República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0709478-7 A2**

*BRPI0709478A2*

(22) Data de Depósito: 05/04/2007
**(43) Data da Publicação:** 19/07/2011
**(RPI 2115)**

***(51) Int.Cl.:***
**C01F 7/04 2006.01**
**C01F 7/06 2006.01**
**C01F 7/46 2006.01**

(54) Título: **MÉTODO DE REDUÇÃO DE CONCENTRÇÕES DE CÁLCIA EM LICORES VERDES DO PROCESSO BAYER**

(30) Prioridade Unionista: 07/04/2006 AU 200601815

(73) Titular(es): ALCOA OF AUSTRALIA LIMITED

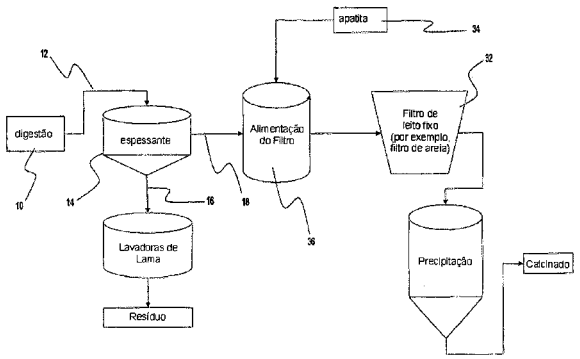
(72) Inventor(es): GERALD ROACH, GLEN HANNA, Geoffrey William Riley, Geraldine Charmaine de Witt, JOHN BERNAD CORNELL

(74) Procurador(es): Simbolo Marcas e Patentes Ltda

(86) Pedido Internacional: PCT AU2007000460 de 05/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/115365de 18/10/2007

(57) Resumo: MÉTODO DE REDUÇÃO DE CONCENTRAÇÕES DE CÁLCIA EM LICORES VERDES DO PROCESSO BAYER. Contendo cálcia e fosfato, sendo que o dito método compreende a etapa de adicionar uma quantidade de apatita ao licor verde do processo Bayer, induzindo, assim, a precipitação da apatita e a redução da concentração de cálcia do licor verde do processo Bayer.



PI-0709478-7



# "MÉTODO DE REDUÇÃO DE CONCENTRAÇÕES DE CÁLCIA EM LICORES VERDES DO PROCESSO BAYER"

## Campo da Invenção

Trata-se a presente invenção de um método de redução de concentrações de cálcia em licores produzidos pelo Processo Bayer para a produção de alumina a partir de minérios de alumínio. Em particular, a presente invenção refere-se a um método de redução de concentrações de cálcia em licores verdes do Processo Bayer.

## Fundamentos da Invenção

O processo Bayer é amplamente utilizado para a produção de alumina a partir de minérios contendo alumina, como, por exemplo, bauxita. O processo é iniciado pela colocação dos minérios contendo alumina em contato com soluções recicladas de aluminato cáustico, sob temperaturas elevadas, em um processo denominado digestão.

Após a digestão, a pasta fluida de lama vermelha insolúvel da solução de aluminato de sódio (licor verde) passa por uma série de tanques de redução de pressão (denominados tanques de expansão), onde a solução é vaporizada à pressão atmosférica. A próxima etapa do processo consiste em separar a lama vermelha insolúvel da solução de aluminato de sódio. O material não refinado pode ser removido em ciclones brutos denominados desarenadores, enquanto o resíduo fino é assentado nos espessantes de resíduos, com a adição de floculantes sintéticos. A lama vermelha é obtida como o transbordamento dos espessantes e, em seguida, é geralmente lavada, para recuperar os valores cáusticos e torná-la apropriada para eliminação. O transbordamento, no entanto, ainda contém, geralmente, partículas de lama vermelha finamente divididas, que compreendem óxidos de ferro, hidróxidos de ferro, sílica e similares. A presença desses compostos no produto final de alumina é altamente indesejável e o transbordamento assentado muitas vezes é passado através de um ou mais filtros para remoção do mesmo.

A solução depurada também é resfriada em trocadores de calor, aumentando, portanto, o grau de sobressaturação da alumina dissolvida, e é bombeada para precipitadores antes de ser semeada com hidróxido de

alumínio, para induzir a precipitação do hidróxido de alumínio. O hidróxido de alumínio precipitado é separado da solução de aluminato cáustico, com uma porção do hidróxido de alumínio a ser reciclado, para ser utilizado como semente, e o restante é recuperado como produto. A solução de aluminato cáustico restante é reciclada para posterior digestão do minério contendo alumina.

O processo de digestão consome soda cáustica, que geralmente é reposta (pelo menos em parte), por meio da adição de cal. A cálcia Introduzida através da cal pode ser precipitada como carbonato de cálcio. No entanto, a causticação mais eficaz pode ser obtida por meio da adição de um excesso de cal, o que significa aumento nos níveis de cálcia no licor.

Evidentemente, altas concentrações de alumina em relação à concentração cáustica total são altamente desejáveis para uma precipitação eficaz. No entanto, é igualmente indesejável, para qualquer alumina dissolvida, precipitar antes da filtração. Além de reduzir a eficácia, isso também diminui o tempo para que os filtros permaneçam operáveis. Os requisitos de manutenção do filtro dependem do tipo de filtro empregado, mas geralmente implica a abertura do filtro completo, remoção dos sólidos e enxaguar novamente o meio filtrante com licor residual limpo. Isto provoca uma grande ruptura em um processo de outra forma amplamente contínuo, bem como uma demanda considerável de trabalho considerável. Conseqüentemente, a maioria das refinarias identifica, caracteristicamente, uma proporção crítica de concentração de alumina em relação à concentração cáustica total, acima da qual a filtração torna-se inviável. A elevação dos níveis de cálcia no licor verde (ou pasta fluida), como, por exemplo, por meio da adição de cal ou calcita, ou sob outras circunstâncias, como, por exemplo, uma alta concentração de espécies orgânicas no licor, e/ou como um efeito colateral de outros processos da planta, aumenta a estabilidade da alumina, permitindo, portanto, a ocorrência de uma filtragem com proporções mais elevadas de concentração de alumina em relação à concentração cáustica total.

No entanto, altos níveis de cálcia no licor apresentam um problema de qualidade do produto: a cálcia é quantitativamente removida pela precipitação do hidrato e é retida por meio da calcinação, com quase 100% da

cálcia na solução, por fim, reportando-se à alumina do produto. Conseqüentemente, as técnicas que resultam em um aumento nos níveis de cálcio no licor, como, por exemplo, estabilização da alumina e causticação com excesso de cal, não podem ser aplicadas com todo seu potencial sem que a qualidade do produto seja afetada negativamente.

Conseqüentemente, os métodos para a redução de cálcia nos licores do processo Bayer são altamente desejáveis.

A discussão acima, em "Fundamentos da Invenção", pretende facilitar a compreensão da presente invenção. No entanto, deve ficar claro que a dita discussão não é uma advertência ou um reconhecimento de que qualquer um dos materiais referidos fazia parte do conhecimento geral comum na Austrália, ou em qualquer outro lugar, na data de prioridade do presente pedido de patente.

Sumário da Invenção

Os especialistas versados na técnica observarão que a presente invenção pode sofrer variações e modificações diferentes daquelas aqui descritas especificamente. Deve ficar claro que a presente invenção inclui todas essas variações e modificações. A presente invenção também inclui todas as etapas, características, composições e compostos referidos ou indicados no relatório descritivo, sejam individual ou coletivamente, bem como todas e quaisquer combinações ou quaisquer duas ou mais das etapas ou características.

O âmbito da presente invenção não deve ficar limitado pelas modalidades específicas descritas no presente relatório, que são aqui incluídas apenas a título de exemplificação. As composições, os métodos e os produtos funcionalmente equivalentes estão claramente dentro do âmbito da presente invenção, conforme descrição abaixo.

As divulgações completas de todas as publicações (incluindo patentes, pedidos de patentes, artigos de revista, manuais de laboratório, livros ou outros documentos) citadas neste documento são incluídas apenas a título de referência.

Ao longo de todo o presente relatório descritivo, salvo indicação em contrário, deve ficar claro que o termo "compreender" ou suas

variações, como, "compreende", "compreendem" ou "compreendendo", implica na inclusão de um número inteiro declarado ou um grupo de inteiros, mas não a exclusão de qualquer outro número inteiro ou grupo de números inteiros.

Ao longo de todo o presente relatório descritivo, salvo indicação em contrário, deve ficar claro que o termo "apatita" refere-se a uma ou mais de uma família de compostos baseados em hidroxilapatita $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, incluindo fluorapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$), clorapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$), hidroxilapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$), carbonato-apatita, carbonato- hidroxilapatita ou carbonato-fluorapatita. A maioria das formas de apatita pode ser descrita pela seguinte fórmula $A_{10}(XO_4)_6(OH,F,Cl)_2.nH_2O$, sendo que: A pode ser selecionado entre Ba, Ca, Ce, K, Na, Pb, Sr, Y; X pode ser selecionado entre As, P, Si, V, e $CO_3$ pode ser pelo menos parcialmente substituído por $PO_4$.

Ao longo de todo o presente relatório descritivo, salvo indicação em contrário, deve ficar claro que o termo "apatita" abrange misturas contendo apatita, incluindo misturas contendo uma ou mais apatitas.

De acordo com a presente invenção, é apresentado um método para reduzir a concentração de cálcia em um licor verde do processo Bayer contendo cálcia e fosfato, sendo que o dito método compreende a seguinte etapa:

- adicionar uma quantidade de apatita ao licor verde do processo Bayer, que, portanto, induz a precipitação da apatita e reduz a concentração de cálcia no licor verde do processo Bayer.

A apatita pode ser apresentada sob a forma de um composto que tenha a fórmula geral $A_{10}(XO_4)_6(OH,F,Cl)_2.nH_2O$, sendo que A pode ser selecionado entre Ba, Ca, Ce, K, Na, Pb, Sr, Y; X pode ser selecionado entre As, P, Si, V, e $CO_3$ pode ser substituído por $PO_4$.

De preferência, A é Ca e Na e a apatita é apresentada pelo menos predominantemente na forma de carbonato-hidroxilapatita, que tem a fórmula geral $Ca_{10-x}Na_{2x/3}(PO_4)_{6-x}(CO_4)_x(OH)_{2-x/3}.xH_2O$, sendo que $0 \leq x \leq 3$, ou qualquer mistura desses compostos.

Em uma modalidade da presente invenção, a apatita é apresentada sob a forma de $Ca_7Na_2(CO_3)_3(PO_4)_3(H_2O)_3(OH)$.

