

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 161**

51 Int. Cl.:

C01D 7/24 (2006.01)

C01D 7/12 (2006.01)

C01D 1/42 (2006.01)

C01D 1/22 (2006.01)

C22B 26/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2014 E 14192794 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 2878579**

54 Título: **Procedimiento para tratar una purga de carbonato sódico**

30 Prioridad:

12.11.2013 EP 13192428

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

18.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

VANDENDOREN, ALAIN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 625 161 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para tratar una purga de carbonato sódico

Campo de la invención

5 La invención se refiere más particularmente a un método para tratar y purificar una corriente de purga procedente de un cristalizador de carbonato sódico o de un cristalizador de compuestos de bicarbonato sódico, dirigiéndose este método al problema de la retirada de impurezas, mientras se estrecha el flujo de purga. La invención permite reducir la pérdida de alcalinidad sódica, reducir la pérdida de agua y mejora los tratamientos de la purga aguas arriba y aguas abajo.

10 La invención se refiere además a un procedimiento para producir una sal de carbonato sódico o una sal de bicarbonato sódico usando este método mejorado.

Antecedentes de la invención

15 El carbonato sódico (Na_2CO_3), o ceniza de sosa, es uno de los productos alcalinos de mayor volumen en todo el mundo con una producción total en 2011 de 53 millones de toneladas. El carbonato sódico encuentra un uso principal en las industrias del vidrio, los productos químicos y los detergentes, y también en la industria de producción de bicarbonato sódico. Los principales procedimientos para la producción de carbonato sódico son el procedimiento sintético de amoníaco de Solvay, el procedimiento del cloruro amónico y procedimientos basados en menas de carbonato o bicarbonato sódico.

20 Las principales menas de carbonato o bicarbonato sódico explotadas son principalmente mena de trona ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mena de nacolita (NaHCO_3) o mena de natrón (decahidrato de carbonato sódico: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). La mayoría de esos depósitos meneros también pueden comprender algo de wegsheiderita ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$).

25 La mena de trona es un mineral que contiene hasta 99% de sesquicarbonato sódico ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La ceniza de sosa basada en trona se obtiene de depósitos meneros de trona de Green River (Wyoming), Turquía, China y Kenia bien mediante minería mecánica subterránea, o bien mediante minería de soluciones o bien mediante procesamientos de aguas lacustres. El carbonato sódico basado en trona procedente de Wyoming comprendía aproximadamente 90% de la producción de ceniza de sosa total de los EE. UU.

Un análisis típico de la mena de trona de Green River es como sigue :

35

Tabla 1

Constituyente	Porcentaje en peso
Na_2CO_3	43,4
NaHCO_3	34,4
H_2O (cristalina y humedad libre)	15,4
NaCl	0,01
Na_2SO_4	0,01
Fe_2O_3	0,14
Materiales insolubles	6,3
Materias orgánicas	0,3

La mena de nacolita es un mineral que contiene hasta 99% de bicarbonato sódico (NaHCO_3). La ceniza de sosa basada en nacolita se a producidos a partir de depósitos meneros de nacolita de Piceance Creek (Colorado).

40 Los depósitos de carbonato o bicarbonato sódico incluyen lechos de las correspondientes menas de carbonato o bicarbonato sódico listadas anteriormente, e incluyen además halita (NaCl) y/o tenardita (Na_2SO_4) y/o glauberita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$) incluidas dentro de lechos de menas de carbonato o bicarbonato sódico o incluidas en capas intercaladas. La calidad de la mena y de su contenido en impurezas varía, dependiendo de su posición particular en el estrato y según su posición geográfica. Junto con cloruro sódico y/o sulfato sódico, los depósitos contienen otras impurezas solubles tales como cloruro potásico, sulfato potásico, borato de metal alcalino y fosfatos de metales alcalinos, y minerales ligeramente solubles tales como: silicatos, aluminatos, titanatos, vanadatos, compuestos metálicos y sales de metales alcalinos y metales alcalinotérreos.

45

Las menas de carbonato o bicarbonato sódico comprenden además impurezas orgánicas. Estas impurezas proceden de sedimentos orgánicos que fueron capturados durante la formación de los depósitos y que frecuentemente han formado esquistos bituminosos durante el envejecimiento geológico. Esas impurezas orgánicas puede estar presentes en la mena de carbonato o bicarbonato sódico y/o también pueden estar presentes en lechos intercalados de los depósitos meneros.

Otras impurezas minerales "insolubles" o muy ligeramente hidrosolubles encontradas en depósitos meneros de carbonato o bicarbonato sódico o en los lechos esquistosos son generalmente mezclas de diferentes minerales; los más frecuentes de los cuales son calcita, dolomita, pirsonita, zeolita, feldespatos, minerales arcillosos, silicatos de hierro/aluminio y sulfato cálcico.

Dos técnicas principales muy conocidas en la especialidad se usan para recuperar menas de carbonato o bicarbonato sódico de depósitos meneros. La primera técnica es la minería mecánica, también llamada minería convencional, tal como un trabajo de panelado de cámaras y pilares o un trabajo de tajos largos. La segunda técnica es una recuperación de minería de soluciones en la que la mena, tal como trona o nacolita, está disuelta con agua y se recupera como una solución.

Entre los varios modos en los que se puede recuperar carbonato sódico de menas de carbonato o bicarbonato sódico que contiene otras sales e impurezas, el más normalmente puesto en práctica es el llamado "procedimiento del monohidrato". En ese procedimiento, una mena explotada, tal como una mena de trona, se tritura, a continuación se calcina en carbonato sódico bruto, a continuación se lixivia con agua, la solución acuosa resultante se purifica y se alimenta a un cristalizador en el que se cristalizan cristales de monohidrato de carbonato sódico puro. Los cristales de monohidrato se separan de las aguas madres y a continuación se secan en carbonato sódico anhidro. La mayoría de las aguas madres se reciclan al cristalizador. Sin embargo, las impurezas solubles contenidas en la mena tienden a acumularse en las aguas madres en el cristalizador. Para evitar la acumulación de impurezas solubles, las aguas madres se deben de purgar. El líquido de purga, que representa importantes cantidades para plantas industriales de monohidrato, se envía comúnmente a una balsa evaporativa, también llamada balsa de ganga. Por consiguiente, la cantidad significativa de álcali que está contenida en el líquido de purga se pierde. Por otra parte, el almacenamiento de grandes cantidades de líquidos de purga en balsas evaporativas aumenta los problemas medioambientales, debido a la escasa disponibilidad de nuevas zonas de almacenamiento, y también induce una pérdida de agua que es perjudicial en regiones áridas.

