(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 182 638**

(21) Número de solicitud: 200001774

(51) Int. Cl.[7]: C01F 11/18

(12) PATENTE DE INVENCION B1

(22) Fecha de presentación: **17.07.2000**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2003**

Fecha de concesión: **03.10.2003**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **16.11.2003**

(45) Fecha de publicación del folleto de patente: **16.11.2003**

(73) Titular/es: **QUIMICA DEL ESTRONCIO, S.A.**
Valle de Escombreras, s/n
30350 Cartagena, Murcia, ES

(72) Inventor/es: **Torre Luque, Antonio de la;**
Lorman Martínez, Francisco;
Palao Martínez, José y
Manresa Bernabeu, Antonio

(74) Agente:
Primo de Rivera y Urquijo, José Antonio

(54) Título: **Procedimiento para la obtención de carbonato de estroncio.**

(57) Resumen:
Procedimiento para la obtención de carbonato de estroncio, constituido a partir de la utilización de mineral celestina ($SrSO_4$), efectuándose el procedimiento en cinco etapas, constitutivas de lixiviación, primera carbonatación, purificación, carbonatación final y recuperación de subproductos, así como la concentración de nitrato amónico y la cristalización de sulfato amónico, realizándose un tratamiento de las disoluciones de sulfato amónico y de nitrato amónico obtenidas para la posterior cristalización del primero y concentración del segundo.

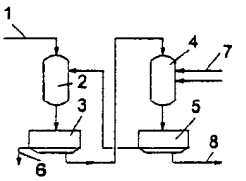

FIG.1

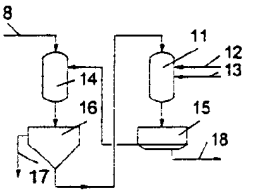

FIG.2

ES 2 182 638 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 – 28036 Madrid

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de carbonato de estroncio.

Objeto de la invención

La presente memoria descriptiva se refiere a una solicitud de patente de Invención, relativa a un procedimiento para la obtención de carbonato de estroncio a partir de mineral celestina ($SrSO_4$), realizándose el procedimiento cinco etapas para conseguir un producto con pureza > 98,0 % en $SrCO_3$ + $BaCO_3$, que sea apto para la fabricación de pantallas de TV y ferritas.

Campo de la invención

Esta invención tiene su aplicación dentro de la industria química dedicada a la obtención de carbonato de estroncio.

Antecedentes de la invención

Por parte del solicitante solamente se tiene conocimiento de la existencia en la actualidad de una Patente de Invención solicitada en España con el número 9602174, publicada con el número 2.121.695 a nombre de Dª MARIA TATIANA PANTOJA MARIN, relativa a un Procedimiento para la obtención conjunta de carbonato de estroncio de alta pureza y nitrato potásico de calidad fertilizante a partir de minerales de celestina.

La invención contempla un procedimiento que utiliza como materias primas minerales de celestina de baja concentración y cloruro potásico mineral.

Los minerales pueden proceder de explotaciones sin beneficiar o bien de escombreras; como reactivos para recuperar el estroncio de esos minerales se utiliza ácido clorhídrico y anhídrido carbónico residual procedente de la fabricación de amoníaco o de procesos de combustión, pudiendo también partirse de carbonato cálcico natural integrando la producción de óxido de cal en el proceso para la recuperación de amoníaco.

La purificación del carbonato de estroncio se hace a través de un ataque con ácido nítrico al 60 % y el nitrato amónico obtenido como subproducto en esta fase se hace reaccionar con cloruro potásico obteniéndose un nitrato potásico de calidad fertilizante, reciclándose el resto de los reactivos dentro del sistema y no produciéndose ningún vertido que sea necesario depurar.

El solicitante tiene conocimiento de la existencia en su día de una iniciativa para la obtención de carbonato de estroncio atacando la celestina con ácido nítrico y carbonatando con carbonato sódico en lugar de carbonato amónico, y que debido a la pequeña escala de producción y el precio del reactivo no prosperó.

No se tiene conocimiento por parte del solicitante de que exista el procedimiento citado a escala industrial en ningún lugar.

Descripción de la invención

El procedimiento para la obtención de carbonato de estroncio que la invención propone, se configura en sí mismo como una evidente novedad dentro de su campo de aplicación.

De forma más concreta, el procedimiento para la obtención de carbonato de estroncio objeto de la invención, está constituido a partir de las siguientes etapas. A saber:

- Lixiviación del mineral con HCl para eliminar carbonatos, Fe y Al.

- Primera carbonatación con NH_3 y CO_2, para transformar los sulfatos en carbonatos (obtención del carbonato de estroncio técnico).

- Purificación por disolución en ácido nítrico del carbonato de estroncio técnico, obtenido en la operación anterior para eliminar sílice y otras impurezas.

- Tratamiento de la disolución de nitrato de estroncio, obtenido en la operación anterior, con CO_2 +

NH_3 para precipitar carbonato de estroncio puro.