Contudo, o âmbito da presente invenção não deve ser limitado a carbonato-hidroxilapatitas, pois com não-carbonato-hidroxilapatitas, como, por exemplo, $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, a mesma também demonstrou ser eficaz.

Geralmente, a apatita pode ser produzida no próprio local, em muitas refinarias de processo Bayer, consistindo, portanto, em uma vantagem adicional da presente invenção.

Por exemplo, a apatita pode ser preparada por meio da adição de uma fonte de cal e uma fonte de fosfato a um licor do processo Bayer. Em uma modalidade da presente invenção, a fonte de cal poderá ser apresentada sob a forma de cal extinta, aluminato tricálcico ou lama de prensa. A fonte de fosfato e o licor do processo Bayer podem ser fornecidos em conjunto, sob a forma de um licor residual do processo Bayer com alto teor de fosfato. Os tempos de permanência para a preparação de apatita são baixos, entre aproximadamente 15 e 30 minutos, sob temperaturas de aproximadamente 90°C. A apatita assim produzida pode ser separada da solução restante antes de ser utilizada na modalidade da presente invenção. Como alternativa, uma pasta fluida de apatita e solução sobrenadante pode ser utilizada no método da presente invenção.

Verificou-se que a maneira pela qual a apatita é preparada afeta a eficácia da apatita no método da presente invenção. Especificamente, a apatita preparada com um excesso estequiométrico de fosfato é mais eficaz e excessos maiores proporcionarão uma maior eficácia. Conseqüentemente, de acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, a apatita é preparada com um excesso estequiométrico de fosfato. No entanto, a concentração residual de fosfato após a precipitação da apatita pode causar outras complicações ao processo. Portanto, de acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, a apatita é preparada com menos de 200% de excesso estequiométrico de fosfato. Em uma modalidade preferida da presente invenção, a apatita é preparada com menos de 100% de excesso estequiométrico de fosfato. Em uma modalidade preferida da presente invenção, a apatita é preparada com menos de 50% de excesso estequiométrico de fosfato.

Além disso, verificou-se que a eficácia da apatita no método da presente invenção diminui com o tempo. Conseqüentemente, a

quantidade de apatita é, de preferência, recém-precipitada, ou, pelo menos, recém-separada do licor do qual a mesma foi precipitada. Em uma modalidade altamente preferida da presente invenção, a apatita é precipitada no prazo de 24 horas antes de entrar em contato com o licor verde do Processo Bayer, de acordo com o método da presente invenção. No entanto, a apatita mais envelhecida pode ser útil em condições favoráveis do processo, como, por exemplo, altas concentrações de cálcia e fosfato no licor de alimentação. De preferência, a apatita é precipitada no período de 8 horas antes de entrar em contato com o licor verde do Processo Bayer, de acordo com o método da presente invenção.

Além disso, verificou-se que a eficácia da apatita precipitada no método da presente invenção pode ser melhorada através da exposição da quantidade de apatita a uma solução de fosfato. Na medida em que a atividade é retomada, demonstrou ser dependente da concentração da solução de fosfato e da duração da exposição, sendo que tempos mais longos de exposição e soluções de fosfato mais concentradas oferecem um reabastecimento maior. Por exemplo, expondo a apatita mais envelhecida a uma solução de fosfato a 9000 ppm por aproximadamente 15 minutos irá recuperar sua atividade, correspondendo aproximadamente de metade a um terço da apatita recém precipitada.

Observou-se que o tempo para o licor do processo Bayer entrar em contato com a quantidade de apatita (o tempo de permanência) afeta o grau de redução da concentração de cálcia, com tempos de permanência maiores, resultando, caracteristicamente, em uma maior redução de cálcia. Conseqüentemente, os tempos de permanência são derivados do balanço da redução de cálcia com o efeito do método da presente invenção com outros elementos do processo Bayer. No entanto, a redução eficaz de cálcia pode ser obtida por meio do uso de tempos de permanência muito curtos e, em muitas modalidades preferidas da presente invenção, o método pode ser aplicado em conjunto com as etapas existentes do processo Bayer, sem impor exigências adicionais de tempos de permanência.

Observou-se que a quantidade de apatita adicionada ao licor do processo Bayer afeta o grau de redução de cálcia, sendo que, com doses

maiores, são obtidas reduções mais significativas e/ou rápidas. Além disso, diferentes doses são adequadas para diferentes abordagens para colocar o licor verde do Processo Bayer em contato com a quantidade de apatita. Diferentes abordagens para colocar o licor verde do Processo Bayer em contato com a quantidade de apatita são discutidas abaixo. No entanto, as doses de apatita na ordem de 200 a 300 miligrama/quilolitro do licor do processo Bayer devem ser suficientes para uma variedade de condições do processo. Doses mais baixas podem ser possíveis sob condições favoráveis do processo, como, por exemplo, altas concentrações de cálcia e fosfato no licor de alimentação.

Observou-se que a concentração de fosfato no licor verde do Processo Bayer afeta o grau de redução na concentração de cálcia, sendo que, com concentrações maiores, são obtidas reduções mais significativas e/ou rápidas. No entanto, um especialista na técnica poderá observar que concentrações elevadas de fosfato implicam em desvantagens relacionadas ao processo, que podem sobrepujar quaisquer vantagens obtidas pela redução da cálcia. Geralmente, as concentrações de fosfato dos licores verdes do Processo Bayer variam consideravelmente, de aproximadamente 40ppm a um excesso de 400ppm, em licores com altas concentrações de álcali total.

Observou-se que a concentração de cálcia do licor verde do processo Bayer afeta o grau de redução na concentração de cálcia, sendo que, com concentrações maiores, são obtidas reduções mais significativas e/ou rápidas.

Observou-se que a temperatura do licor verde do processo Bayer afeta o grau de redução na concentração de cálcia, sendo que, com temperaturas mais altas, são obtidas reduções mais significativas e/ou rápidas. No entanto, um especialista na técnica poderá observar que a variação da temperatura de um licor do processo Bayer é um processo intensivo de energia e a vantagem econômica obtida através da variação da temperatura do licor do processo Bayer para aperfeiçoar o método da presente invenção pode ser sobrepujada pela desvantagem econômica da elevação da temperatura.

A presente invenção funciona bem sob as temperaturas típicas de filtração do licor do processo Bayer (100-105°C), mas pode ser aplicada

sobre uma grande variedade de temperaturas (70°C ou superior). Apesar de temperaturas mais baixas resultarem em proporções menores de remoção de cálcia, estas podem ser compensadas pela manipulação de variáveis do processo (por exemplo, dimensionamento e doses de apatita, concentrações de fosfato e cálcia no licor de alimentação, tempo de permanência).

Observou-se que o dimensionamento da quantidade de apatita afeta o grau de redução na concentração de cálcia, sendo que, com tamanhos menores, são obtidas reduções mais significativas e/ou rápidas. No entanto, em algumas modalidades da presente invenção, a quantidade de apatita entra em contato com a montante do licor verde do processo Bayer de uma etapa de separação de sólido-solução. Exemplos dessas modalidades da presente invenção são discutidos abaixo. Nestas modalidades da presente invenção, a etapa de separação de sólido-solução pode oferecer um limite inferior ao dimensionamento desejado da quantidade de apatita, neste caso é altamente desejável que a quantidade de apatita seja pelo menos substancialmente separada da solução na etapa de separação de sólido-solução.

O efeito vantajoso da diminuição do tamanho da partícula é considerado como sendo pelo menos bastante dependente do aumento da área de superfície, sendo que, com áreas de superfície aumentadas, são obtidas reduções mais significativas e/ou rápidas. Conseqüentemente, de acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, a quantidade de apatita compreende apatita com uma grande proporção de área de superfície em relação ao volume. O aumento da área de superfície da quantidade de apatita sem diminuir o dimensionamento ou pelo menos não diminuir proporcionalmente o dimensionamento, oferece as vantagens de reduções mais significativas e/ou rápidas na concentração de cálcia sem atrair, ou sem atrair a uma extensão proporcional, os eventuais inconvenientes na subseqüente separação sólido-solução.

Conseqüentemente, observou-se que a eficácia da remoção de cálcia, de acordo com o método da presente invenção, é afetada pelos seguintes fatores:

(i) a preparação de apatita com excessos estequiométricos de fosfato, sendo que com maiores excessos será obtida mais eficácia em termos de grau de remoção de cálcia ou de tempo dentro do qual um grau desejado de remoção de cálcia pode ser obtido;

(ii) a concentração de fosfato do licor verde do Processo Bayer, sendo que com maiores concentrações de fosfato será obtida mais eficácia em termos de grau de remoção de cálcia ou de tempo dentro do qual um grau desejado de remoção de cálcia pode ser obtido;

(iii) a concentração de cálcia do licor do processo Bayer, sendo que com maiores concentrações de cálcia será obtida mais eficácia em termos de grau de remoção de cálcia ou de tempo dentro do qual um grau desejado de remoção de cálcia pode ser obtido;

(iv) a dose de apatita que entra em contato com o licor do processo Bayer, sendo que com doses maiores será obtida mais eficácia em termos de grau de remoção de cálcia ou de tempo dentro do qual um grau desejado de remoção de cálcia pode ser obtido;

(v) o tempo para que a quantidade de apatita entre em contato com o licor verde do Processo Bayer, sendo que com tempos mais longos será obtida mais eficácia em termos de grau de remoção de cálcia;

(vi) o tamanho da partícula e/ou área de superfície da apatita que entra em contato com o licor do processo Bayer, sendo que com tamanhos menores de partícula e/ou área de superfície será obtida mais eficácia em termos de grau de remoção de cálcia ou de tempo dentro do qual um grau desejado de remoção de cálcia pode ser obtido;

(vii) a temperatura à qual a quantidade de apatita entra em contato com o licor verde do Processo Bayer, sendo que com temperaturas mais altas será obtida mais eficácia em termos de grau de remoção de cálcia ou de tempo dentro do qual um grau desejado de remoção de cálcia pode ser obtido, e;

(viii) a idade da quantidade de apatita que entra em contato o licor verde do Processo Bayer, sendo que com apatitas recém precipitadas e/ou apatitas recém contatadas com uma solução de fosfato mais

eficácia será obtida em termos de grau de remoção de cálcia ou de tempo dentro do qual um grau desejado de remoção de cálcia pode ser obtido.

As exigências ditadas por outros aspectos do processo Bayer colocam limites na medida em que um ou todos os fatores acima mencionados podem ser otimizados para a obtenção de um determinado grau de remoção de cálcia, em uma determinada refinaria do processo Bayer. A combinação e/ou otimização de um ou mais dos fatores para uma determinada circunstância é considerada dentro do âmbito da presente invenção.