Variantes para producir carbonato sódico a partir de una solución generada con menas de carbonato o bicarbonato sódico, en particular procedentes de minería de soluciones, son :

- descomponer térmicamente (con vapor de agua) o calcinar químicamente (con sosa cáustica) el bicarbonato sódico disuelto de la solución para transformarlo en carbonato sódico disuelto, y a continuación evaporar el agua a fin de cristalizar monohidrato de carbonato sódico puro,
- o cristalizar sesquicarbonato sódico (sesqui) refinado después de ajustar la relación molar de bicarbonato sódico a carbonato sódico de la solución, evaporar parte del agua y a continuación calcinas el sesqui refinado en ceniza de sosa,
- o cristalizar bicarbonato sódico refinado después de ajustar la relación molar de bicarbonato sódico a carbonato sódico de la solución usando dióxido de carbono y a continuación calcinar el bicarbonato sódico refinado en ceniza de sosa.

En esas variantes, las impurezas solubles contenidas en la mena de carbonato o bicarbonato sódico tienden a acumularse también en los cristalizadores de monohidrato o sesqui o bicarbonato sódico. Para evitar la acumulación de impurezas, las aguas madres también se deben purgar, aumentando los problemas medioambientales en balsas evaporativas como el procedimiento del monohidrato.

El bicarbonato sódico (NaHCO_3), junto con el carbonato sódico, es otro importante producto alcalino con una amplia gama de aplicaciones incluyendo las industrias de alimentos humanos, piensos, tratamiento de gases de combustión y química. La producción de bicarbonato sódico se realiza actualmente casi enteramente mediante la carbonación de soluciones sólidas o acuosas de carbonato sódico con CO_2 gaseoso bien producidas in situ en plantas de ceniza de sosa o bien adquiridas independientemente.

Se han propuestos varias técnicas alternativas para reducir el volumen de purga procedente de plantas de ceniza de sosa.

El documento US3184287 divulga un método para producir ceniza de sosa a partir de trona, que evita la formación de una barrera de disolución insoluble sobre la cara del depósito subterráneo de trona sometido a minería de soluciones in situ, en el que una porción de la corriente de líquido procedente de un cristalizador de monohidrato de

carbonato sódico se mezcla con cal apagada en un caustificador para producir un hidróxido sódico acuoso que comprende de 3 a 10% de NaOH que se recicla de nuevo a la disolución in situ de depósito de trona para producir una solución de carbonato sódico.

5 El documento US2003/0143149 divulga un procedimiento para recuperar productos químicos basados en sodio de corrientes de carbonato sódico tales como corrientes de reciclado, de purga y residual procedentes de
 10 cristalizadores de carbonato sódico, agua de mina, agua de balsas evaporativa y depósitos de decahidrato de carbonato sódico. La concentración de bicarbonato sódico procedente de esas corrientes se reduce en carbonato sódico al descarbonizar tales corrientes con cal viva (CaO) o hidróxido sódico (NaOH) y la corriente resultante se
 15 alimenta principalmente de nuevo a un cristizador de monohidrato de carbonato sódico, y el resto de la corriente descarbonizada resultante se alimenta a un cristizador de decahidrato de carbonato sódico, desde el cual decahidrato purificado se recupera y se recicla al cristizador de monohidrato y una purga concentrada en impureza tal como sulfato sódico se elimina. Aunque el factor de reducción de purga de este procedimiento es limitado, debido a que cuando se alcanza una alta concentración de impurezas, el carbonato sódico y el sulfato sódico forman sales mixtas decahidratadas. Y si se reciclan de nuevo grandes cantidades de sulfato sódico al cristizador de monohidrato de carbonato, generan cristales de burkeita ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$) que son perjudiciales para la calidad del monohidrato de carbonato sódico.

20 El documento US2004/0057892 divulga un procedimiento para la producción de carbonato y bicarbonato sódico, según el cual un líquido de purga procedente de un cristizador de monohidrato de carbonato sódico se introduce en un cristizador de decahidrato de carbonato sódico y los cristales de decahidrato purificado se convierten en bicarbonato sódico. Se ha observado que este procedimiento no es eficaz cuando el líquido de purga, dependiendo de la fuente de trona, contiene altos niveles de impurezas. Un alto nivel de cloruro sódico en el líquido de purga evita la cristalización uniforme de decahidrato de carbonato sódico, desplazando los dominios de concentración de heptahidrato de carbonato sódico y sesqui sódico.

El documento US7507388 divulga un procedimiento para la producción de carbonato y bicarbonato sódico, a partir de una solución prepurificada que comprende bicarbonato que en primer lugar se descarboniza parcialmente y a continuación se usa tanto en un conducto para bicarbonato sódico como en un conducto para monohidrato de
 30 carbonato sódico. La corriente del cristizador de monohidrato de carbonato sódico bien se envía a un conducto para decahidrato de carbonato sódico y sesquicarbonato sódico mixtos en el que el filtrado resultante se descarta como la purga final del procedimiento o bien se envía después de la dilución a un conducto para ceniza de sosa ligera que comprende una etapa intermedia de carbonación de bicarbonato sódico, el bicarbonato se separa del filtrado y este filtrado también se elimina como una purga final. Las cantidades totales mostradas de purgas generadas (en las corrientes 322 y 422) es 1,28 t de purgas por tonelada de ceniza de sosa densa y corresponde a de 6 a 15 porcentajes en peso de carbonato sódico purgado por tonelada de la ceniza de sosa densa producida, lo que representa una pérdida considerable de carbonato sódico.

40 El documento US2009/0291038 (Solvay) divulga un procedimiento para la producción conjunta de cristales de carbonato sódico y bicarbonato sódico, según el cual un polvo sólido derivado de sesquicarbonato sódico tal como trona calcinada se disuelve en agua, la solución acuosa resultante se introduce en un cristizador, en el que se producen cristales de carbonato sódico y aguas madres, parte de las aguas madres se recogen del cristizador (purga del cristizador de carbonato sódico) y se carboniza (carbonata) para producir cristales de bicarbonato sódico valiosos y unas segundas aguas madres, las segundas aguas madres opcionalmente se descarbonizan (desbicarbonatan) y a continuación se envían a una balsa de almacenamiento o una balsa de galga.

Sin embargo, todavía existe una necesidad en la industria del carbonato y el bicarbonato sódico, que sea capaz de reducir impurezas acumuladas y reduzca adicionalmente el volumen de purga y la pérdida de álcali de un modo simple, sin dificultar las condiciones de trabajo de los procedimientos relacionados.

50 Sumario de la invención

En los procedimientos de ceniza de sosa natural, un alto contenido de NaCl y/o un alto contenido de Na_2SO_4 , en la sección de cristalización requieren cantidades sustanciales de purga que representan pérdidas en el producto (carbonato o bicarbonato) así como problemas de espacio de almacenamiento. En el pasado fue difícil eliminar los cloruros o sulfatos ya que son especies solubles presentes en las soluciones que se manejaban.

