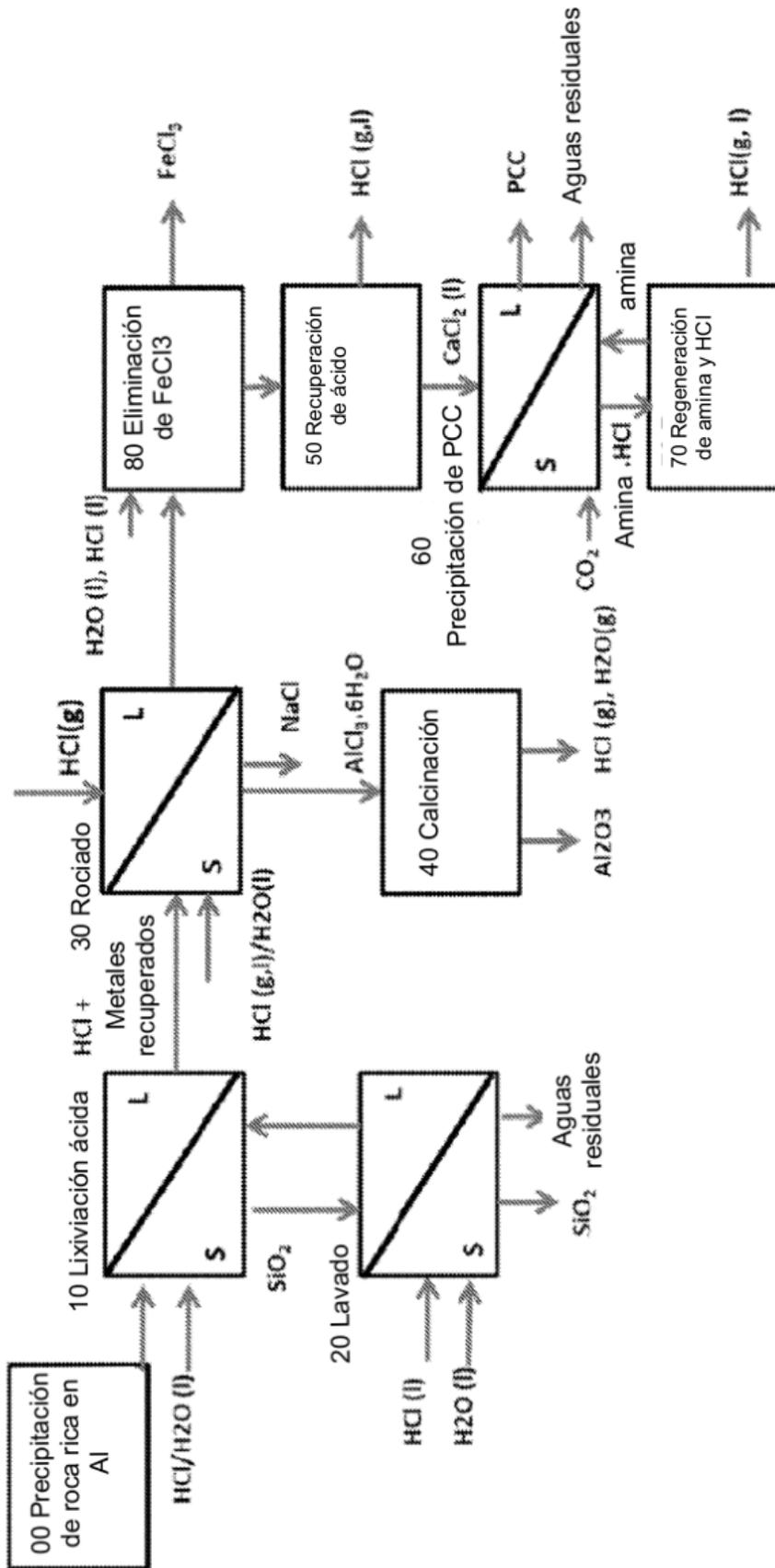


Figura 2

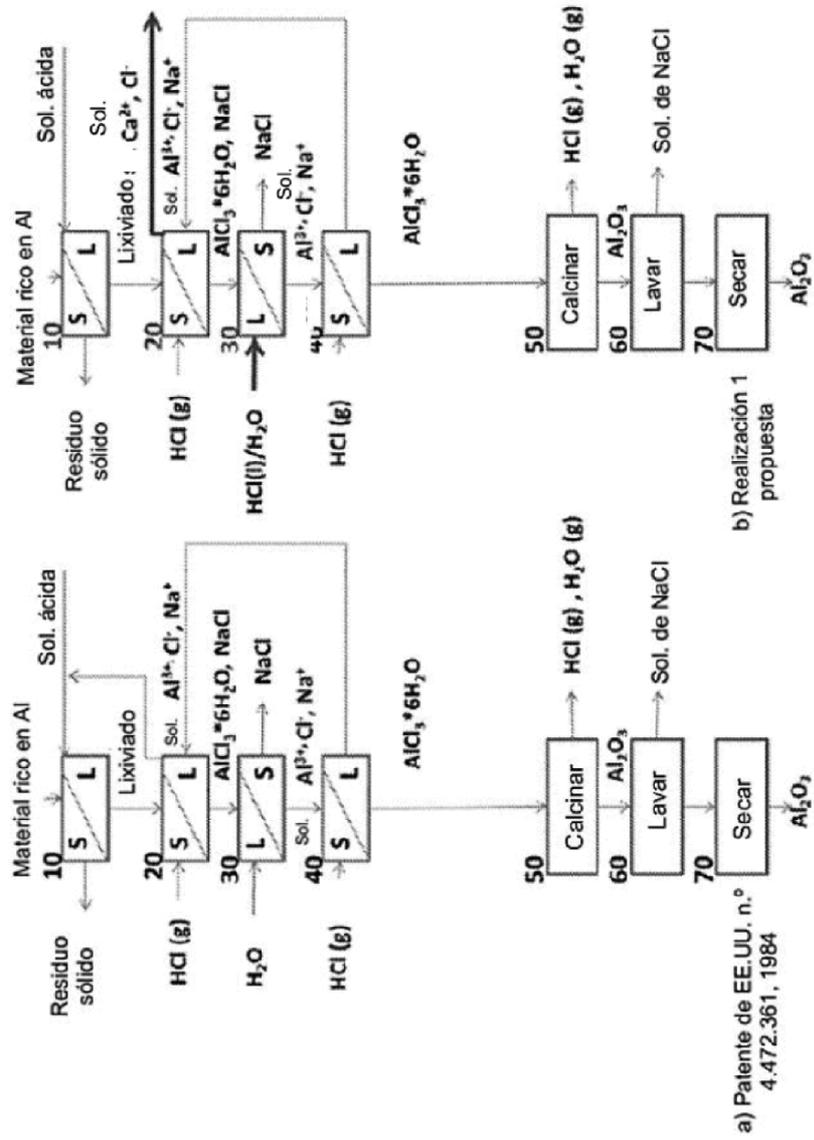