Várias combinações de concentração de fosfato, concentração de cálcia, temperatura, tamanho de partícula, área de superfície da partícula, condições de preparação da apatita, idade da apatita e dose de apatita são discutidas na seção abaixo intitulada "Exemplos". Essas combinações são fornecidas apenas a título de exemplificação e não devem ser interpretadas como um limite ao escopo da presente invenção.

Como explicado no contexto da descrição da técnica anterior, a cálcia pode estar presente em um licor do Processo Bayer, seja como um subproduto de um processo desejável, como, por exemplo, causticação, e/ou pode ser adicionada para a obtenção de um resultado desejável, como, por exemplo, estabilização da alumina durante separação de sólidos residuais (lama vermelha) do licor verde. Conseqüentemente, o especialista na técnica compreenderá que a cálcia introduzida no licor do processo Bayer como um subproduto de um processo desejável pode oferecer benefícios adicionais ao processo, como, por exemplo, estabilização de alumina durante a separação dos resíduos sólidos (lama vermelha) do licor verde do processo Bayer.

Em uma modalidade da presente invenção, o método compreende as seguintes etapas:

- dissolver um minério contendo alumina em uma solução cáustica, para a obtenção de uma pasta fluida de uma lama vermelha em um licor verde contendo fosfato;

- adicionar uma quantidade de cálcia à suspensão da lama vermelha no licor verde, para produzir uma suspensão de lama vermelha no licor verde contendo cálcia e fosfato;

- separar a lama vermelha do licor verde, e;

- adicionar uma quantidade de apatita ao licor verde, induzindo, assim, a precipitação de apatita e reduzindo a concentração de cálcia do licor verde.

As etapas de separar a lama vermelha do licor verde e colocar o licor verde em contato com a apatita podem ocorrer simultaneamente.

Em uma modalidade da presente invenção, a etapa de separar a lama vermelha do licor verde compreende a etapa de passar a suspensão da lama vermelha no licor verde através de um filtro e a etapa de adicionar uma quantidade de apatita ao licor verde ocorre imediatamente antes da etapa de passar a suspensão da lama vermelha no licor verde através de um filtro.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, a etapa de separar a lama vermelha do licor verde compreende as seguintes etapas:

- passar a pasta fluida de lama vermelha e o licor verde através de um ou mais desarenadores, produzindo uma segunda pasta fluida de lama vermelha e licor verde, sendo que a segunda pasta fluida contém uma proporção menor de lama vermelha em relação ao licor verde;

- passar a segunda pasta fluida através de um ou mais espessantes, produzindo um transbordamento do espessante de lama substancialmente vermelha e um transbordamento do espessante do licor substancialmente verde, e;

- passar o transbordamento do espessante através de um filtro.

Nesta modalidade da presente invenção, a etapa de adição de uma quantidade de cálcia à suspensão de lama vermelha no licor verde ocorre antes da etapa de passar o transbordamento do espessante através de um filtro.

Quando a cálcia é adicionada com a finalidade de estabilizar a alumina, a etapa de adicionar uma quantidade de cálcia à suspensão de lama vermelha no licor verde pode ocorrer após a etapa de passar a pasta

fluida de lama vermelha e o licor verde através de um ou mais desarenadores, produzindo uma segunda pasta fluida de lama vermelha e licor verde, sendo que a segunda suspensão contém uma proporção menor de lama vermelha.

Além disso, quando a cálcia é adicionada com a finalidade de estabilizar a alumina, a etapa de adicionar uma quantidade de cálcia à suspensão da lama vermelha no licor verde pode ocorrer depois de passar a segunda pasta fluida através de um ou mais espessantes, produzindo um transbordamento do espessante de lama substancialmente vermelha e um transbordamento do espessante de licor substancialmente verde.

Em uma modalidade da presente invenção, o filtro é um filtro do tipo leito fixo, como, por exemplo, um filtro de areia. Como será evidente a um especialista na técnica, um filtro do tipo leito fixo utiliza um leito de um meio filtrante pelo menos substancialmente inerte, sustentado por uma tela por onde irá passar o licor. Por meio do uso de um filtro de areia, por exemplo, um leito de areia é sustentado por uma tela metálica, que aprisiona as partículas de lama vermelha do licor de alimentação do processo Bayer contra as superfícies de partículas de areia no leito, à medida que o licor do processo Bayer é bombeado sobre ou no leito (geralmente através de orifícios em um borrifador giratório), e passa através das frestas do leito, sob a força da gravidade.

Quando o filtro é um filtro do tipo leito fixo, as etapas de adicionar uma quantidade de apatita ao licor verde do processo Bayer e passar o transbordamento do espessante através de um filtro compreendem a combinação do transbordamento do espessante com a quantidade de apatita, passando, em seguida, a dita combinação através de um filtro.

Os filtros do tipo leito fixo operam geralmente em ciclos. Com o tempo, o material particulado suficiente é acumulado sobre o meio filtrante substancialmente inerte para diminuir consideravelmente a eficiência do filtro. Neste ponto, o filtro é renovado, geralmente por nova lavagem. O tempo entre as renovações do filtro é geralmente referido como um ciclo do filtro.

Como discutido acima, a redução na concentração de cálcia é dependente de uma série de fatores, incluindo o tempo de permanência. Em uma modalidade preferida da presente invenção, esses fatores são

manipulados de tal forma que a redução desejada de concentração de cálcia é obtida dentro de um tempo de permanência que é inferior ou igual a um único ciclo do filtro. Neste caso, supondo condições constantes de alimentação, as quedas de cálcia ocorridas em determinado momento através de cada ciclo do filtro deve ser proporcional à massa total de apatita dosada no leito filtrante até tal ponto no tempo.

Em uma modalidade da presente invenção, o filtro é um filtro do tipo torta. Como ficará evidente a um especialista na técnica, um filtro do tipo torta é um filtro no qual os sólidos adjuvantes de filtragem (finos, mas prontamente filtráveis, quimicamente inertes, sólidos particulados) são bombeados para o filtro, para cobrir as folhas do filtro (estruturas em malha cobertas por tecidos filtrantes de trama aberta), com um torta de filtragem, permitindo a passagem do licor através de sua estrutura porosa, porém retendo os sólidos da lama quando o licor verde é bombeado através do filtro, opcionalmente sob gravidade ou vácuo, mas geralmente (para a filtração do licor verde do processo Bayer ) sob pressão (como em um filtro Kelly).

Os sólidos adjuvantes de filtragem podem ser bombeados para o filtro por de uma ou ambas das seguintes maneiras:

(i) antes do fluxo de filtração principal, para formar uma camada inicial da torta de filtro sem lama sobre as folhas do filtro, e/ou;

(ii) misturados no licor de alimentação do filtro, para crescer, progressivamente, as camadas da torta de filtro de retenção da lama ao longo de cada ciclo de filtração do licor do processo Bayer.

Em uma modalidade da presente invenção, onde o filtro é um filtro do tipo torta, a etapa de adicionar uma quantidade de apatita ao licor verde compreende a seguinte etapa:

- adicionar a quantidade de apatita ao transbordamento do espessante.

Em uma modalidade da presente invenção, onde o filtro é um filtro do tipo torta, a etapa de separar a lama vermelha do licor verde compreende as seguintes etapas:

- misturar o transbordamento do espessante com uma quantidade de adjuvantes de filtragem, e;

- passar o transbordamento do espessante através do filtro.

Quando a presente invenção compreende a etapa de misturar o transbordamento do espessante com uma quantidade de adjuvantes de filtragem, o método pode incluir a seguinte etapa anterior adicional:

- misturar uma quantidade de apatita com a quantidade de adjuvantes de filtragem.

De tal forma que a etapa de misturar o transbordamento do espessante com uma quantidade de adjuvantes de filtragem resulta na etapa de adicionar uma quantidade de apatita ao licor verde.

Em uma modalidade da presente invenção, onde o filtro é um filtro do tipo torta, a etapa de separar a lama vermelha do licor verde compreende as seguintes etapas:

- aplicar uma camada de adjuvantes de filtragem ao filtro do tipo torta;

- passar o transbordamento do espessante através da camada de adjuvantes de filtragem e o filtro.

Quando a presente invenção compreende a etapa de aplicar uma camada de adjuvantes de filtragem a um filtro, o método pode incluir a seguinte etapa anterior adicional:

- misturar uma quantidade de apatita com a quantidade de adjuvantes de filtragem;

De tal forma que a etapa de passar o transbordamento do espessante através da camada de adjuvantes de filtragem e o filtro resulta na etapa de adicionar uma quantidade de apatita ao licor verde.

Em uma modalidade da presente invenção, onde o filtro é um filtro do tipo torta, a etapa de separar a lama vermelha do licor verde compreende as seguintes etapas:

- passar a pasta fluida de lama vermelha e o licor verde através de um ou mais desarenadores, produzindo uma segunda pasta fluida de

lama vermelha e licor verde, sendo que a segunda pasta fluida contém uma proporção menor de lama vermelha em relação ao licor verde;

- passar a segunda pasta fluida através de um ou mais espessantes, produzindo um transbordamento do espessante de lama substancialmente vermelha e um transbordamento do espessante de licor substancialmente verde;

- misturar uma primeira quantidade de apatita com uma primeira quantidade de adjuvantes de filtragem, para produzir uma primeira mistura;

- aplicar uma camada da primeira mistura a um filtro;

- misturar uma segunda quantidade de adjuvantes de filtragem com uma segunda quantidade de apatita, para produzir uma segunda mistura;

- misturar a segunda mistura com o transbordamento do espessante;

- passar o transbordamento do espessante através da camada da primeira mistura e do filtro tipo torta.

De tal forma que as etapas de misturar a segunda mistura com o transbordamento do espessante e passar o transbordamento do espessante através da camada da primeira mistura e do filtro resultam na etapa de adicionar uma quantidade de apatita ao licor verde.

De preferência, o dimensionamento da apatita é similar ao dimensionamento do adjuvante de filtragem. Ou seja, um dimensionamento não tão fino, para não ter o risco de contaminação significativa da apatita do filtrado, e nem tão grosso, para não perder a área de superfície necessária para as proporções suficientes de remoção de cálcia. A apatita tendo principalmente um tamanho entre 5 e 15 mícrons reunirá ambos os critérios. Alternativamente, e como discutido anteriormente, poderão ser utilizados tamanhos de partículas maiores, com uma área de superfície aumentada.

Geralmente, a apatita pode ser produzida no próprio local, em muitas refinarias de processo Bayer, consistindo, portanto, em uma vantagem adicional da presente invenção.