55 Por otra parte, cuando un experto en la especialidad quería reducir los volúmenes de purga de impurezas, muy a menudo las concentraciones de impurezas solubles se elevan hasta niveles superiores en los circuitos de procesamiento, induciendo a un producto fabricado, tal como ceniza de sosa o sus derivados, menos puro.

60 En la presente invención, la corriente de purga procedentes del procedimiento se caustifica con cal (CaO) o cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) para formar una solución diluida de sosa cáustica, por ejemplo solución de 10% de NaOH, que todavía puede contener 4,5% de Na_2CO_3 y el NaCl y Na_2SO_4 . Esta solución cáustica se evapora posteriormente hasta aproximadamente 30% (hasta 50%) de NaOH, en cuyo caso, debido al efecto del aumento de la concentración

de iones sodio común, aproximadamente 90% del Na_2CO_3 restante, aproximadamente 80% de NaCl y la mayoría del Na_2SO_4 precipita como sólidos y se puede retirar fácilmente de la solución de hidróxido sódico, reduciendo a continuación el volumen de purga en cloruros y sulfatos. Esto elimina aproximadamente 80% (hasta 90% a una concentración de NaOH de 50%) del NaCl y parte del Na_2SO_4 como un sólido con una cantidad sustancialmente reducida de Na_2CO_3 (pérdida) hasta un factor de aproximadamente 2 a 10 en comparación con la especialidad anterior conocida. Además de la cantidad reducida de pérdidas de carbonato sódico, la acumulación de varias impurezas nocivas cuya concentración se incrementaría inevitablemente cuando se redujeran los volúmenes de purga acuosa en procedimientos conocidos en la especialidad, en el presente procedimiento se reduce e incluso se mejora por sinergia de la caustificación, la concentración de la solución de NaOH, y la separación del sólido cristalizado formado durante la concentración de la solución de NaOH. Por lo tanto, este procedimiento limita el aumento de la concentración de impurezas en el carbonato o bicarbonato sódico fabricado. La solución de NaOH se puede reciclar en el procedimiento (en particular, en el caso de un procedimiento basado en minería de soluciones) para calcinar químicamente el NaHCO_3 en carbonato sódico, o también puede ser vendida (en este caso concentrando hasta 50% de NaOH como una clase comercial) con un contenido disminuido de impurezas que comprenden al menos uno de los siguientes elementos químicos: As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cl, Co, Cu, F, K, Li, Mg, Mo, P, Pb, S, Se, Si, Sn, Sr, Te, Tl, Ti, V, W.

Según esto, la invención se refiere a un método para tratar una corriente de purga derivada de un cristizador de carbonato sódico anhidro, o un cristizador de monohidrato de carbonato sódico, o un cristizador de decahidrato de carbonato sódico, o un cristizador de sesquicarbonato sódico, o un cristizador de wegsheiderita, o un cristizador de bicarbonato sódico, comprendiendo dicha corriente de purga carbonato sódico y/o bicarbonato sódico en una cantidad de al menos 7% de la alcalinidad total expresada como peso equivalente de Na_2CO_3 , y al menos 1% en peso de una sal sódica seleccionada entre cloruro sódico, sulfato sódico y mezclas de los mismos,

comprendiendo el método :

- caustificar al menos 50, preferiblemente al menos 70; más preferiblemente al menos 85, y aún más preferiblemente al menos 90% en moles del sodio procedente del carbonato sódico y/o el bicarbonato sódico,
- en una solución acuosa de hidróxido sódico y
- en un fango de carbonato cálcico
- mediante la reacción de la corriente de purga con cal, en presencia de agua;
- separar el fango de carbonato cálcico de la solución acuosa de hidróxido sódico;
- concentrar la solución acuosa de hidróxido sódico al retirar parte del agua a fin de obtener:
 - una solución acuosa concentrada de hidróxido sódico que comprende al menos 25% de NaOH, preferiblemente al menos 30% de NaOH, más preferiblemente al menos 35% de NaOH, aún más preferiblemente al menos 40% de NaOH y lo más preferiblemente al menos 50% de NaOH y
 - un sólido cristalizado que comprende carbonato sódico y que comprende cloruro y/o sulfato sódico,
 - en donde la relación en peso de carbonato sódico a la suma de cloruro sódico y/o sulfato sódico en el sólido cristalizado es como mucho 2, preferiblemente como mucho 1,5, más preferiblemente como mucho 1, aún más preferiblemente como mucho 0,6 y lo más preferiblemente como mucho 0,4,
- separar el sólido cristalizado que comprende carbonato sódico y cloruro y/o sulfato sódico de la solución acuosa concentrada de hidróxido sódico, dicho sólido cristalizado para ser eliminado o para ser revalorizado adicionalmente,
- preferiblemente reciclar al menos una parte de la solución acuosa concentrada de hidróxido sódico al cristizador de carbonato sódico anhidro, o al cristizador de monohidrato de carbonato sódico, o al cristizador de decahidrato de carbonato sódico, o al cristizador de sesquicarbonato sódico, o al cristizador de bicarbonato, o a procedimientos aguas arriba del cristizador de carbonato sódico anhidro, o del cristizador de monohidrato de carbonato sódico, o del cristizador de decahidrato de carbonato sódico, o del cristizador de sesquicarbonato sódico, o del cristizador de bicarbonato.

Una primera ventaja de la presente invención es que reduce considerablemente la cantidad de pérdida de álcali que se va a almacenar en balsas evaporativas (o de ganga).

5 Una segunda ventaja de la presente invención es que es eficaz en la reducción de la pérdida de carbonato sódico en tratamientos de purga de ambas impurezas sódicas principales de menas de carbonato sódico o menas de bicarbonato sódico que son el sulfato sódico y/o el cloruro sódico.

10 Una tercera ventaja de la presente invención es que también es eficaz para reducir un amplio espectro de impurezas solubles tales como al menos una de las siguientes impurezas: cloruros, fluoruros, silicatos, sulfatos, fosfatos, vanadatos, titanatos y también potasio, en la purga o de las aguas madres en al menos uno de: un cristalizador de carbonato sódico anhidro, o un cristalizador de monohidrato de carbonato sódico, o un cristalizador de decahidrato de carbonato sódico, o un cristalizador de sesquicarbonato sódico, o un cristalizador de wegsheiderita, o un cristalizador de bicarbonato sódico.