- Recuperación y revalorización de las soluciones de sulfato amónico y de nitrato amónico obtenidas.

En relación a la primera etapa correspondiente a la lixiviación del mineral, debe indicarse que en esta etapa el mineral, molido a < 50 micrómetros, se trata con ácido clorhídrico diluido para disolver los carbonatos, el hierro y el aluminio presentes.

El ataque se realiza en dos fases en contracorriente, con objeto de disolver el máximo de hierro y aluminio, obteniéndose unas aguas de vertido sin HCl libre, es decir con pH = 7.

La reacción de lixiviación de los carbonatos comentados anteriormente, es la siguiente:

$$SrCO_3/BaCO_3/CaCO_3 + 2{\cdot}HCl \rightarrow SrCl_2/BaCl_2/CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

El mineral lixiviado obtenido en esta etapa tiene a la salida de un filtro un contenido en H_2O del 10 % y la siguiente composición sobre seco. A saber:

$SrSO_4$	.....	96 %
$BaSO_4$	.....	2 %
$CaSO_4$	.....	1,5 %
Fe_2O_3	.....	0,08 %
Al_2O_3	.....	0,01 %
SiO_2	.....	0,41 %

Respecto a la primera carbonatación, debe indicarse que en esta etapa el mineral lixiviado procedente de la etapa anterior, se trata con una disolución concentrada y caliente de carbonato amónico para transformar los sulfatos presentes en los correspondientes carbonatos, según la reacción siguiente:

$$SrSO_4/BaSO_4/CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 \leftrightarrow SrCO_3/BaCO_3/CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

La reacción tiene lugar en dos etapas sucesivas, introduciendo en un segundo reactor el NH_3 y el CO_2, fabricándose la solución de carbonato amónico directamente del propio reactor.

Este sólido, al que se llama carbonato de estroncio técnico, está formado por $SrCO_3$ junto con los insolubles en ácido que llevaba el mineral lixiviado y el $SrSO_4$ que no se ha convertido y tiene una composición estimada, tal y como se muestra a continuación:

$SrCO_3$	.....	80,78 %
$BaCO_3$	.....	1,82 %
$CaCO_3$	.....	1,26 %
$SrSO_4$	.....	5,29 %
$BaSO_4$	.....	0,11 %
$CaSO_4$	.....	0,09 %
SiO_2	.....	0,65 %
H_2O	.....	10 %

Que corresponde a una riqueza sobre seco de 91,78 % en $SrCO_3 + BaCO_3$.

En la etapa correspondiente a la purificación del carbonato técnico, debe indicarse que el carbonato de estroncio técnico obtenido en el área o etapa anterior, contiene como impurezas los insolubles en ácido que quedan en el área primera y los sulfatos que no se han convertido en el área anterior.

En esta sección se eliminan estas impurezas disolviendo el carbonato técnico del ácido nítrico y filtrando la disolución obtenida para eliminar los insolubles de acuerdo con la reacción general siguiente:

$$MeCO_3 + Insolubles + 2HNO_3 \rightarrow Me(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O + Insolubles$$

En este ataque puede producirse una contaminación por hierro, bien porque lo lleve el ácido nítrico o por corrosión en la planta, y este hierro pasa a la disolución de nitrato de estroncio formada y contaminaría el producto final.

Para evitarlo, hay que hacer una segunda purificación, tratando la disolución obtenida con algo de NH_3 para llegar a pH = 7 y precipitar el Fe como hidróxido férrico.

La solución obtenida en esta etapa tiene la siguiente composición:

H_2O	.....	55,96 %
$Sr(NO_3)_2$	.....	36,43 %
$Ba(NO_3)_2$	.....	0,76 %
$Ca(NO_3)_2$	.....	0,65%
NH_4NO_3	.....	6,20%

Conteniendo solamente trazas de hierro y de otros metales.

En esta etapa se obtiene como subproducto un sólido compuesto por sílice, sulfatos de bario y estroncio y geles de hierro insolubles en agua a pH neutro, que se envía a un vertedero de inertes. Este es el único residuo sólido generado por la planta, que no es tóxico, ni peligroso, aunque por un compromiso por el Medio Ambiente se entregará a un gestor autorizado de residuos sólidos industriales.

En la cuarta etapa destinada a la obtención de carbonato dé estroncio puro, se precipita el citado producto, es decir el carbonato de estroncio puro a partir de la solución de nitrato de estroncio, obtenida en la etapa anterior.

La precipitación se efectúa mezclando cantidades estequimétricas de la solución de nitrato de estroncio con CO_2 + NH_3 gases, de a cuerdo con la reacción siguiente:

$$Sr(NO_3)_2 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow SrCO_3 + 2NH_4NO_3$$

El carbonato de estroncio precipita inmediatamente formando grandes flóculos que cristalizan lentamente sobre todo por calentamiento y el producto final se configura como pequeños cristales menores de 1 micra con tendencia a formar aglomerados de 10 a 5 micras.