Por exemplo, a apatita pode ser preparada por meio da adição de uma fonte de cal e uma fonte de fosfato a um licor do processo Bayer. Em uma modalidade da presente invenção, a fonte de cal poderá ser apresentada sob a forma de cal extinta, aluminato tricálcico ou lama de prensa. A fonte de fosfato e o licor do processo Bayer podem ser fornecidos em conjunto, sob a forma de um licor residual do processo Bayer com alto teor de fosfato. Os tempos de permanência para a preparação de apatita são baixos, entre aproximadamente 15 e 30 minutos, sob temperaturas de aproximadamente 90°C. A apatita assim produzida pode ser separada da solução restante antes de ser utilizada no modo da presente invenção. Como alternativa, uma pasta fluida de apatita e solução sobrenadante pode ser utilizada no método da presente invenção.

O Pedido de Patente Internacional (PCT/AU2006/000140) (Alcoa, Australia Limited) descreve métodos para causticação e controle de fosfato nas soluções do processo Bayer, por meio da adição de uma fonte de fosfato, induzindo, portanto, a precipitação do precipitado de fosfato de cálcio, em uma modalidade da invenção, como uma apatita. A utilidade prática destes métodos é significativamente dependente do custo da fonte de fosfato. O método da presente invenção facilita, portanto, consideravelmente a utilização dos métodos para causticação e controle de fosfato em soluções do processo Bayer (PCT/AU2006/000140), por meio do uso do principal subproduto da mesma.

Portanto, de acordo com a presente invenção, é apresentado um método para o tratamento de um licor do processo Bayer, sendo que o dito método compreende as seguintes etapas:

- adicionar uma fonte de fosfato à solução do processo Bayer;

- adicionar um agente de causticação à solução do processo Bayer, e;

- formar um precipitado de fosfato de cálcio na forma de uma quantidade de apatita, conseqüentemente, causando a causticação solução do processo Bayer;

- adicionar uma quantidade de apatita ao licor do processo Bayer, conseqüentemente, causando a indução da precipitação da apatita e a redução da concentração de cálcia do licor do processo Bayer.

Conforme utilizado no presente relatório, a expressão "fonte de fosfato" pretende incluir, sem limitação, qualquer forma de fósforo que ofereça um ânion ortofosfato nas soluções do processo Bayer.

De forma vantajosa, o método da presente invenção permite a causticação de uma solução do processo Bayer e o controle simultâneo das concentrações de cálcia e fosfato na solução.

Breve Descrição dos Desenhos

O melhor modo de execução da presente invenção será agora descrito, apenas a título de exemplo, com referência a duas modalidades e aos desenhos em anexo, sendo que:

- A Figura 1 é uma ilustração esquemática de um processo Bayer, no qual um filtro do tipo torta é empregado para separar resíduos sólidos (lama vermelha) do licor verde do processo Bayer, que mostra uma primeira modalidade da presente invenção;

- A Figura 2 é uma ilustração esquemática de um processo Bayer, no qual um filtro de leito fixo é empregado para separar resíduos sólidos (lama vermelha) do licor verde do processo Bayer, que mostra uma segunda modalidade da presente invenção;

- A Figura 3 é um gráfico que mostra o efeito do tempo de permanência de carbonato-hidroxilapatita sobre concentrações de cálcia;

- A Figura 4 é um gráfico que mostra o efeito das concentrações de carbonato-hidroxilapatita e adjuvantes de filtragem sobre concentrações de cálcia;

- A Figura 5 é uma representação gráfica que mostra o efeito do carbonato-hidroxilapatita sobre concentrações de cálcia, em um processo contínuo de filtragem por torta;

- A Figura 6 é uma representação gráfica que mostra o efeito de carbonato-hidroxilapatita e adjuvantes de filtragem sobre as concentrações de cálcia;

- A Figura 7 apresenta os resultados de uma série de experiências nos quais o carbonato-hidroxilapatita foi preparado em soluções contendo um excesso estequiométrico de fosfato;

- A Figura 8 apresenta os resultados de uma série de experiências que demonstram o efeito do envelhecimento da apatita sobre a eficiência da remoção de cálcia, e;

- A Figura 9 compara a quantidade de cálcia removida da solução pela apatita "refrescada" com 1 dia de idade & apatita recentemente preparada.

No entanto, esta descrição não pretende, de forma alguma, limitar a descrição geral da presente invenção apresentada acima.

Melhor(es) Modo(s) de Execução da Invenção

Referindo-se à Figura 1, o método de redução de concentração de cálcia de um licor verde do processo Bayer contendo cálcia e fosfato da primeira modalidade da presente invenção é empregado no processo Bayer, no qual i minério contendo alumina é dissolvido em uma solução cáustica (10), resultando em uma pasta fluida de uma lama vermelha em um licor verde (12) contendo fosfato. A pasta fluida de uma lama vermelha em um licor verde contendo fosfato é então passada através de um espessante (14), produzindo um transbordamento do espessante (16) de lama substancialmente vermelha e um transbordamento do espessante (18) do licor substancialmente verde do processo Bayer.

Além de fosfato, o transbordamento do espessante (18) contém cálcia. A cálcia pode ter sido originada a partir de qualquer um ou mais de um determinado número de fontes possíveis. Por exemplo, através da adição de cal ou calcita (como, por exemplo, durante um processo de causticação do licor), a partir de uma elevada concentração de espécies orgânicas no licor, como um efeito colateral de outros processos Bayer e/ou por meio de adição deliberada, como, por exemplo, para estabilizar a alumina.

O método da primeira modalidade da presente invenção é empregado em um processo Bayer que utiliza um filtro do tipo torta (20). A quantidade de carbonato-apatita (22), sob a forma de

$Ca_7Na_2(CO_3)_3(PO_4)_3(H_2O)_3(OH)$ é combinada com uma primeira quantidade de adjuvantes de filtragem (24) para formar um pré-revestimento (26), em seguida, aplicá-la como um revestimento para o filtro do tipo torta (20). Uma segunda quantidade de adjuvantes de filtragem (28) é misturada com o transbordamento do espessante (18) para formar uma pasta fluida (30) de adjuvantes de filtragem e transbordamento do espessante.

A quantidade de carbonato-apatita (22) aplicada ao filtro do tipo torta (20) depende de uma série de fatores, não menos do que a redução pretendida (e a taxa de redução) de concentração de cálcia, com quantidades maiores que causam reduções maiores/mais rápidas, conforme descrição geral da presente invenção apresentada acima. Além disso, e também conforme descrição geral da presente invenção apresentada acima, as propriedades do carbonato-apatita (22), como, por exemplo, o tamanho da partícula e a área de superfície, afetam a quantidade necessária para a obtenção de uma determinada redução na concentração de cálcia, em um determinado tempo. Além disso, e também conforme descrição geral da presente invenção apresentada acima, as propriedades do transbordamento do espessante (18), como, por exemplo, a concentração de cálcia, concentração de fosfato e temperatura, afetam a quantidade necessária para a obtenção de uma determinada redução na concentração de cálcia, em um determinado tempo.

Estes parâmetros podem ser variados para equilibrar o efeito do método da modalidade da presente invenção com outros fatores relacionados ao processo Bayer. Não há um conjunto de melhores parâmetros. No entanto, é geralmente desejável selecionar uma combinação de parâmetros que atinja a desejada redução de cálcia dentro do prazo estabelecido por um ciclo do filtro.

Apesar de a quantidade de carbonato-apatita (22) poder ser gerada a partir de qualquer fonte, convenientemente, a quantidade de carbonato-apatita (22) é gerada como um subproduto de outra etapa do processo Bayer.

A pasta fluida (30) é, então, passada através do filtro do tipo torta (20), contatando, portanto, o licor verde do processo Bayer, sob a forma

do transbordamento do espessante (18) presente na pasta fluida (30), com a quantidade de carbonato-apatita (22) presente na camada aplicada ao filtro do tipo torta (20). Isto induz a precipitação de apatita e reduz ainda mais a concentração de cálcia no licor do processo Bayer.

Referindo-se agora à Figura 2, o método de reduzir a concentração de cálcia em um licor verde do processo Bayer contendo cálcia e fosfato da segunda modalidade da presente invenção é aplicado em um processo Bayer substancialmente semelhante ao processo Bayer no qual o método da primeira modalidade da presente invenção é aplicado, e números semelhantes serão utilizados para demonstrar partes semelhantes. No entanto, o processo Bayer no qual o método da segunda modalidade da presente invenção é aplicado utiliza um filtro de leito fixo (32), em substituição ao filtro do tipo torta.

O transbordamento do espessante (18) é misturado com uma quantidade de carbonato-apatita (34), sob a forma de $Ca_7Na_2(CO_3)_3(PO_4)_3(H_2O)_3(OH)$, contatando, assim, o licor verde do processo Bayer, sob a forma do transbordamento do espessante (18), com a quantidade de apatita, e a mistura mantida em um recipiente alimentador do filtro (36) durante um determinado tempo de permanência, antes de a mistura de carbonato-apatita (34) e transbordamento do espessante (18) ser passada através do filtro de leito fixo (32).

A quantidade de carbonato-apatita (34) misturada com o transbordamento do espessante (18) depende de uma série de fatores, não menos do que a redução pretendida (e a taxa de redução) de concentração de cálcia, com quantidades maiores que causam reduções maiores/mais rápidas, conforme descrição geral da presente invenção apresentada acima. Além disso, e também conforme descrição geral da presente invenção apresentada acima, as propriedades do carbonato-apatita (34), como, por exemplo, o tamanho da partícula e a área de superfície, afetam a quantidade necessária para a obtenção de uma determinada redução na concentração de cálcia, em um determinado tempo. Além disso, e também conforme descrição geral da presente invenção apresentada acima, as propriedades do transbordamento do espessante (18), como, por exemplo, a concentração de cálcia, a concentração de fosfato e a

temperatura, afetam a quantidade necessária para a obtenção de uma determinada redução na concentração de cálcia, em um determinado tempo.

Estes parâmetros podem ser variados para equilibrar o efeito do método da modalidade da presente invenção com outros fatores relacionados com o processo Bayer. Não há um conjunto de melhores parâmetros.

Resultados e Exemplos

**Exemplo 1**

A Tabela 1 e a Figura 3 apresentam os resultados de uma série de experiências com carbonato-hidroxilapatita - $Ca_7Na_2(CO_3)_3(PO_4)_3(H_2O)_3(OH)$ - demonstrando a eficácia da apatita na remoção de cálcia dissolvida das soluções do processo Bayer.