15 Una cuarta ventaja de la presente invención relacionada con la segunda y la tercera ventaja es que permite explotar uno o varios depósitos meneros de carbonato sódico tales como un depósito de trona o depósitos meneros de bicarbonato sódico tales como nacolita con diferentes niveles de impurezas solubles mientras que es capaz de tratar niveles variables de las purgas de una planta de ceniza de sosa o bicarbonato sódico con el mismo procedimiento descrito en la presente invención.

20 Una quinta ventaja de la presente invención es que permite minimizar el flujo de purga preparando el procedimiento bien para cocer en seco la purga o bien para balsas evaporativas muy pequeñas o bien para reinyectar la purga en cavidades explotadas.

25 Una sexta ventaja de la presente invención es que permite reducir el consumo de agua para la producción de ceniza de sosa y/o la producción de bicarbonato sódico al recuperarlo como condensados procedentes de evaporadores bien para el reciclado del mismo a una percolación de mena de carbonato o bicarbonato calcinado o bien a una minería de soluciones de menas de carbonato o bicarbonato, en particular a una percolación de trona calcinada o a una minería de solución de trona.

30 Una séptima ventaja de la presente invención es que permite mejorar el funcionamiento de un cristalizador de decahidrato de carbonato sódico que trata en una primera etapa la purga de un cristalizador de monohidrato sódico ya que los niveles altos de cloruro sódico o sulfato sódico es perjudicial para la buena cristalización del decahidrato de carbonato sódico.

35 Una octava ventaja de la presente invención, que permite mejorar además el funcionamiento de un cristalizador de sesquicarbonato sódico/decahidrato que trata en una primera etapa la purga de un cristalizador de monohidrato sódico, que funciona opcionalmente antes de una tratamiento de caustificación de la purga, ya que los niveles altos de cloruro sódico o sulfato sódico también es perjudicial para la buena cristalización del decahidrato de carbonato sódico.

40 Una novena ventaja de la presente invención es que permite producir una solución de sosa cáustica (NaOH) técnica de contenido de cloruro y sulfato bajo constante a partir de un depósito menero de carbonato o bicarbonato sódico que comprende un contenido variable de sales de cloruro o sulfato tales como halita (NaCl) o tenardita (Na₂SO₄), o sales solubles o impurezas insolubles a partir de depósitos meneros que comprenden al menos un elemento de: As, Ba, Be, Bi, B, Ca, Co, Cu, F, K, Li, Mg, Mo, P, Pb, Se, Si, Sn, Sr, Te, Tl, Ti, V, W. De este modo, la sinergia es de particular interés, haciendo posible un funcionamiento uniforme de un cristalizador de monohidrato de carbonato sódico, o un cristalizador de decahidrato de carbonato sódico, o un cristalizador de sesquicarbonato sódico, o un cristalizador de wegsheiderita, o un cristalizador de bicarbonato sódico, usando depósitos meneros de carbonato o bicarbonato sódico que comprenden un contenido variable de sales de cloruro o sulfato, o sales de al menos un elemento listado anteriormente, junto con la producción de una solución de sosa cáustica técnica de contenido de cloruro y sulfato constante.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra esquemáticamente el método de la presente invención.

55 La Figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra esquemáticamente una realización de la presente invención aplicada al tratamiento de purga de un cristalizador de monohidrato de carbonato sódico.

Las cifras y letras de referencia anotadas posteriormente se refieren a los dibujos adjuntos.

Definiciones

Para los propósitos de la presente descripción, ciertos términos pretenden tener los siguientes significados.

El término "purga" se refiere a una corriente extraída de una parte de un procedimiento para limitar la concentración de impurezas en este procedimiento.

5 La expresión "derivado de", a modo de ejemplo, "una corriente de purga *derivada de* un cristalizador de monohidrato de carbonato sódico" se refiere a una corriente extraída como tal de dicho cristalizador, o a una corriente que se ha sometido a una o varias operaciones de ingeniería química aguas abajo de dicho cristalizador (tal como: operaciones de centrifugación, cristalización, filtración, evaporación, dilución, calentamiento, enfriamiento), o que se ha mezclado con una o más de otras corrientes, aunque manteniendo al menos un elemento químico extraído de dicho cristalizador.

El término "impureza" se refiere a un compuesto diferente de la sal de carbonato sódico y/o bicarbonato sódico que se va a producir.

15 El término "solubilidad" se refiere a la solubilidad de un compuesto en una solución acuosa.

La expresión "carbonato total" se refiere al contenido de carbonato y bicarbonato. Se puede expresar como contenido equivalente de carbonato total.

20 El término "carbonatar" se refiere a la acción de incrementar la cantidad de carbonato total (es decir, carbonato y bicarbonato) de una corriente.

25 El término "descarbonatar" se refiere a la acción de disminuir la cantidad de carbonato total (es decir, carbonato y bicarbonato) de una corriente.

El término "bicarbonatar" se refiere a la acción de incrementar la cantidad de bicarbonato de una corriente.

30 El término "desbicarbonatar" se refiere a la acción de disminuir la cantidad de bicarbonato de una corriente.

La expresión "alcalinidad total" de una corriente se refiere a la alcalinidad medida con ácido clorhídrico 1 N usando el indicador de pH naranja de metilo hasta un cambio a color naranja (pH de aproximadamente 3,1): la alcalinidad total comprende iones hidróxido (OH^-), iones carbonato (CO_3^{2-}) e iones bicarbonato (HCO_3^-), y se expresa como concentración de Na_2CO_3 equivalente.

35 Derivados de carbonato sódico en la presente descripción se refieren a compuestos seleccionados de: ceniza de sosa ligera, ceniza de sosa densa, monohidrato de carbonato sódico, heptahidrato de carbonato sódico, decahidrato de carbonato sódico, bicarbonato sódico, sesquicarbonato sódico, wegscheiderita.

40 El término 'que comprende' incluye 'que consiste esencialmente en' y también "que consiste en".

Además, si se usa el término "aproximadamente" antes de un valor cuantitativo, las presentes enseñanzas también incluyen el propio valor cuantitativo específico, a menos que se indique específicamente otra cosa. Según se usa en la presente, el término "aproximadamente" se refiere a una variación de $\pm 10\%$ desde el valor nominal a menos que se indique específicamente otra cosa.

45 El signo '%' se refiere a '% en peso' a menos que se indique específicamente otra cosa.

Descripción detallada

La presente invención se describe aquí posteriormente, en realizaciones más detalladas.