Para facilitar la filtración y posterior secado, la reacción se realiza en caliente y con un mínimo tiempo de residencia en el reactor.

En esta sección se obtiene un carbonato de estroncio con una humedad del 20 % y con el siguiente análisis sobre seco:

$SrCO_3$	.....	97 %
$BaCO_3$	.....	1 %
$CaCO_3$	.....	0.60 %
Na_2CO_3	.....	0.10 %
SO_3	.....	0.01 %
Fe_2O_3	.....	40 ppm
NH_4	.....	5 ppm
NO_3	.....	10 ppm

El tamaño de partícula es el siguiente:

< 25 mμ	100 %
< 10 mμ	50 %

En la quinta etapa se efectúa la recuperación de subproductos, así como la concentración de nitrato amónico y la cristalización del sulfato amónico, realizándose un tratamiento de las disoluciones de sulfato amónico y de nitrato amónico obtenidas para la posterior cristalización del primero y concentración del segundo.

Descripción de los dibujos

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento, se acompaña a la presente memoria descriptiva, como parte integrante de la misma, un juego de planos en el cual con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha

representado lo siguiente:

La figura número 1.- Corresponde a un diagrama de la instalación utilizada para la realización de la etapa de lixiviación contemplada en la invención, relativa a un procedimiento para la obtención de carbonato de estroncio.

La figura número 2.- Muestra un diagrama de la instalación utilizada para la realización de la etapa de carbonatación.

La figura número 3.- Corresponde a una representación esquemática de la instalación utilizada para la realización de la tercera etapa o etapa de purificación contemplada en la invención.

La figura número 4.- Muestra un diagrama de la instalación utilizada en la invención para la realización de la carbonatación final.

Realización preferente de la invención

Siguiendo la figura número 1, puede observarse como el procedimiento para la obtención de carbonato de estroncio presenta una etapa de lixiviación, en la cual el mineral molido a 50 micrómetros, es decir la celestina (1) se trata con ácido clorhídrico diluido en agua para disolver los carbonatos, el hierro y el aluminio presentes.

El ataque se realiza en dos fases en contracorriente, con objeto de disolver el máximo de hierro y aluminio, y obtener unas aguas de vertido sin HCl libre.

Al reactor (2) se alimenta el mineral molido (1), es decir la celestina a través de la tolva de pesada (no representada, ni referenciada), en colaboración con un alveolar (no representado, ni referenciado), y las aguas ácidas procedentes del filtro (5) son recogidas en un depósito, incorporando estas aguas solamente el HCl necesario para neutralizar un 60 % de los carbonatos presentes en el mineral.

Una vez acabado el tiempo de reacción, la salida del reactor se descarga por gravedad en el depósito desde donde se envía al filtro prensa (3) con la colaboración de una bomba, constituyendo las aguas de filtración del filtro prensa (3) referenciadas con (6) que constituyen el vertido de la planta, las cuales se envían directamente desde el filtro prensa (3) a la balsa de la instalación de tratamiento de efluentes líquidos.

La torta de mineral semi-lixiviado de la filtración pasa al reactor (4) a través del transporte de salida de un filtro.

En este reactor (4) se alimenta el ácido clorhídrico (7), en cantidad estequiométrica al mineral alimentado en el reactor (2), y al contenido en carbonatos del mismo.

El reactor se mantiene a 70°C con aportación de vapor durante el tiempo que dura la reacción y en él se acaban de disolver todos los carbonatos y la mayor parte del hierro y el aluminio presentes.

Una vez acabada la reacción, el reactor (4) se descarga mediante una bomba a un depósito donde se envía al filtro prensa (5) mediante una bomba.

En el filtro prensa (5), la torta de mineral lixiviado se lava a fondo con agua para eliminar el exceso de HCl y las sales solubles, y se envía a la sección siguiente a través del transporte de salida de un filtro.

Las aguas de filtrado y lavado se recogen en un depósito y se envían al reactor (2) mediante una bomba.

El mineral lixiviado (8) obtenido en esta etapa tiene a la salida del filtro (5) un contenido en H_2O del 10 % y la siguiente composición sobre seco:

$CaSO_4$	.....	1,62 %
$BaSO_4$	.....	2,05 %
$SrSO_4$	.....	95,73 %
Fe_2O_3	.....	0,08 %
Al_2O_3	.....	0,01 %
SiO_2	.....	0,51 %

En la segunda etapa el mineral lixiviado (8) procedente de la etapa anterior, se trata con una solución de carbonato amónico alimentando CO_2 (12) y NH_3 (13) gas en el segundo reactor (11).

La reacción se hace en dos fases a contracorriente, de forma que en el segundo reactor (11) haya un exceso elevado de ion $CO_3^{=}$ para lograr la máxima conversión.