Figura 3b

Figura 3a

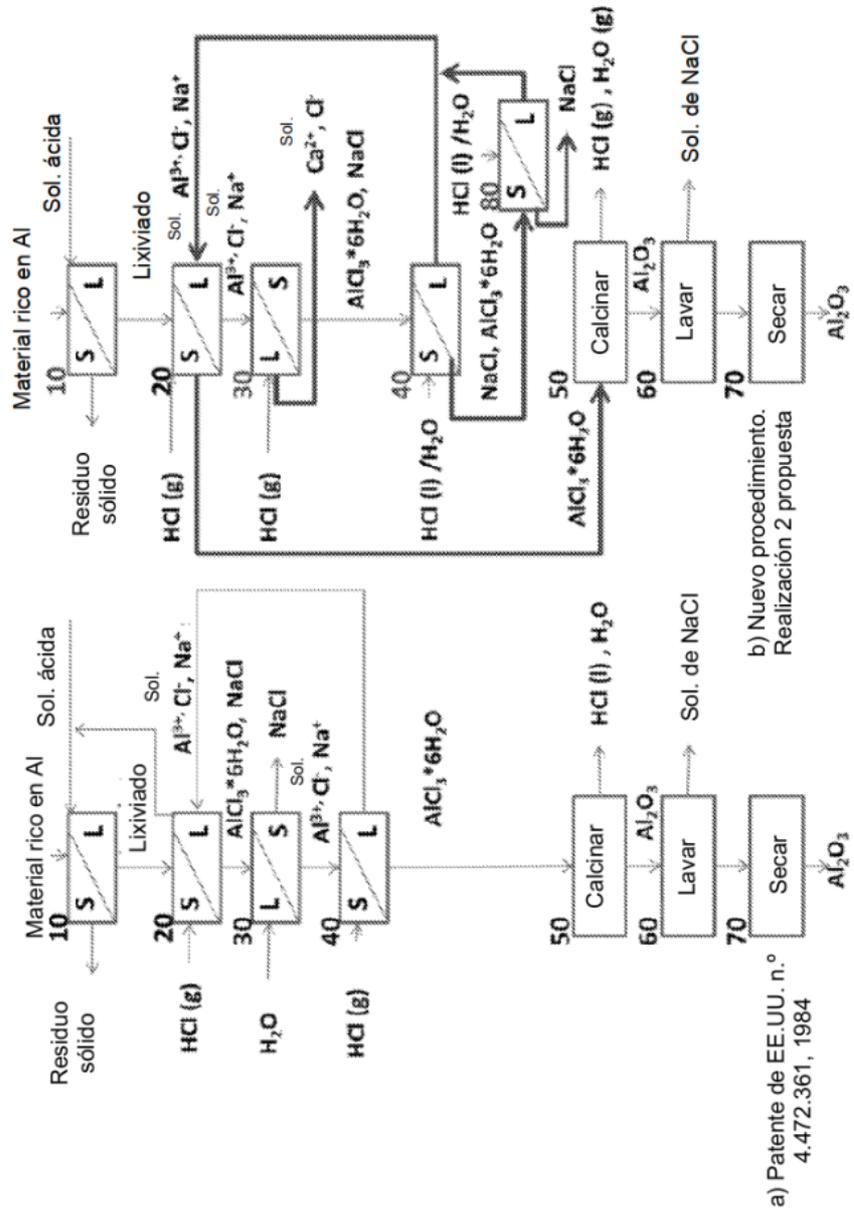


Figura 4a

Figura 4b