50 Punto 1. Un método para tratar una corriente de purga derivada de un cristalizador de carbonato sódico anhidro, o un cristalizador de monohidrato de carbonato sódico, o un cristalizador de decahidrato de carbonato sódico, o un cristalizador de sesquicarbonato sódico, o un cristalizador de wegscheiderita, o un cristalizador de bicarbonato sódico, comprendiendo dicha corriente de purga carbonato sódico y/o bicarbonato sódico y al menos 1% en peso de una sal sódica seleccionada entre cloruro sódico, sulfato sódico y mezclas de los mismos,

55 comprendiendo el método las siguientes etapas:

- f) añadir cal a la corriente de purga, en presencia de agua,

ES 2 625 161 T3

a fin de caustificar al menos 50% en moles del sodio del carbonato sódico y/o el bicarbonato sódico,
en una solución acuosa de hidróxido sódico y
en un fango de carbonato cálcico;

- g) separar el fango de carbonato cálcico de la solución acuosa de hidróxido sódico;
- 5 - h) concentrar la solución acuosa de hidróxido sódico al retirar parte del agua a fin de obtener:
una solución acuosa concentrada de hidróxido sódico que comprende al menos 25% de NaOH, y
cristalizar un sólido que comprende carbonato sódico y que comprende cloruro y/o sulfato sódico,
10 en donde la cal añadida de la etapa f) y el agua retirada en la etapa h) se controlan de modo que la relación
en peso de carbonato sódico a la suma de cloruro sódico y/o sulfato sódico en el sólido cristalizado sea
preferiblemente como mucho 2, preferiblemente como mucho 1,5, más preferiblemente como mucho 1, aún
más preferiblemente como mucho 0,6 y lo más preferiblemente como mucho 0,4,
- i) separar el sólido cristalizado que comprende carbonato sódico y cloruro y/o sulfato sódico de la solución
acuosa concentrada de hidróxido sódico, dicho sólido cristalizado para ser eliminado o para ser
revalorizado adicionalmente,
- 15 - j) revalorizar la solución acuosa concentrada de hidróxido sódico como una solución de hidróxido sódico
vendible o preferiblemente reciclar al menos una parte de la solución acuosa concentrada de hidróxido
sódico al cristalizador de carbonato sódico anhidro, o al cristalizador de monohidrato de carbonato sódico, o
al cristalizador de decahidrato de carbonato sódico, o al cristalizador de sesquicarbonato sódico, o al
20 cristalizador de bicarbonato, o a procedimientos aguas arriba del cristalizador de carbonato sódico anhidro,
o del cristalizador de monohidrato de carbonato sódico, o del cristalizador de decahidrato de carbonato
sódico, o del cristalizador de sesquicarbonato sódico, o del cristalizador de bicarbonato.

Punto 2. El método del punto 1, en el que en la etapa f) se caustifica al menos 70% en moles del sodio del carbonato sódico y/o el bicarbonato sódico.

25 Punto 3. El método del punto 1 o 2, en el que en la etapa f) se caustifica al menos 85% en moles del sodio del carbonato sódico y/o el bicarbonato sódico.

Punto 4. El método de cualquiera de los puntos 1 a 3, en el que en la etapa f) se caustifica al menos 90% en moles del sodio del carbonato sódico y/o el bicarbonato sódico.

Punto 5. El método de cualquiera de los puntos 1 a 4, en el que en la etapa h) la solución acuosa concentrada de hidróxido sódico comprende al menos 30% de NaOH.

30 Punto 6. El método de cualquiera de los puntos 1 a 5, en el que en la etapa h) la solución acuosa concentrada de hidróxido sódico comprende al menos 40% de NaOH.

Punto 7. El método de cualquiera de los puntos 1 a 6, en el que en la etapa h) la solución acuosa concentrada de hidróxido sódico comprende al menos 50% de NaOH.

35 Punto 8. El método de cualquiera de los puntos 1 a 7, en el que en la etapa h) la relación en peso de carbonato sódico a la suma del cloruro sódico y/o el sulfato sódico en el sólido cristalizado es como mucho 2.

Punto 9. El método de cualquiera de los puntos 1 a 8, en el que en la etapa h) la relación en peso de carbonato sódico a la suma del cloruro sódico y/o el sulfato sódico en el sólido cristalizado es como mucho 1,5.

Punto 10. El método de cualquiera de los puntos 1 a 9, en el que en la etapa h) la relación en peso de carbonato sódico a la suma del cloruro sódico y/o sulfato sódico en el sólido cristalizado es como mucho 1.

ES 2 625 161 T3

- Punto 11. El método de cualquiera de los puntos 1 a 10, en el que en la etapa h) la relación en peso de carbonato sódico a la suma del cloruro sódico y/o el sulfato sódico en el sólido cristalizado es como mucho 0,6.
- Punto 12. El método de cualquiera de los puntos 1 a 11, en el que en la etapa h) la relación en peso de carbonato sódico a la suma del cloruro sódico y/o el sulfato sódico en el sólido cristalizado es como mucho 0,4.
- 5 Punto 13. El método de cualquiera de los puntos 1 a 12, en el que la corriente de purga comprende Na_2CO_3 y/o NaHCO_3 en una cantidad de al menos 7% de AT, ventajosamente al menos 9% de AT, preferiblemente al menos 10% de AT, más preferiblemente al menos 13% de AT (alcalinidad total) expresada como Na_2CO_3 equivalente.
- Punto 14. El método de cualquiera de los puntos 1 a 13, en el que la corriente de purga comprende como mucho 33% de AT, más ventajosamente como mucho 22% de AT, preferiblemente como mucho 19% de AT, más
10 preferiblemente como mucho 18% de AT, aún más preferiblemente como mucho 16% de AT (alcalinidad total) de NaHCO_3 expresada como Na_2CO_3 equivalente.
- Punto 15. El método de cualquiera de los puntos 1 a 14, en el que la corriente de purga comprende como mucho 33% de Na_2CO_3 o como mucho 16% de NaHCO_3 .
- 15 Punto 16. El método de cualquiera de los puntos 1 a 15, en el que la corriente de purga comprende como mucho 15% de NaCl o como mucho 10% de Na_2SO_4 .
- Punto 17. El método de cualquiera de los puntos 13 a 16, en el que la cantidad de cal y de agua presente en la etapa f) se controla de modo que la solución acuosa de hidróxido sódico comprenda al menos 6, preferiblemente al menos 8, más preferiblemente al menos 10% de NaOH .
- 20 Punto 18. El método de cualquiera de los puntos 1 a 17, en el que la cantidad de cal y de agua presente en la etapa f) se controla de modo que la solución acuosa de hidróxido sódico comprenda como mucho 14, preferiblemente como mucho 13, más preferiblemente como mucho 11% de NaOH .
- Punto 19. El método de cualquiera de los puntos 1 a 18, en el que la cantidad de agua retirada en la etapa h) se controla de modo que la solución acuosa concentrada de hidróxido sódico comprenda como mucho 7% de NaCl y/o como mucho 2,5% de Na_2SO_4 .
- 25 Punto 20. El método de cualquiera de los puntos 1 a 19, en el que la corriente de purga es una purga derivada de un cristalizador de decahidrato de carbonato sódico o de un cristalizador de sesquicarbonato sódico.
- Punto 21. El método del punto 20, en el que el cristalizador de decahidrato de carbonato sódico o el cristalizador de sesquicarbonato sódico son cristalizadores en los que una purga procedente de un cristalizador de monohidrato de carbonato sódico se trata a fin de controlar el cloruro sódico y/o el sulfato sódico del cristalizador de monohidrato
30 sódico.
- Punto 22. El método de cualquiera de los puntos 1 a 21, en el que cuando la corriente de purga comprende cloruro sódico, la caustificación de la corriente de purga y la concentración de la solución acuosa de hidróxido sódico dan como resultado un sólido cristalizado que comprende carbonato sódico y cloruro sódico en una relación en peso de como mucho 1,5, preferiblemente como mucho 1,2, más preferiblemente como mucho 1,0, lo más preferiblemente
35 0,7 toneladas de Na_2CO_3 por tonelada de NaCl .
- Punto 23. Un método para producir una sal de carbonato sódico o una sal de bicarbonato sódico a partir de una solución de carbonato/bicarbonato sódico derivada de una mena de carbonato/bicarbonato sódico tal como menas de trona, nacolita y wegsheiderita, o de agua lacustre con carbonato/bicarbonato sódico, o de un sólido recuperado, o de un agua de mina, comprendiendo dicha menas, aguas o sólido carbonato/bicarbonato sódico,
- 40 que comprende las siguientes etapas:
- a) opcionalmente pretratar la solución de carbonato/bicarbonato sódico al retirar parte de los materiales orgánicos y/o cambiar la relación molar de carbonato/bicarbonato a fin de obtener una solución de carbonato/bicarbonato sódico pretratada opcional;
 - b) cristalizar de la solución de carbonato/bicarbonato sódico o de la solución de carbonato/bicarbonato
45 sódico opcionalmente pretratada