En un depósito se hace una papilla con el mineral lixiviado (8) que se descarga del filtro (5) y las aguas de lavado del filtro, procedentes de un depósito son enviadas mediante una bomba/ remitiéndose esta papilla mediante una bomba adecuada hasta un depósito desde donde se dosifica de forma continua al reactor (14), realizándose la dosificación mediante la pertinente bomba, estando controlada mediante un medidor másico.

Al reactor (14) se alimenta también de forma continua el líquido de filtrado del depósito procedente de un filtro de placas (15), que contiene el exceso de carbonato amónico que no ha reaccionado en el reactor (11), y en este reactor se borbotean gases evacuados del reactor (11) para aprovechar las pérdidas de CO_2 y NH_3.

El reactor se mantiene a una presión de +1,5 Kg/cm^2 y a una temperatura de 60°C con el pertinente intercambiador situado en la recirculación.

La salida de gases se envía a la torre de absorción para recuperar el posible NH_3 perdido, y en este reactor solamente se logra una conversión de $SrSO_4$ a $SrCO_3$ del orden del 50 %, debido a que en -la solución existe una alta concentración de $(NH_4)_2SO_4$ y baja en $(NH_4)_2CO_3$ con respecto al Sr que se alimenta, enviándose la mezcla de reacción de forma continua mediante la utilización de una bomba al decantador (16).

En el decantador (16) se decanta el mineral parcialmente convertido, y el líquido de rebose del decantador, que es una solución que contiene todo el $(NH_4)_2SO_4$ formado y el exceso de NH_3 y $(NH_4)_2CO_3$ presentes, se remite a la última etapa donde se acondiciona antes de enviarla a la planta de cristalización.

Debe indicarse que el líquido de rebose del decantador configurado como sulfato amónico ha sido referenciado con (17), mientras que el carbonato de estroncio técnico se ha referenciado con (18).

La papilla de mineral decantada, se dosifica de forma continua con la pertinente bomba al reactor (11), controlada por el medidor másico, y en este reactor se alimenta NH_3 y CO_2 (12) y (13) respectivamente, de forma que se mantenga un ligero exceso de NH_3 sobre el estequiométrico, para asegurar que el pH se mantiene por encima de 10 y lograr que la conversión sea alta.

El reactor (11) se mantiene a una temperatura de 60°C enfriando la papilla en la recirculación a su paso por el intercambiador, trabajando el reactor a una presión de +2 kg/cm^2 enviando al reactor (14) la salida de gases desprendidos, en el cual se alcanzan conversiones de $SrSO_4$ a $SrCO_3$ superiores al 90 % debido al exceso de NH_3 y $(NH_4)_2CO_3$ presentes.

La mezcla de reacción se envía de forma continua con la bomba adecuada al depósito, desde donde se envía al filtro prensa (15) con la pertinente bomba.

En el filtro (15) se escurre y lava el sólido formado, y los líquidos de filtración se envían a un depósito, desde donde de forma continua se dosifican al reactor (14) con una bomba.

Las aguas procedentes del lavado se envían al depósito desde donde se dosifican de forma discontinua con una bomba a un depósito de preparación de papilla, y el sólido o carbonato técnico (18) se remite a la etapa siguiente a través del transporte de salida del filtro (15).

El carbonato técnico, es decir el carbonato de estroncio técnico (18), está formado por $SrCO_3$ junto

con los insolubles en ácido que llevaba en el mineral lixiviado (8) y el $SrSO_4$ que no se ha convertido y que tiene la siguiente composición estimada. A saber:

H_2O	.....	10,00 %
$CaCO_3$	.....	1,26 %
$BaCO_3$	.....	1,82 %
$SrCO_3$	.....	80,78 %
$CaSO_4$	.....	0,09 %
$BaSO_4$	.....	0,11 %
$SrSO_4$	.....	5,29 %
SiO_2	.....	0,65 %

Que corresponde a una riqueza sobre seco de 91,78 % en $SrCO_3$ + $BaCO_2$.

En la etapa de purificación del carbonato de estroncio técnico (18) obtenido en la etapa anterior, éste contiene como impurezas los insolubles en ácido que restan en la etapa primera y los sulfatos que no se han convertido en la etapa segunda.

En la tercera etapa se eliminan estas impurezas disolviendo el carbonato técnico (18) en ácido nítrico (20) y filtrando la disolución obtenida para eliminar los insolubles, de acuerdo con la reacción general:

$$MeCO_3 + \text{insoluble} + 2HNO_3 = Me(NO_3)\ 2 + CO_2 + H_2O + \text{insoluble}$$

En un depósito se prepara de forma discontinua una papilla con el carbonato técnico (18) obtenido en la etapa anterior, y el agua necesaria para tener una papilla con unos 700 gr./l de sólidos.,

El agua procede de un depósito, en el cual se almacenan el filtrado realizado por dos filtros.

Esta papilla se envía a un depósito mediante la actuación de una bomba, y de él se dosifica de forma continua a los reactores (21) y (21') con la pertinente bomba.