As soluções de licor verde contendo 80, 160 e 250ppm de fosfato (expresso como $P_2O_5$) foram aquecidas a uma temperatura de 95°C. O carbonato-hidroxilapatita foi adicionado às soluções em doses de 0,2g de apatita/litro ou 1g de apatita/litro. As misturas foram misturadas a uma temperatura, durante 1 minuto ou 10 minutos.

Os dados apresentados na Tabela 1 mostram que o contato com carbonato-hidroxilapatita reduz a concentração de cálcia no licor. A extensão da redução da concentração de cálcia no licor é dependente da dose, do tempo de retenção e da concentração de fosfato no licor.

**Tabela 1**

| ppm $P_2O_5$ | Tempo a 95°C | Dose de Apatita (grama/litro) | Queda de CaO (miligrama/litro) |
|---|---|---|---|
| 80 | 1 minuto | 1 | 16,1 |
| 160 | 1 minuto | 1 | 17,2 |
| 250 | 1 minuto | 1 | 20,4 |
| 80 | 10 minutos | 1 | 21,3 |
| 160 | 10 minutos | 1 | 21,5 |
| 250 | 10 minutos | 1 | 21,8 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 80 | 10 minutos | 0,2 | 11,1 |
| 160 | 10 minutos | 0,2 | 16,4 |
| 250 | 10 minutos | 0,2 | 16,6 |

**Exemplo 2**

A Tabela 2 e a Figura 4 apresentam os resultados de uma série de experiências, nas quais o carbonato-hidroxilapatita foi misturado com aluminato tricálcico, para demonstrar a eficácia da apatita na remoção de cálcia dissolvida das soluções do processo Bayer, na presença de adjuvantes de filtragem.

As soluções do licor verde puro e as soluções do licor verde contendo 0,5 de aluminato tricálcico/litro foram aquecidas a uma temperatura de 95°C. O carbonato-hidroxilapatita foi adicionado às soluções em doses de 0,2g de apatita/litro ou 1g de apatita/litro. As misturas foram misturadas a uma temperatura, durante 1 minuto ou 10 minutos.

Os dados apresentados na Tabela 2 mostram que o contato com carbonato-hidroxilapatita reduz a concentração de cálcia no licor, na presença de adjuvantes de filtragem. A extensão da redução da concentração de cálcia no licor é novamente dependente da dose e do tempo de retenção.

**Tabela 2**

| Tempo a 95°C | Dose de Apatita (grama/litro) | Dose de ACT6 (grama/litro) | Queda de CaO (miligrama/litro) |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 13,1 |
| 1 minuto | 0,2 | 0 | 20,2 |
| 1 minuto | 1 | 0 | 16,9 |
| 10 minutos | 0,2 | 0 | 23,8 |
| 10 minutos | 1 | 0 | 11,9 |
| 1 minuto | 0,2 | 0,5 | 20,6 |
| 1 minuto | 1 | 0,5 | 17,5 |
| 10 minutos | 0,2 | 0,5 | 24,8 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10 minutos | 1 | 0,5 | 13,1 |

**Exemplo 3**

A Tabela 3 e a Figura 5 apresentam os resultados de uma experiência em escala piloto, nas quais o carbonato-hidroxilapatita foi misturado com aluminato tricálcico (ACT), como adjuvante de filtragem, para demonstrar a eficácia da apatita na remoção de cálcia dissolvida das soluções do processo Bayer, em um processo contínuo de filtragem por torta.

Foram adicionados 500g de carbonato-hidroxilapatita a uma pasta fluida de aluminato tricálcico em uma dose de 0,04g de apatita/g de aluminato tricálcico. A pasta fluida de adjuvantes de filtragem foi adicionada a um licor verde e a mistura foi passada por um filtro Kelly, durante um período de aproximadamente 6 horas.

Os dados apresentados na Tabela 3 mostram que o carbonato-hidroxilapatita reduz a concentração de cálcia no licor, quando misturado com adjuvantes de filtragem dentro de uma torta de filtragem. A extensão da redução da concentração de cálcia aumenta com a espessura da torta e, conseqüentemente, a quantidade de carbonato-hidroxilapatita dentro da torta de filtragem aumenta.

**Tabela 3**

| **Tempo Online (hora:minutos)** | **Queda de CaO (miligrama/litro)** |
|---|---|
| 0:00 | 5,1 |
| 0:15 | 4,0 |
| 0:45 | 4,5 |
| 1:15 | 5,9 |
| 2:15 | 7,0 |
| 2:45 | 7,1 |
| 3:15 | 8,3 |
| 3:45 | 9,1 |
| 4:15 | 9,0 |

| | |
|---|---|
| 4:45 | 8,8 |
| 5:15 | 10,3 |
| 5:45 | 11,5 |

**Exemplo 4**

A Tabela 4 e a Figura 6 apresentam os resultados de uma experiência em escala piloto, nas quais o carbonato-hidroxilapatita foi misturado com aluminato tricálcico (ACT) e aplicado ao meio filtrante como uma camada de revestimento de pré-filtragem (pré-revestimento).

Foram adicionados 500g de carbonato-hidroxilapatita a uma pasta fluida de aluminato tricálcico em uma dose de 0,27g de apatita/g de aluminato tricálcico. A mistura foi aplicada como um revestimento à membrana de tecido de um filtro Kelly, antes da filtração do licor. Além disso, a pasta fluida de adjuvantes de filtragem sem carbonato-hidroxilapatita foi adicionada ao licor verde. A mistura foi passada através do filtro Kelly, e o revestimento de apatita/aluminato tricálcico, durante um período de 5 horas.

Os dados apresentados na Tabela 4 mostram que o carbonato-hidroxilapatita reduz a concentração de cálcia no licor, quando misturado com adjuvantes de filtragem e aplicado como um pré-revestimento. A extensão da redução da concentração de cálcia durante toda a experiência é consistentemente comparável àquela obtida no término da experiência no Exemplo 3, quando a quantidade acumulada de apatita na torta de filtragem foi equivalente àquela na camada de pré-revestimento do presente Exemplo.

**Tabela 4**

| **Tempo Online (hora:minutos)** | **Queda de CaO (miligrama/litro)** |
|---|---|
| 2:30 | 12,0 |
| 3:00 | 13,6 |
| 3:30 | 13,6 |
| 4:00 | 13,8 |
| 4:30 | 14,4 |

| | |
|---|---|
| 5:00 | 14,7 |

**Exemplo 5: Excesso de fosfato quando a apatita é preparada**

A Figura 7 apresenta os resultados de uma série de experiências nas quais o carbonato-hidroxilapatita foi preparado em soluções contendo um excesso estequiométrico de fosfato, para demonstrar o efeito do excesso de fosfato sobre o aumento da atividade da apatita em relação à remoção de cálcia.

$Na_3PO_4.12H_2O$ foi dissolvido em porções de licor residual puro e as soluções foram aquecidas a uma temperatura de 90°C. A cal extinta foi adicionada às soluções em quantidades estequiométricas ou em proporções molares, de tal forma que a concentração de fosfato na solução foi de 50% ou 100% de excesso estequiométrico, em relação à estequiometria do carbonato-hidroxilapatita. As misturas reagiram à temperatura ambiente por 15 minutos antes de as amostras de apatita serem separadas da solução por meio de filtração e lavadas.

As soluções do licor verde puro contendo aproximadamente 50 ppm de fosfato (expresso como $P_2O_5$) foram aquecidas a uma temperatura de 95°C. As amostras preparadas de carbonato-hidroxilapatita foram adicionadas às soluções em doses de aproximadamente 1g de apatita/litro. As misturas foram misturadas à temperatura ambiente por 10 minutos.

Os dados mostrados na Figura 7 demonstram que a eficácia da remoção de cálcia por carbonato-hidroxilapatita em soluções contendo baixas concentrações de fosfato pode ser aumentada através da preparação do carbonato-hidroxilapatita em soluções contendo excesso de fosfato. O efeito é proporcional à percentagem de excesso de fosfato na preparação da solução.

**Exemplo 6: apatita fresca *versus* apatita envelhecida**

A Figura 8 apresenta os resultados de uma série de experiências que demonstram o efeito do envelhecimento da apatita sobre a eficácia da remoção de cálcia.

O ácido ortofosfórico foi adicionado ao licor residual puro e as soluções foram aquecidas a uma temperatura de 90°C. A cal extinta foi adicionada às soluções em quantidades estequiométricas, em relação à estequiometria do carbonato-hidroxilapatita. As misturas reagiram à temperatura ambiente por 15 minutos, antes de as amostras de apatita serem separadas da solução por meio de filtração e lavadas. Aproximadamente metade da torta úmida foi armazenada à temperatura ambiente por 24 horas.

As soluções de licor verde puro contendo aproximadamente de 40 a 60 ppm de fosfato (expresso como $P_2O_5$) foram aquecidas a uma temperatura de 95°C. As amostras recém-preparadas de carbonato-hidroxilapatita foram adicionadas às soluções em doses de aproximadamente 0,2, 0,3 e 1g de apatita/litro. As misturas reagiram à temperatura ambiente por 10 minutos. As experiências foram repetidas 24 horas depois, por meio do uso da amostra armazenada de apatita úmida.

Os dados mostrados na Figura 8 demonstram que a remoção de cálcia por meio do uso de apatita fresca é proporcional à dose utilizada de apatita, mesmo em soluções com baixa concentração de fosfato. Em contrapartida, a concentração de cálcia removida da solução por meio do uso de apatita "envelhecida" é desprezível, independentemente da dose de apatita, demonstrando que a apatita perde sua "atividade" sob armazenamento.

**Exemplo 7: apatita reativada**

A Figura 9 mostra os resultados de uma série de experiências que demonstram que a atividade de remoção de cálcia da apatita envelhecida pode ser regenerada por meio da imersão da apatita em soluções contendo excesso de fosfato.

$Na_3PO_4.12H_2O$ foi dissolvido em porções de licor residual puro e as soluções foram aquecidas a uma temperatura de 90°C. O carbonato-hidroxilapatita foi adicionado às soluções em proporções molares, de tal forma que a concentração de fosfato na solução foi de 100% de excesso estequiométrico, em relação à estequiometria do carbonato-hidroxilapatita. As misturas reagiram à temperatura ambiente por 15 minutos antes de as amostras de apatita serem separadas da solução por meio de filtração e lavadas.

As soluções do licor verde puro contendo aproximadamente de 40 a 50 ppm de fosfato (expresso como $P_2O_5$) foram aquecidas a uma temperatura de 95°C. As amostras de carbonato-hidroxilapatita "refrescado" foram adicionadas às soluções em doses de aproximadamente 1g de apatita/litro. As misturas foram misturadas à temperatura ambiente por 10 minutos.