ES 2 625 161 T3

una sal de carbonato sódico o una sal de bicarbonato sódico con uno de los medios seleccionados de la lista de: cristalización por evaporación, evaporación con enfriamiento, cristalización con carbonación y combinaciones de las mismas,

5 generando dicha etapa de cristalización de la sal de carbonato sódico o la sal bicarbonato sódico unas aguas madres, comprendiendo dichas aguas madres carbonato o bicarbonato sódico, cloruro sódico o sulfato sódico y agua;

- c) separar la sal de carbonato sódico o la sal de bicarbonato sódico de las aguas madres;
- d) reciclar parte de las aguas madres de nuevo a una de la etapa opcional a) o la etapa b) y retirar parte de las aguas madres a fin de generar una corriente de purga para controlar la concentración de cloruro sódico y/o sulfato sódico en las aguas madres de la etapa de cristalización b),
- 10 - e) tratar la corriente de purga según el método de cualquiera de los puntos 1 a 21.

Punto 24. El método del punto 23, en el que la sal de carbonato sódico es monohidrato de carbonato sódico,

y en el que la solución de carbonato/bicarbonato es una solución de minería de soluciones de mena de trona y/o un agua de mina de mena de trona y/o un sólido recuperado que comprende carbonato sódico,

15 comprendiendo dicha solución de carbonato/bicarbonato al menos 10, preferiblemente al menos 12% de alcalinidad total expresada como carbonato sódico y comprendiendo cloruro sódico y/o sulfato sódico,

en donde:

- la etapa a) comprende :
 - 20 ▪ una calcinación en húmedo en una o varias etapas para descarboxilar parcialmente la solución de carbonato/bicarbonato hasta un contenido de bicarbonato sódico de menos de 5, preferiblemente menos de 4, más preferiblemente menos de 2,5% en peso de NaHCO_3 , y
 - una operación de evaporación de agua para incrementar la alcalinidad total de la solución de carbonato/bicarbonato que sale de la etapa a) hasta al menos 20, preferiblemente al menos 25%, expresado como carbonato sódico, y
 - 25 ▪ una calcinación cáustica para descarboxilar parcialmente adicionalmente la solución de carbonato/bicarbonato hasta un contenido de bicarbonato sódico de la solución de carbonato/bicarbonato que sale de la etapa a) de menos de 4, más preferiblemente menos de 2,5% en peso de NaHCO_3 , usando al menos parcialmente el hidróxido sódico de la solución acuosa concentrada de hidróxido sódico;
- 30 - la etapa b) comprende cristalizar de la solución de carbonato/bicarbonato que sale de la etapa a) una sal de carbonato en la forma de sal de monohidrato de carbonato sódico o una sal de carbonato sódico anhidro con uno de los medios seleccionados de la lista de: cristalización por evaporación, evaporación con enfriamiento;
- la etapa c) comprende separar la sal (monohidrato o anhidra) de carbonato sódico de las aguas madres de la etapa b), y secar/calcinar la sal (monohidrato o anhidra) de carbonato sódico hasta carbonato sódico anhidro.
- 35

Punto 25. El método del punto 24, en el que :

- la etapa e) comprende tratar la corriente de purga para controlar la concentración de cloruro sódico y/o sulfato sódico en las aguas madres de la etapa de cristalización b), en tres etapas:
 - 40 ▪ en primer lugar, opcionalmente, disminuir la concentración de bicarbonato sódico de la corriente de purga al añadir hidróxido sódico, para obtener como mucho 2, preferiblemente como mucho 1, más preferiblemente como mucho 0,4, lo más preferiblemente como mucho 0,1% en peso de bicarbonato sódico,

- 5
 - en segundo lugar, cristalizar al menos 20, preferiblemente al menos 30, más preferiblemente al menos 50% del carbonato sódico procedente de la corriente de purga en una etapa de cristalización de decahidrato de carbonato sódico al enfriar y/o evaporar agua, separar los cristales de decahidrato de carbonato sódico de las segundas aguas madres, y recuperándose dichos cristales de decahidrato de carbonato sódico para ser procesados adicionalmente a fin de recuperar el correspondiente carbonato sódico tal como reciclándolo en la etapa a) o b),
 - en tercer lugar, tratar las segundas aguas madres como una nueva corriente de purga con el método de cualquiera de los puntos 1 a 20.