La cantidad de papilla alimentada es controlada con un medidor de caudal, determinando el ritmo de producción de la planta, y en este reactor se dosifica ácido nítrico (20) hasta obtener un pH que oscile entre 2 - 2,5, asegurando la total disolución de los carbonatos.

El reactor se mantiene continuamente en recirculación mediante la colaboración de las pertinentes bombas y rebosa a un depósito, desde el cual se dosifica de forma continua la disolución de nitratos con la colaboración de una bomba al decantador, con objeto de separar por rebose la fase líquida y espesar la fase sólida para facilitar su filtración.

Con el fin de eliminar el Fe disuelto, si lo hubiera, circunstancialmente se dosifica de forma continua la disolución de nitratos desde un depósito al reactor correspondiente, En el que se alimenta la disolución de NH_3 para mantener un pH de 7-8 y precipitar el Fe que junto con los insolubles quedaría separado en el decantador.

La fase decantada se envía de forma continua a un depósito mediante una bomba, donde se almacena y calienta a 70°C antes de enviarla mediante la utilización de una bomba al filtro (23).

El líquido filtrado junto con el líquido decantado procedente del rebose del decantador se envía al depósito de nitrato de estroncio, desde donde se dosifica de forma continua con una bomba, debiendo indicarse que la cantidad de nitrato de estroncio que se aporta al reactor se controla con un medidor másico y una válvula.

En la salida del depósito se incorpora un filtro para que evitar el paso de partículas sólidas en la disolución de nitrato, y la torta del filtro (23) se envía con un transportador al reactor donde se repulpa con 2/3 del agua empleada en el lavado del filtro que se almacena en el depósito, y transcurrido el tiempo de repulpado se envía la papilla al pertinente filtro con la ayuda de una bomba, siendo este líquido filtrado y remitido por gravedad al depósito pertinente de la etapa ulterior.

Como puede observarse en la figura número 3, la invención emplea un decantador referenciado con (22).

El residuo sólido ha sido referenciado con (24) y el nitrato de estroncio con (25).

El lavado del filtro se realiza con condensados de nitrato y cae por gravedad a un depósito, mientras que la torta de inertes (24), se envía al contenedor de vertidos a través de un transportador.

La solución obtenida en esta tercera etapa presenta la siguiente composición:

H_2O	.....	55,96 %
$Sr(NO_3)_2$	.....	36,43 %
$Ba(NO_3)_2$	.....	0,76 %
$Ca(NO_3)_2$	.....	0,65%
NH_4NO_3	.....	6,20%

En la cuarta etapa se precipita carbonato de estroncio a partir de la solución de nitrato de estroncio (25), obtenida en la etapa anterior, efectuándose la precipitación mezclando cantidades estequiométricas de la solución de nitrato de estroncio, CO_2 gas y NH_3 gas, de acuerdo con la siguiente reacción:

$$Sr\ (NO_3)_2 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O = SrCO_3 + 2NH_4NO_3$$

El carbonato de estroncio precipita inmediatamente formando grandes flóculos que cristalizan lentamente sobre todo por calentamiento, y el producto final (40) son pequeños cristales inferiores a 1 micra con tendencia a formar aglomerados de 5 a 10 micras.

Su filtración es dificultosa y se hace difícil de lavar debido a que dentro de los aglomerados queda atrapada una solución con NH_4NO_3.

De las pruebas efectuadas se llega a la conclusión de que el diseño más adecuado para facilitar la filtración y lavado es hacer la precipitación en caliente con el mínimo tiempo de residencia, filtrar rápidamente, y el barro filtrado repulparlo con agua caliente y un agitador de alta velocidad para romper los aglomerados y facilitar el lavado del producto.

De esta forma se consigue rebajar apreciablemente el contenido en NH_4NO_3 del cristal.

En el caso de que se exija un carbonato de estroncio (40) exento de nitratos, se puede conseguir su eliminación calcinando el producto a 700°C durante cinto minutos al final de la etapa de secado.

Al reactor (31) se alimentan cantidades estequiométricas de solución de nitrato de estroncio desde la etapa anterior, NH_3 gas y CO_2 gas, enviándose la mezcla de reacción de forma continua a un depósito por rebose del reactor.

Una bomba mantiene en recirculación el reactor a través del intercambiador de calor.

Desde e 1 depósito se alimenta de forma discontinua la mezcla de reacción al filtro prensa (32) hasta llenarlo, para posteriormente escurrir y desplazar la solución de nitrato amónico que impregna la torta con agua procedente de un depósito.

El líquido obtenido en la filtración constituye la disolución de nitrato amónico (34') que cae por gravedad a un depósito y se envía con la colaboración de una bomba para su tratamiento antes de pasar a la planta de concentración.

El sólido se descarga en el reactor (33), donde se repulpa con líquido procedente de un depósito que contiene agua de lavado + filtrado del filtro prensa (30), y la mezcla se calienta y agita enérgicamente con un agitador de efecto cizalla.