A Figura 9 compara a quantidade de cálcia removida da solução pela apatita "refrescada" de 1 dia e pela apatita recém-preparada. Os dados mostrados na Figura 9 demonstram que a atividade da apatita envelhecida, em relação à remoção de cálcia, pode ser regenerada por meio da imersão do carbonato-hidroxilapatita em soluções contendo excesso de fosfato.

Os Exemplos 1 a 7 evidenciam claramente a eficácia do método da presente invenção para a redução de concentrações de cálcia em licores do processo Bayer.

As modificações e variações que ficarão evidentes aos destinatários qualificados são consideradas dentro do âmbito da presente invenção.

## REIVINDICAÇÕES

**1. MÉTODO DE REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CÁLCIA EM UM LICOR VERDE DO PROCESSO BAYER** contendo cálcio e fosfato *caracterizado pelo fato* de compreender a seguinte etapa:

- adicionar uma quantidade de apatita ao licor verde do processo Bayer, que, portanto, induz a precipitação da apatita e reduz a concentração de cálcia no licor verde do processo Bayer.

**2. MÉTODO**, de acordo com a reivindicação 1, *caracterizado pelo fato* de a produção do licor verde do processo Bayer contendo cálcio e fosfato compreender as seguintes etapas:

- dissolver um minério contendo alumina em uma solução cáustica, para a obtenção de uma pasta fluida de uma lama vermelha em um licor verde contendo fosfato;

- adicionar uma quantidade de cálcia à suspensão da lama vermelha no licor verde, para produzir uma suspensão de lama vermelha no licor verde contendo cálcia e fosfato;

- separar a lama vermelha do licor verde, para produzir o licor verde do processo Bayer contendo cálcio e fosfato.

**3. MÉTODO**, de acordo com a reivindicação 2, *caracterizado pelo fato* de as etapas de separar a lama vermelha do licor verde e adicionar uma quantidade de apatita ao licor verde do processo Bayer contendo cálcio e fosfato ocorrerem simultaneamente.

**4. MÉTODO**, de acordo com a reivindicação 2 ou 3, *caracterizado pelo fato* de a etapa de separar a lama vermelha do licor verde compreender a etapa de passar a suspensão da lama vermelha no licor verde através de um filtro e a etapa de adicionar uma quantidade de apatita ao licor verde ocorrer imediatamente antes da etapa de passar a suspensão da lama vermelha no licor verde através de um filtro.

**5. MÉTODO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 4, *caracterizado pelo fato* de a etapa de separar a lama vermelha do licor verde compreender as seguintes etapas:

- passar a pasta fluida de lama vermelha e o licor verde através de um ou mais desarenadores, produzindo uma segunda pasta fluida de

lama vermelha e licor verde, sendo que a segunda pasta fluida contém uma proporção menor de lama vermelha em relação ao licor verde;

- passar a segunda pasta fluida através de um ou mais espessantes, produzindo um transbordamento do espessante de lama substancialmente vermelha e um transbordamento do espessante do licor substancialmente verde, e;

- passar o transbordamento do espessante através de um filtro,

sendo que a etapa de adição de uma quantidade de cálcia à suspensão de lama vermelha no licor verde ocorre antes da etapa de passar o transbordamento do espessante através de um filtro.

**6. MÉTODO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 5, *caracterizado pelo fato* de a cálcia ser adicionada com a finalidade de estabilizar a alumina, e a etapa de adicionar uma quantidade de cálcia à suspensão de lama vermelha no licor verde ocorrer após a etapa de passar a pasta fluida de lama vermelha e licor verde através de um ou mais desarenadores, produzindo, assim, uma segunda pasta fluida de lama vermelha e licor verde, sendo que a dita segunda pasta fluida de lama vermelha e licor verde contém uma proporção menor de lama vermelha.

**7. MÉTODO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 6, *caracterizado pelo fato* de a cálcia ser adicionada com a finalidade de estabilizar a alumina, e a etapa de adicionar uma quantidade de cálcia à suspensão de lama vermelha no licor verde ocorrer depois de passar a segunda pasta fluida através de um ou mais espessantes, produzindo, assim, um transbordamento do espessante de lama substancialmente vermelha e um transbordamento do espessante de licor substancialmente verde.

**8. MÉTODO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 4 a 7, *caracterizado pelo fato* de o filtro ser um filtro do tipo leito fixo, e as etapas de adicionar uma quantidade de apatita ao licor verde do processo Bayer e passar o transbordamento do espessante através de um filtro compreenderem a combinação do transbordamento do espessante com a quantidade de apatita e, em seguida, passar a dita combinação através de um filtro.

**9. MÉTODO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 4 a 7, *caracterizado pelo fato* de o filtro ser um filtro do tipo torta.

**10. MÉTODO**, de acordo com a reivindicação 9, *caracterizado pelo fato* de a etapa de adicionar uma quantidade de apatita ao licor verde compreender a seguinte etapa:

- adicionar a quantidade de apatita ao transbordamento do espessante.

**11. MÉTODO**, de acordo a reivindicação 9 ou 10, *caracterizado pelo fato* de a etapa de separar a lama vermelha do licor verde compreender as seguintes etapas:

- misturar o transbordamento do espessante com uma quantidade de adjuvantes de filtragem, e;

- passar o transbordamento do espessante através do filtro.

**12. MÉTODO**, de acordo a reivindicação 11, *caracterizado pelo fato* de, antes da etapa de misturar o transbordamento do espessante com uma quantidade de adjuvantes de filtragem, o método compreender a seguinte etapa:

- misturar uma quantidade de apatita com a quantidade de adjuvantes de filtragem, de tal forma que a etapa de misturar o transbordamento do espessante com uma quantidade de adjuvantes de filtragem resultar na etapa de adicionar uma quantidade de apatita ao licor verde.

**13. MÉTODO**, de acordo com de acordo com qualquer uma das reivindicações de 9 a 12, *caracterizado pelo fato* a etapa de separar a lama vermelha do licor verde compreende as seguintes etapas:

- misturar uma quantidade de apatita com a quantidade de adjuvantes de filtragem;

- aplicar uma camada de adjuvantes de filtragem ao filtro do tipo torta;

- passar o transbordamento do espessante através da camada de adjuvantes de filtragem e o filtro,

de tal forma que a etapa de passar o transbordamento do espessante através da camada de adjuvantes de filtragem e do filtro resulta na etapa de adicionar uma quantidade de apatita ao licor verde.

**14. MÉTODO**, de acordo com a reivindicação 2, *caracterizado pelo fato* de a etapa de separar a lama vermelha do licor verde compreender as seguintes etapas:

- passar a pasta fluida de lama vermelha e o licor verde através de um ou mais desarenadores, produzindo uma segunda pasta fluida de lama vermelha e licor verde, sendo que a segunda pasta fluida contém uma proporção menor de lama vermelha em relação ao licor verde;

- passar a segunda pasta fluida através de um ou mais espessantes, produzindo um transbordamento do espessante de lama substancialmente vermelha e um transbordamento do espessante de licor substancialmente verde;

- misturar uma primeira quantidade de apatita com uma primeira quantidade de adjuvantes de filtragem, para produzir uma primeira mistura;

- aplicar uma camada da primeira mistura a um filtro;

- misturar uma segunda quantidade de adjuvantes de filtragem com uma segunda quantidade de apatita, para produzir uma segunda mistura;

- misturar a segunda mistura com o transbordamento do espessante;

- passar o transbordamento do espessante através da camada da primeira mistura e do filtro tipo torta,

de tal forma que as etapas de misturar a segunda mistura com o transbordamento do espessante e passar o transbordamento do espessante através da camada da primeira mistura e do filtro resultam na etapa de adicionar uma quantidade de apatita ao licor verde.

**15. MÉTODO PARA O TRATAMENTO DE UM LICOR DO PROCESSO BAYER** *caracterizado pelo fato* de compreender as seguintes etapas:

- adicionar uma fonte de fosfato à solução do processo Bayer;

- adicionar um agente de causticação à solução do processo Bayer, e;

- formar um precipitado de fosfato de cálcio na forma de uma quantidade de apatita, conseqüentemente, causando a causticação solução do processo Bayer;

- adicionar uma quantidade de apatita ao licor do processo Bayer, conseqüentemente, causando a indução da precipitação da apatita e a redução da concentração de cálcia do licor do processo Bayer.

**16. MÉTODO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, *caracterizado pelo fato* de a apatita ter a fórmula geral $A_{10}(XO_4)_6(OH,F,Cl)_2.nH_2O$, sendo que A pode ser selecionado entre Ba, Ca, Ce, K, Na, Pb, Sr, Y; X pode ser selecionado entre As, P, Si, V, e $CO_3$ pode ser substituído por $PO_4$.

**17. MÉTODO**, de acordo com a reivindicação 15, *caracterizado pelo fato* de A ser Ca e Na e a apatita ser apresentada pelo menos predominantemente na forma de carbonato-hidroxilapatita, que tem a fórmula geral $Ca_{10-x}Na_{2x/3}(PO_4)_{6-x}\ (CO_4)_x\ (OH)_{2-x/3}.xH_2O$, sendo que $0 \leq x \leq 3$, ou qualquer mistura desses compostos.

**18. MÉTODO**, de acordo com a reivindicação 15, *caracterizado pelo fato* de a apatita ser apresentada sob a forma de $Ca_7Na_2(CO_3)_3(PO_4)_3(H_2O)_3(OH)$.

**19. MÉTODO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, *caracterizado pelo fato* de a apatita ser preparada com um excesso estequiométrico de fosfato.

**20. MÉTODO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, *caracterizado pelo fato* de a apatita ser recém-precipitada.

**21. MÉTODO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, *caracterizado pelo fato* de a quantidade de apatita ser 20-25 gramas por quilolitro do licor do processo Bayer.

**22. MÉTODO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, *caracterizado pelo fato* de a concentração de fosfato do licor do processo Bayer variar entre aproximadamente 50 e 400ppm.

**23. MÉTODO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, *caracterizado pelo fato* de a temperatura do licor do processo Bayer variar entre aproximadamente 70°C e 120°C.

**24. MÉTODO**, de acordo com a reivindicação 23, *caracterizado pelo fato* de a temperatura do licor do processo Bayer variar entre aproximadamente 100°C e 105°C.

**25. MÉTODO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, *caracterizado pelo fato* de a quantidade de apatita compreender apatita com uma grande proporção de área de superfície em relação ao volume.