Punto 26. El método del punto 24, en el que :

- 10 - la etapa e) comprende tratar la corriente de purga para controlar la concentración de cloruro sódico o sulfato sódico en las aguas madres de la etapa de cristalización b), en tres etapas:
 - en primer lugar, opcionalmente, carbonatar parcialmente la corriente de purga con dióxido de carbono o con adición de bicarbonato sódico para obtener de 0,5 a 1,5 moles de bicarbonato sódico por mol de carbonato sódico,
 - 15
 - en segundo lugar, cristalizar mediante enfriamiento o mediante evaporación de agua, o mediante carbonatación, al menos 20, preferiblemente al menos 30, más preferiblemente al menos 35% del carbonato sódico procedente de la corriente de purga en sesquicarbonato sódico, separar los cristales de sesquicarbonato sódico de las segundas aguas madres, y dichos cristales de sesquicarbonato sódico se recuperan para procesarse adicionalmente para recuperar el valor correspondiente del carbonato sódico y el bicarbonato sódico,
 - 20
 - en tercer lugar, tratar las segundas aguas madres como una nueva corriente de purga con el método de los puntos 1 a 20.

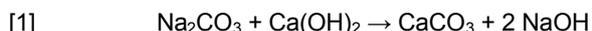
25 Punto 27. El método de cualquiera de los puntos 1 a 22, en el que el fango de carbonato cálcico se usa adicionalmente para la mitigación de gases de combustión, o para rectificación de suelo agrícola, o después de una carbonatación opcional como carga de cartón o papel.

30 Punto 28. El método de cualquiera de los puntos 1 a 27, en el que la corriente de purga comprende al menos una impureza de una sal soluble o al menos una impureza soluble procedente de depósitos meneros seleccionados de: una mena de trona, nacolita o wegscheiderita, comprendiendo dicha sal soluble o impureza soluble al menos un elemento de: As, Ba, Be, Bi, B, Ca, Co, Cu, F, K, Li, Mg, Mo, P, Pb, Se, Si, Sn, Sr, Te, Tl, Ti, V, W, y en donde dicha sal soluble o impureza soluble se retira al menos parcialmente en la etapa f) a i) de la corriente de purga.

Punto 29. El método del punto 28, en el que la al menos una impureza de una sal soluble o al menos una impureza soluble procedente de depósitos meneros seleccionados de: una mena de trona, nacolita o wegscheiderita comprende al menos un elemento de: Ca, Cl-, Cu, Pb, S, Se, Te, Tl que al menos se retira en la etapa h) a i) de la corriente de purga.

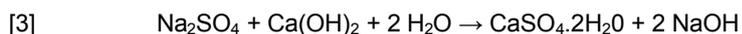
35 El método de la presente invención es eficaz para tratar concentraciones variables de cloruro sódico y/o sulfato sódico en la corriente de purga, tales como valores de concentraciones altas encontrados en la preconcentración de impurezas en un cristalizador de decahidrato o sesquicarbonato que preconcentra la purga procedente de un cristalizador de monohidrato de carbonato sódico. Aunque las concentraciones altas de cloruro sódico incrementan la densidad de la suspensión del sólido cristalizado que comprende cloruro y/o sulfato sódico en la solución de sosa cáustica concentrada. Por lo tanto, preferiblemente, la corriente de purga comprende como mucho 15% de NaCl o como mucho 10% de Na₂SO₄.

45 En la presente invención, la cal es cal viva o cal hidratada. La caustificación del carbonato sódico y/o bicarbonato sódico con cal viva (óxido cálcico CaO) o cal hidratada (hidróxido cálcico Ca(OH)₂) se refiere en presencia de agua a la misma reacción química global. En efecto, la cal viva reacciona rápidamente con agua para formar cal hidratada (Ca(OH)₂). La caustificación de iones carbonato o iones bicarbonato con cal en presencia de agua genera un a solución de iones hidróxido, según las siguientes reacciones:



Por lo tanto, durante la reacción de caustificación, las concentraciones de carbonato y bicarbonato sódico disminuyen y la concentración de hidróxido sódico se incrementa.

Además, parte del sulfato sódico también se caustifica mediante cal en presencia de agua según la siguiente reacción que forma sulfato cálcico insoluble y solución de hidróxido sódico:



Aunque como el carbonato cálcico es menos soluble que el sulfato cálcico, el sulfato cálcico en presencia de carbonato sódico se disolverá parcialmente y el calcio se precipitará en carbonato cálcico regenerando parte del sulfato sódico.

Cuando la cal viva (óxido cálcico CaO) se pone en contacto con agua, el óxido cálcico reacciona para formar cal hidratada (hidróxido cálcico Ca(OH)₂). La reacción de la cal viva (óxido cálcico) es fuertemente exotérmica. Cuando se usa un exceso de agua para hidratar la cal viva, la cal hidratada obtenida forma generalmente partículas sólidas finamente divididas en suspensión en agua. El hidróxido cálcico es ligeramente soluble en agua (aproximadamente 0,185 partes en peso por 100 partes de agua). La suspensión de las partículas sólidas divididas en agua se denomina generalmente lechada de cal.

En la presente invención, la cal (usada directamente en la etapa de caustificación cuando se usa como cal viva, o usada antes de la hidratación para constituir la cal hidratada) debe ser de la mayor calidad posible, comprendiendo preferiblemente más de 90% de CaO. La cal también se puede generar in situ mediante el reciclado y la calcinación del fango de CaCO₃ lavado.

La cal viva o la cal hidratada también puede comprender óxido magnésico o hidróxido magnésico. Aunque debido a la escasa capacidad del hidróxido magnésico para ser caustificado con carbonato o bicarbonato sódico, y debido a la escasa capacidad de filtración del fango de carbonato cálcico obtenido, que comprende grandes cantidades de hidróxido magnésico, se prefiere que la cal viva o la cal hidratada comprenda una relación molar de magnesio a calcio de menos de 0,2, más preferiblemente menos de 0,1 y lo más preferiblemente menos de 0,05 mol/mol.

En la presente invención, la etapa de caustificación se realiza preferiblemente con cal hidratada, más preferiblemente con una lechada de cal que comprende cal hidratada.

En tal realización que usa una lechada de cal, la concentración de cal hidratada en la lechada de cal, expresada en moles of Ca(OH)₂/litro de lechada de cal es generalmente al menos 0,5 mol/l, preferiblemente al menos 1,0 mol/l, más preferiblemente al menos 1,5 mol/l. La lechada de cal comprende generalmente como mucho 7,0 mol/l, preferiblemente como mucho 5,0 mol/l, más preferiblemente como mucho 3,0 mol/l.

La retirada de agua de la solución acuosa de hidróxido sódico consume energía. Por lo tanto, existe poco interés económico en producir una solución demasiado diluida de solución acuosa de hidróxido sódico, al usar, a modo de ejemplo, una lechada de cal diluida o una corriente de purga con alto contenido de agua.

Por lo tanto, es ventajoso en la presente invención que la cantidad de agua y cal se controle en la etapa f) de modo que la solución acuosa de hidróxido sódico comprenda al menos 6, preferiblemente al menos 8, más preferiblemente al menos 10% de NaOH.