El producto repulpado se envía al filtro prensa (30) junto con una parte del procedente del filtrado, recogiéndose en un depósito desde donde se dosifica al reactor de repulpado (33) y al filtro (32) con la colaboración de una bomba, enviándose el resto del agua de filtrado a un depósito para ser utilizada posteriormente.

El sólido obtenido en el filtro (30) se dosifica con el transportador hasta el secadero (34) donde se efectúa el secado del carbonato de estroncio húmedo para obtenerlo seco, y configurar el carbonato de estroncio (40) a la salida del secadero (34).

Lógicamente el secadero está implementado con aire (35).

Al final se obtiene un carbonato de estroncio con el siguiente análisis:

H_2O	.....	0,20 %
$SrCO_3$	.....	98 %
$BaCO_3$	.....	1 %
$CaCO_3$	.....	0,60 %
Na_2CO_3	.....	0,10 %
SO_3	.....	0,01 %
Fe_2O_3	.....	40 ppm
NH_4	.....	5 ppm
NO_3	.....	10 ppm

El tamaño de partícula es el siguiente:

< 25 mμ	100 %
< 10 mμ	50 %

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de carbonato de estroncio, **caracterizado** por estar constituido a partir de las siguientes etapas:

- Lixiviación del mineral con HCl para eliminar carbonatos, Fe y Al.

- Primera carbonatación con NH_3 y CO_2, para transformar los sulfatos en carbonatos, obteniendo el carbonato de estroncio técnico.

- Purificación por disolución en ácido nítrico del carbonato de estroncio técnico, obtenido en la operación o etapa anterior, para eliminar sílice y otras impurezas.

- Tratamiento de la disolución de nitrato de estroncio, obtenido en la operación anterior, con CO_2 + NH_3 para precipitar carbonato de estroncio puro.

- Recuperación y revalorización de las soluciones de sulfato amónico y de nitrato amónico obtenidas.

2. Procedimiento para la obtención de carbonato de estroncio, según la primera reivindicación, **caracterizado** porque en la etapa de lixiviación del mineral, el mineral molido a < 50 micrómetros, se trata con ácido clorhídrico diluido para disolver los carbonatos, el hierro y el aluminio presentes, realizándose el ataque en dos fases en contracorriente, disolviendo el máximo de hierro y aluminio, obteniéndose unas aguas de vertido sin HCl libre, es decir con pH 7, siendo la reacción:

$$SrCO_3/BaCO_3/CaCO_3 + 2{\cdot}HCl \rightarrow SrCl_2/BaCl_2/CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

3. Procedimiento para la obtención de carbonato de estroncio, según la primera y segunda reivindicación, **caracterizado** porque el mineral lixiviado presenta a la salida de un filtro un contenido en H_2O del 10 % y la composición sobre seco:

$SrSO_4$	.....	96 %
$BaSO_4$	.....	2 %
$CaSO_4$	.....	1,5 %
Fe_2O_3	.....	0,08 %
Al_2O_3	.....	0,01 %
SiO_2	.....	0,41 %

4. Procedimiento para la obtención de carbonato de estroncio, según la primera reivindicación, **caracterizado** porque el mineral lixiviado se trata con una disolución concentrada y caliente de carbonato amónico para transformar los sulfatos presentes en los carbonatos, según la siguiente reacción:

$$SrSO_4/BaSO_4/CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 \leftrightarrow SrCO_3/BaCO_3/CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

5. Procedimiento para la obtención de carbonato de estroncio, según la primera y cuarta reivindicación, **caracterizado** porque la reacción tiene lugar en dos etapas sucesivas, introduciendo en un segundo reactor el NH_3 y el CO_2, consiguiéndose la solución de carbonato amónico directamente del propio reactor.

6. Procedimiento para la obtención de carbonato de estroncio, según la primera y quinta reivindicación, **caracterizado** porque el sólido obtenido se configura como carbonato de estroncio técnico, estando formado por $SrCO_3$ junto con los insolubles en ácido incorporados en el mineral lixiviado y el $SrSO_4$, presentando una composición estimada:

$SrCO_3$	.....	80,78 %
$BaCO_3$	.....	1,82 %
$CaCO_3$	.....	1,26 %
$SrSO_4$	.....	5,29 %
$BaSO_4$	.....	0,11 %
$CaSO_4$	.....	0,09 %
SiO_2	.....	0,65 %
H_2O	.....	10 %

Correspondiendo a una riqueza sobre seco de 91,78 % en $SrCO_3$ + $BaCO_3$.

7. Procedimiento para la obtención de carbonato de estroncio, según la primera reivindicación, **caracterizado** porque en la etapa de purificación del carbonato técnico obtenido, contiene como impurezas los insolubles en ácido que quedan en el área de lixiviación y los sulfatos que no se han convertido en la primera carbonatación, eliminándose estas impurezas disolviendo el carbonato técnico del ácido nítrico y filtrando la disolución obtenida para eliminar los insolubles, de acuerdo con la reacción general siguiente:

$$MeCO_3 + \text{Insolubles} + 2HNO_3 \rightarrow Me(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O + \text{Insolubles}$$

Pudiendo producirse una contaminación por hierro, incorporado con el ácido nítrico o por corrosión en la planta, pasando el hierro a la disolución de nitrato de estroncio formada contaminando el producto final.