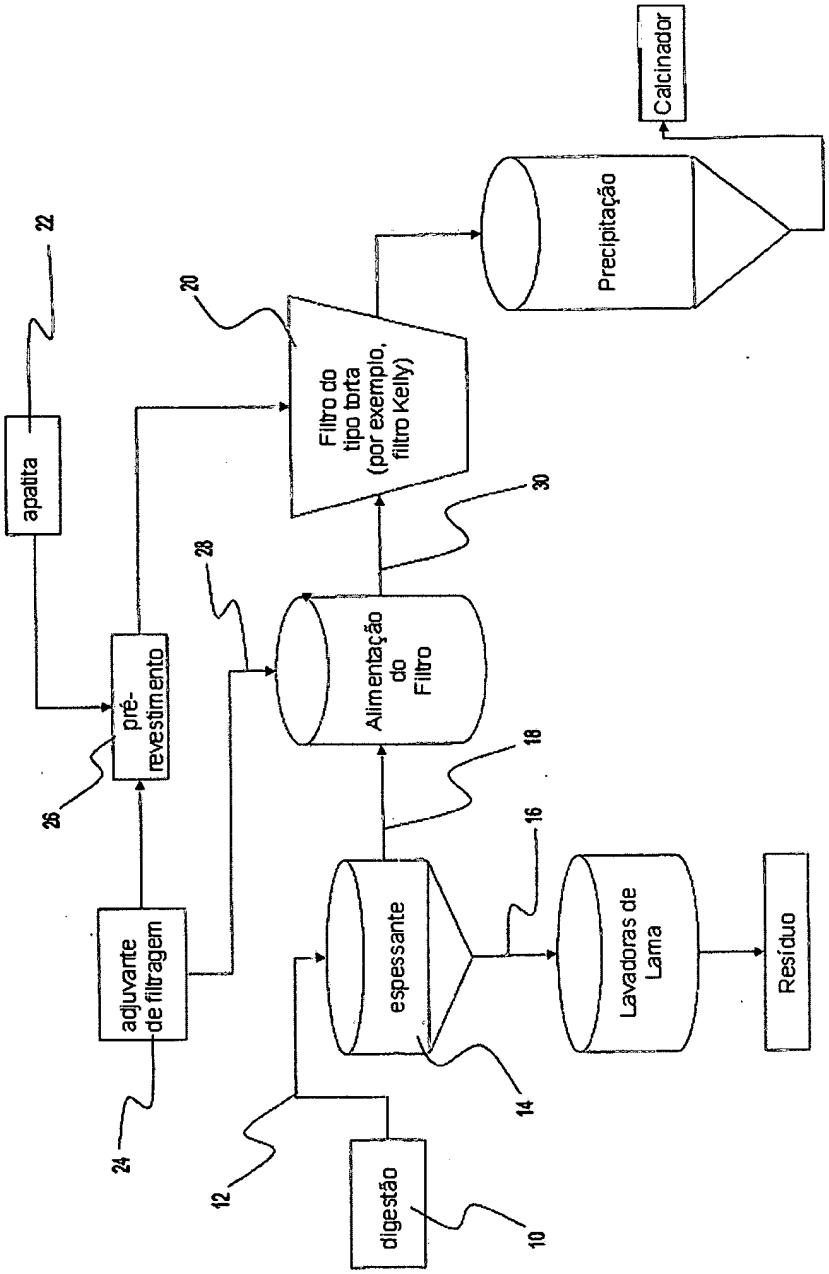

Calcinador
Precipitação
Filtro do tipo torta (por exemplo, filtro Kelly)
Alimentação do Filtro
espessante
Lavadoras de Lama
Resíduo
digestão
apatita
pré-revestimento
adjuvante de filtragem
22
20
30
28
18
16
14
12
10
26
24

**FIGURA 01**

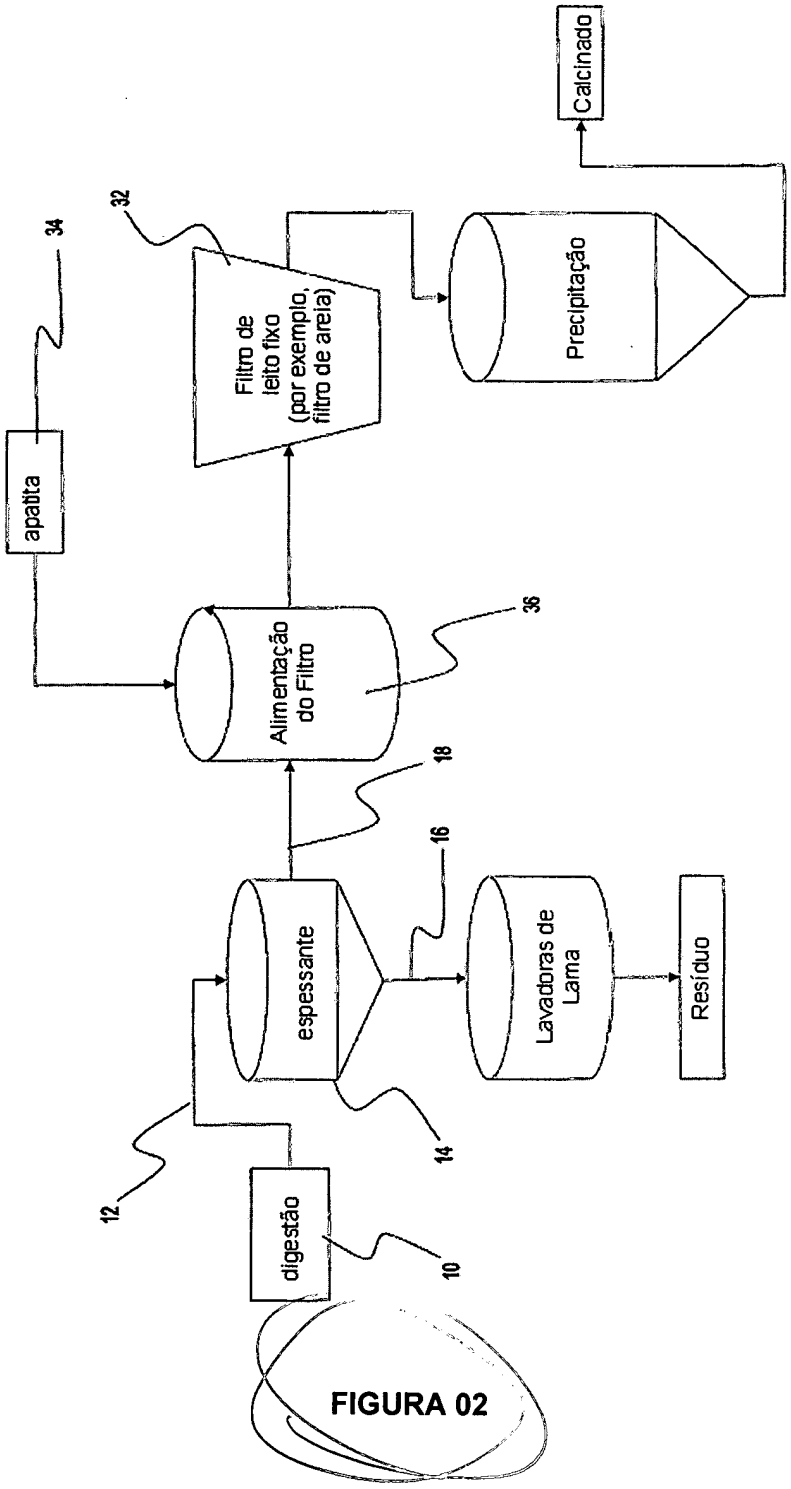

Calcinado
Precipitação
Filtro de leito fixo (por exemplo, filtro de areia)
apatita
Alimentação do Filtro
espessante
Lavadoras de Lama
Resíduo
digestão
10
12
14
16
18
32
34
36