8. Procedimiento para la obtención de carbonato de estroncio, según la séptima reivindicación, **caracterizado** por la separación de la materia insoluble y del hierro disuelto, para lo que se efectúa una segunda purificación en ácido nítrico del carbonato de estroncio técnico, tratando la disolución obtenida de forma parcial con NH_3 para llegar a un pH = 7, precipitando el Fe como hidróxido férrico y filtrando, obteniéndose la siguiente composición:

H_2O	.....	55,96 %
$Sr(NO_3)_2$	.....	36,43 %
$Ba(NO_3)_2$	.....	0,76 %
$Ca(NO_3)_2$	.....	0,65 %
NH_4NO_3	.....	6,20 %

Conteniendo solamente trazas de hierro y de otros metales, y obteniéndose como subproducto un sólido compuesto por sílice, sulfatos de bario y estroncio y geles de hierro insolubles en agua, con un pH neutro que se remite a un vertedero de inertes.

9. Procedimiento para la obtención de carbonato de estroncio, según la primera reivindicación, **caracterizado** porque en la cuarta etapa se precipita el carbonato de estroncio puro a partir de la solución de nitrato de estroncio, mezclando cantidades estequiométricas de la solución de nitrato de estroncio con CO_2 + NH_3 gases, de acuerdo con la reacción siguiente:

$$Sr(NO_3)_2 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow SrCO_3 + 2NH_4NO_3$$

Precipitando el carbonato de estroncio y formando grandes flóculos que cristalizan lentamente por calentamiento y el producto final se configura como pequeños cristales menores a 1 micra con tendencia a formar aglomerados de 10 a 5 micras.

10. Procedimiento para la obtención de carbonato de estroncio, según la novena reivindicación, **caracterizado** porque para facilitar la filtración y posterior secado, la reacción se realiza en caliente y con un mínimo tiempo de residencia en el reactor, obteniéndose un carbonato de estroncio con el siguiente análisis:

$SrCO_3$	.....	97 %
$BaCO_3$	.....	1 %
$CaCO_3$	.....	% 0.60 %
Na_2CO_3	.....	0.10 %
SO_3	.....	0.01 %
Fe_2O_3	.....	40 ppm
NH_4	.....	5 ppm
NO_3	.....	10 ppm
H_2O	.....	0.20 %

Siendo el tamaño de partícula el siguiente:

< 25 mμ	100 %
< 10 mμ	50 %

11. Procedimiento para la obtención de carbonato de estroncio, según la primera reivindicación, **caracterizado** porque en la quinta etapa se efectúa la recuperación de subproductos, así como la concentración de nitrato amónico y la cristalización del sulfato amónico, realizándose un tratamiento de las disoluciones de sulfato amónico y de nitrato amónico obtenidas para la posterior cristalización del primero y concentración del segundo.