FIGURA 02

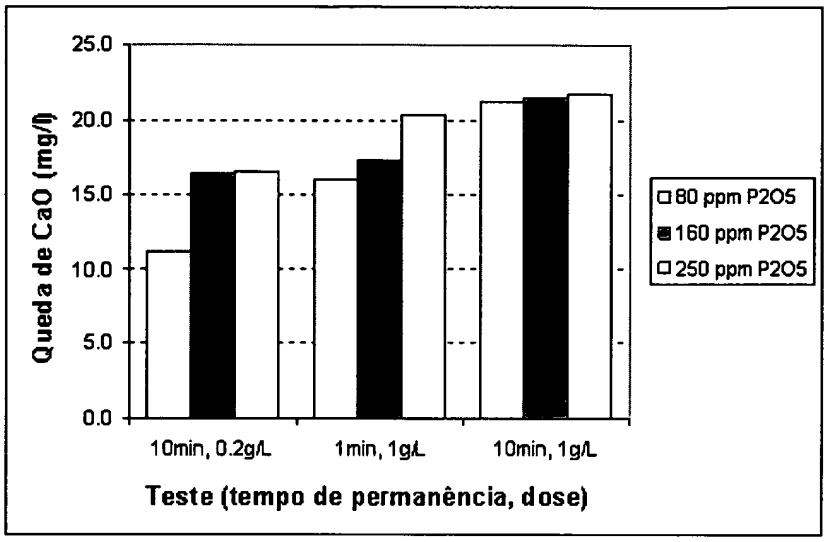



**FIGURA03**

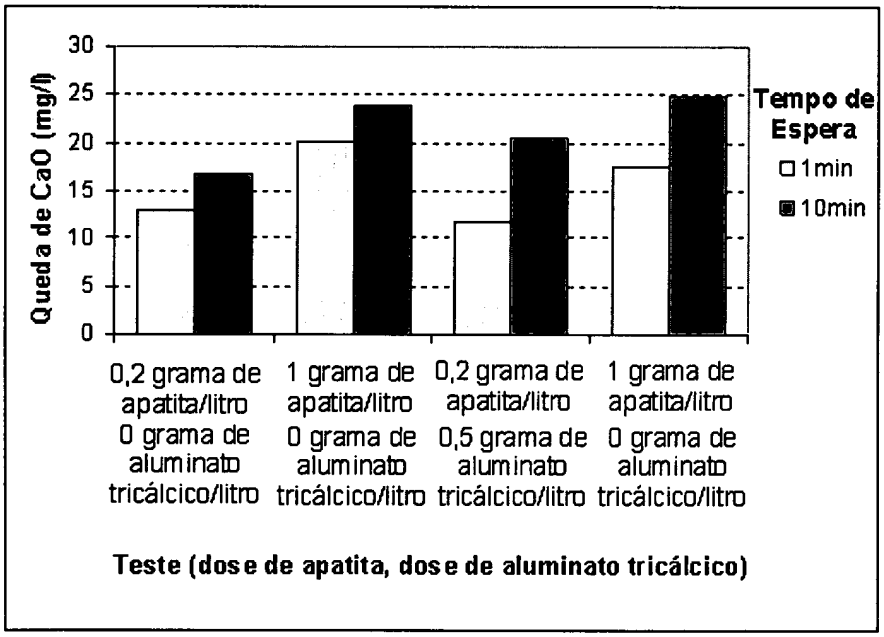



**FIGURA 04**

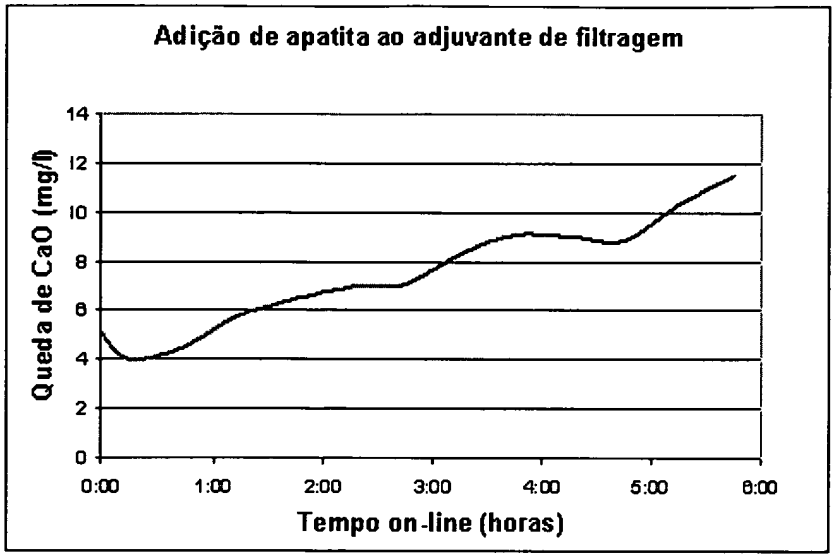



FIGURA 05

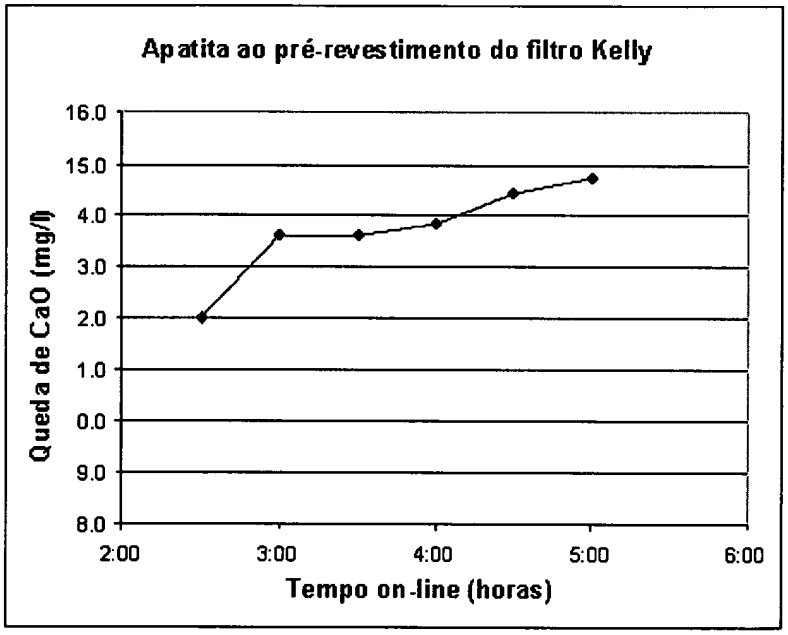



FIGURA 06

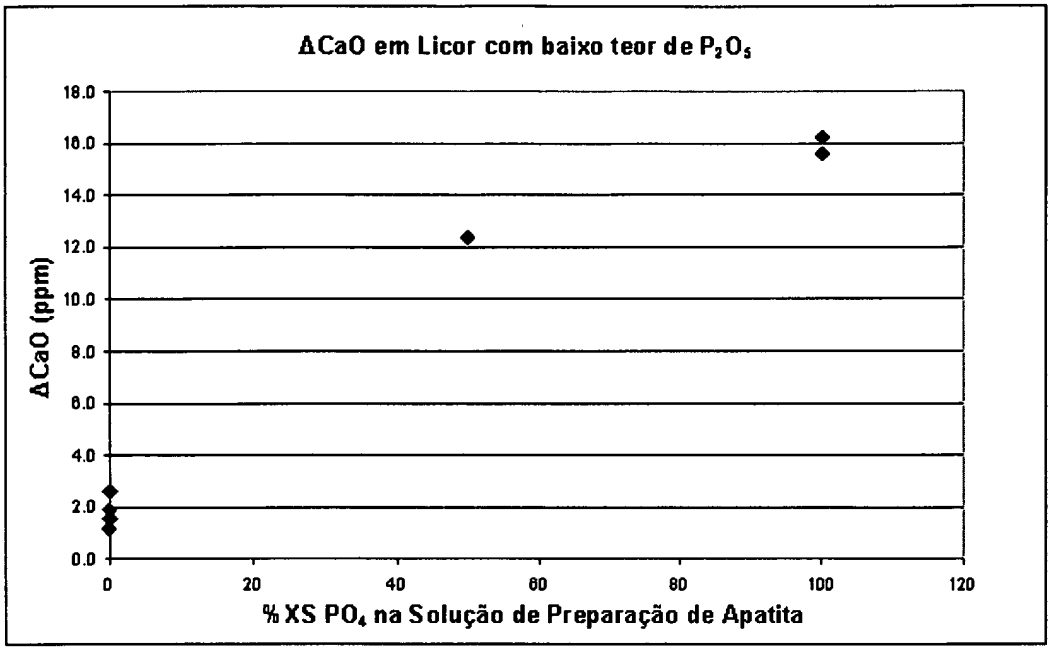



FIGURA 07

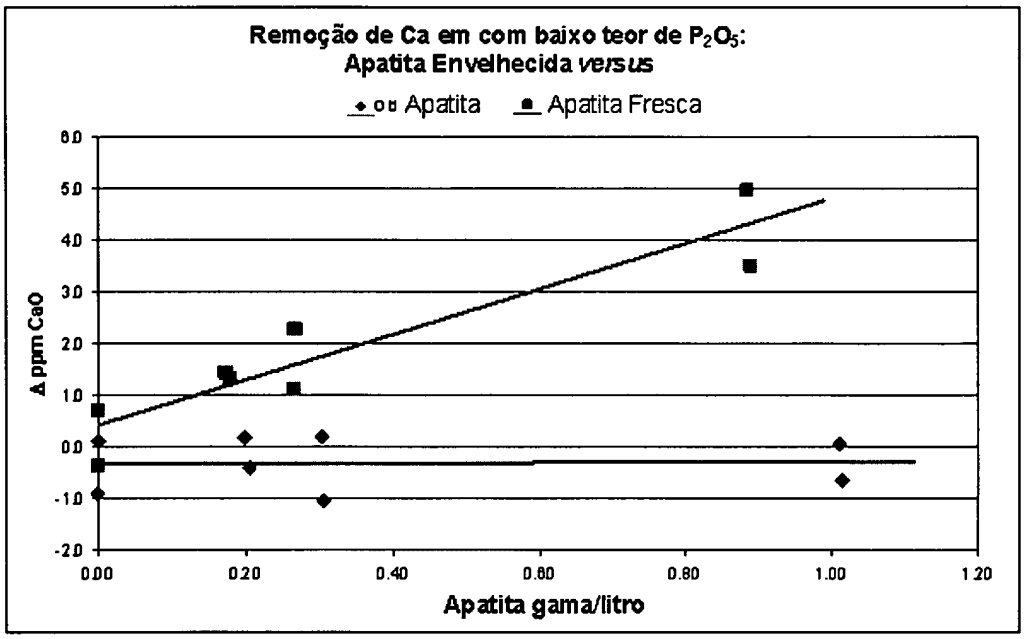



FIGURA 08

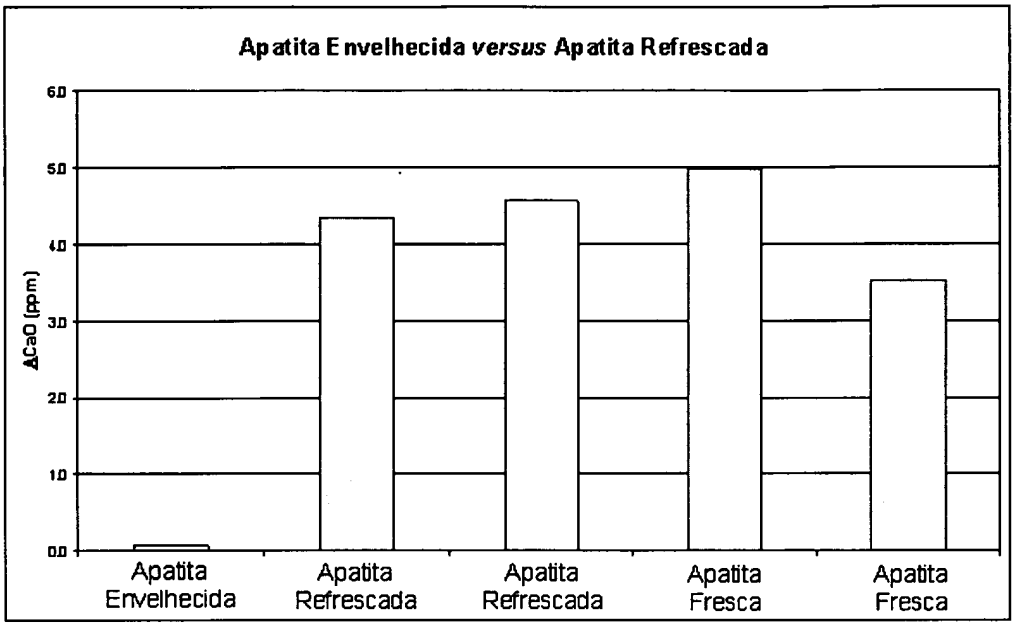

Apatita Envelhecida versus Apatita Refrescada
ΔCaO (ppm)
60
50
40
30
20
10
00
Apatita Envelhecida
Apatita Refrescada
Apatita Refrescada
Apatita Fresca
Apatita Fresca

**FIGURA 09**

**RESUMO**

**"MÉTODO DE REDUÇÃO DE CONCENTRAÇÕES DE CÁLCIA EM LICORES VERDES DO PROCESSO BAYER"** contendo cálcia e fosfato, sendo que o dito método compreende a etapa de adicionar uma quantidade de apatita ao licor verde do processo Bayer, induzindo, assim, a precipitação da apatita e a redução da concentração de cálcia do licor verde do processo Bayer.