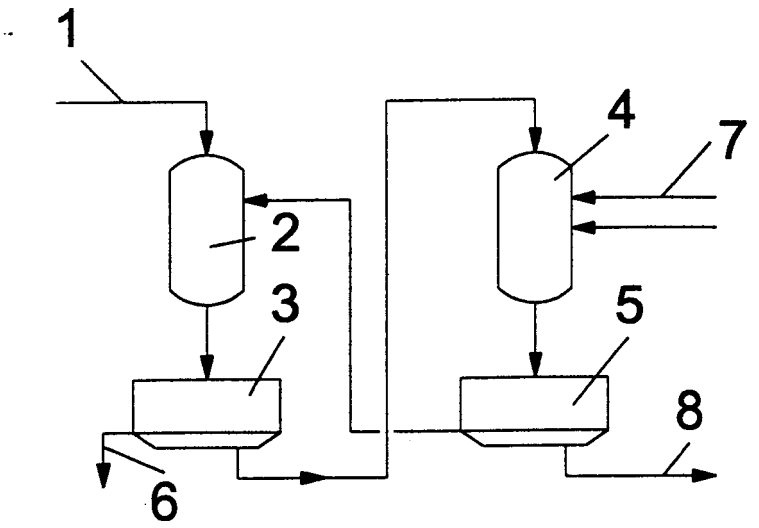

FIG.1

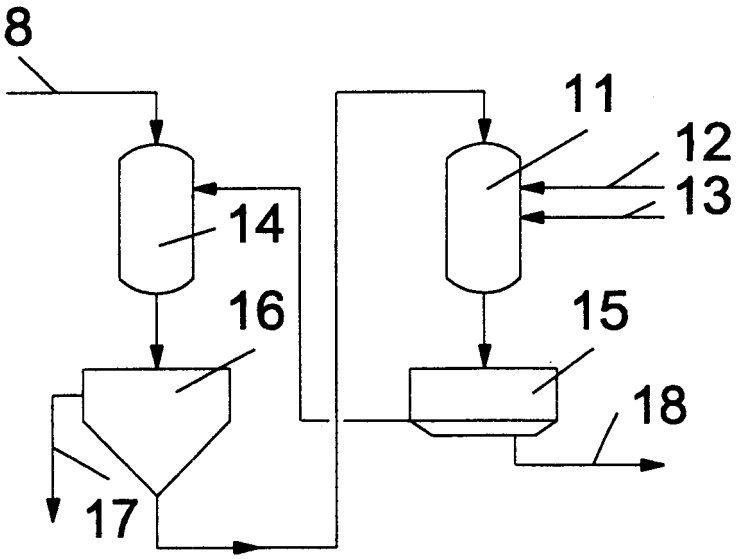

FIG.2

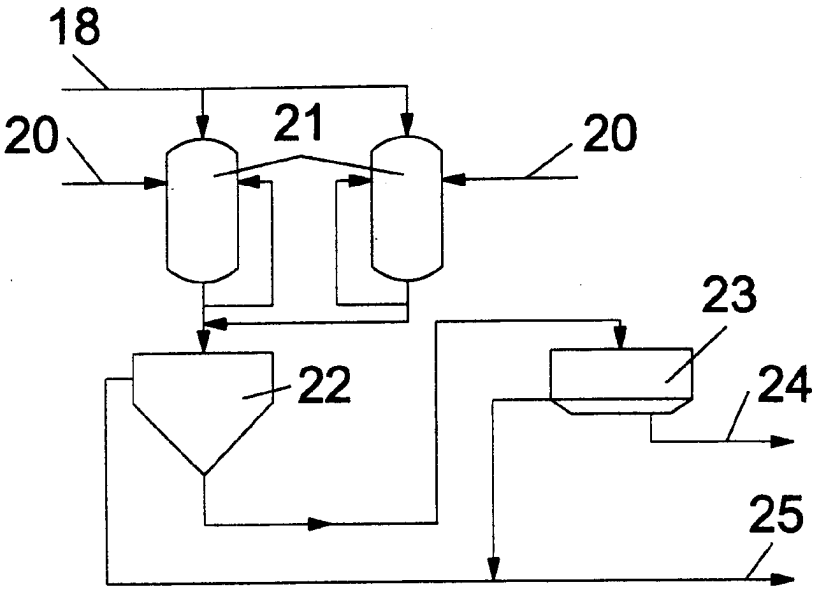

FIG.3

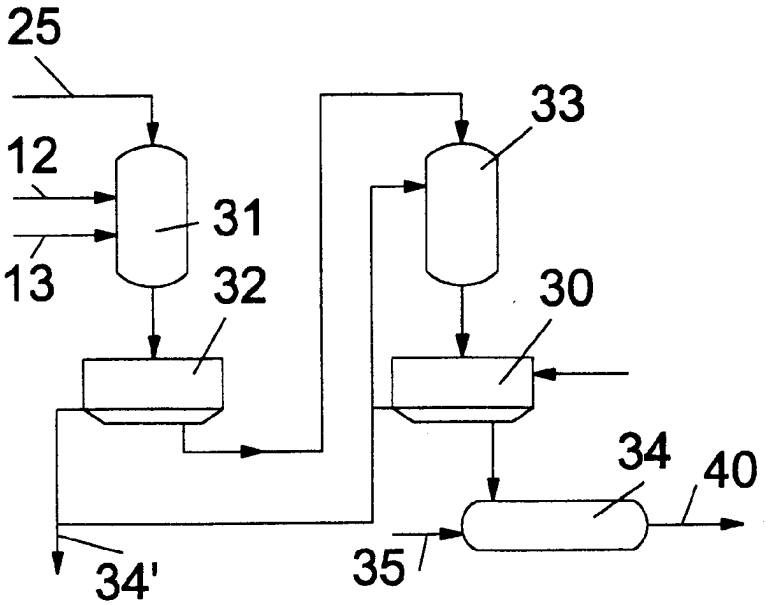

FIG.4

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) ES 2 182 638

(21) N.° solicitud: 200001774

(22) Fecha de presentación de la solicitud: **17.07.2000**

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl.**[7]**:** C01F 11/18

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2121695 A (DOMYTEC, S.L.) 01.12.1998, todo el documento.	1,2,4,5,7, 9,11
A		3,6,10
X	ES 2033175 A (PROINSUR PROMOCIONES INDUSTRIALES DEL SUR, S.A.) 01.03.1993, todo el documento.	1,2,4,5,7, 9,11
A		3,6,10
X	ES 2006338 A (PHILOPATENT, S.A.) 16.04.1989, todo el documento.	1,2,4,5,7, 9,11
A		6,10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

[×] para todas las reivindicaciones

[ ] para las reivindicaciones n°:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
30.01.2003	Mª J. de Concepción Sánchez	1/1