Además, el grado de caustificación (o causticación) expresado como la relación molar de ión hidróxido equivalente presentado con respecto a la suma de: carbonato equivalente (2 equivalentes molares por mol de carbonato) más el ión bicarbonato equivalente (1 equivalente molar por mol de ion bicarbonato) más el equivalente de ion hidróxido sódico (1 equivalente molar por mol de ion hidróxido) depende de la concentración de hidróxido sódico, debido a la baja solubilidad del hidróxido cálcico. En la presente invención, es ventajoso que la cantidad de agua y cal sea controlada en la etapa f) de modo que la solución acuosa de hidróxido sódico comprenda como mucho 14, preferiblemente como mucho 13, más preferiblemente como mucho 11% de NaOH.

Preferiblemente, en la presente invención, la corriente de purga es una solución acuosa. La alcalinidad total (AT) de la corriente de purga está preferiblemente alrededor de 16-17%. Esto permite alcanzar rendimientos de caustificación de aproximadamente 85% y obtener una solución de NaOH de aproximadamente 10-11%. Una alcalinidad total superior da como resultado una concentración de NaOH final superior, y por lo tanto menor consumo de energía para la retirada de agua si se realiza en la sección de evaporación, pero disminuye el rendimiento de caustificación dando como resultado pérdidas de Na₂CO₃ superiores en el sólido cristalizado durante la concentración de la solución acuosa de hidróxido sódico. Una disminución en la concentración (AT) de la corriente

de purga tendrá los efectos opuestos exactos. El óptimo económico se puede determinar fácilmente en cada planta operativa basándose en los costes respectivos de energía y materia prima (mena de carbonato/bicarbonato sódico y cal).

5 La temperatura de caustificación se debe mantener preferiblemente por encima de 95°C a fin de incrementar la velocidad de la reacción pero sobre todo a fin de precipitar el CaCO_3 en la forma de calcita que es mucho más fácil de filtrar. Una temperatura inferior también favorecerá la formación de pirsonita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) conduciendo a pérdidas de sodio incrementada con el fango de caustificación.

10 El fango de carbonato cálcico (posteriormente en la presente 'el fango') se separa de la solución acuosa de hidróxido sódico a través de sedimentadores, u otros medios, y a continuación finalmente una etapa de filtración si es necesaria para la eliminación o el tratamiento del fango. El fango, que comprende principalmente CaCO_3 , algo de CaO o Ca(OH)_2 sin reaccionar, impurezas precipitadas procedentes de la corriente de purga y solución acuosa de hidróxido sódico impregnada, se puede eliminar de diferentes modos.

15 Lo más preferible cuando sea posible es reciclar el fango en un sistema de percolación de trona de carbonato sódico en el que se mezclará con los materiales insolubles procedentes de una mena de carbonato/bicarbonato sódico tal como una mena de trona. Esto tiene la doble ventaja de evitar la inversión para una unidad de separación (filtros) y para la eliminación del fango de caustificación. También tiene la ventaja de permitir la reacción de cualquier CaO sin reaccionar con el bicarbonato presente en el líquido de percolación.

20 Un segundo modo es separar el fango, filtrarlo y lavarlo y a continuación reciclarlo hasta un horno de cal, para producir el CaO para la etapa 1 y finalmente recuperar además CO_2 puro para cualquier procedimiento que necesite esta materia prima (bicarbonato) o para el secuestro si la calcinación del fango se efectúa con calentamiento indirecto. La economía de cada opción estará dictada por el precio de la energía, la disponibilidad de CO_2 y la disponibilidad de cal barata en el mercado.

25 Un tercer modo es separar el fango, filtrarlo y lavarlo y vender el carbonato cálcico (por ejemplo como sorbente seco para el control de la contaminación por SO_2).

30 Un cuarto modo es separar el fango, filtrarlo y almacenarlo en oquedades de la mina separadamente de los materiales insolubles de la mena de carbonato/bicarbonato sódico, o en solución en cavidades mineras.

35 Un quinto modo pero menos preferido es separar el fango, filtrarlo y almacenarlo sobre la superficie (balsa de ganga).

En el presente método, la mayoría del cloruro sódico y/o el sulfato sódico de la corriente de purga se retira en el tratamiento de la corriente de purga.

40 Los iones cloruro se retiran como cloruro sódico sólido precipitado durante la concentración de la solución acuosa de hidróxido sódico y posteriormente se separan de la solución acuosa concentrada de hidróxido sódico.

45 Junto con el tratamiento de la corriente de purga que comprende iones cloruro y sulfato, el presente método ha mostrado una sinergia eficaz sorprendente de las etapas de caustificación f) y g) combinadas con las etapas h) e i) para retirar junto con NaCl y Na_2SO_4 de la corriente de purga otros compuestos solubles tales como:

- compuestos de fosfato y silicato retirados con el fango de carbonato cálcico, e
- iones metálicos retirados bien con el fango de carbonato cálcico o bien con el sólido cristalizado que comprende carbonato sódico y cloruro y/o sulfato sódico.

50 En la presente invención, la concentración de la solución acuosa de hidróxido sódico se puede realizar mediante cualquier tecnología conocida en la especialidad, tal como una unidad de evaporación seleccionada de: un evaporador de recompresión de vapor mecánico, un evaporador de película descendente y una unidad de evaporación de múltiples efectos, preferiblemente con termocompresores de vapor de agua. La solución acuosa de hidróxido sódico se evaporará a fin de obtener una solución concentrada de hidróxido sódico generalmente de 30% hasta 50% en peso de NaOH . El nivel de evaporación dependerá de la economía que está dictada por la inversión necesaria, en particular en cuanto a los evaporadores hechos de aleaciones de níquel recomendados por encima de 25% de NaOH , el coste de energía, la cantidad de impurezas que se va a eliminar y la utilización de la solución cáustica. Cuanto mayor sea la concentración de NaOH , menor será la solubilidad en NaCl , Na_2SO_4 y Na_2CO_3 y la mayoría de los hidróxidos metálicos en la solución cáustica resultante y mayor la cantidad de impurezas retiradas (precipitación de las sales mencionadas anteriormente). A modo de ejemplo, la solubilidad de NaCl en una solución concentrada de hidróxido sódico se da posteriormente en la tabla 2.

60

Tabla 2

Concentración de la solución acuosa de NaOH	g/kg	100	250	300	350	400	450	500
Solubilidad de NaCl	g/kg	148	71	49	32	22	17	12

Tabla 2 – Solubilidad de NaCl en solución acuosa concentrada de hidróxido sódico

5 El cloruro sódico que queda en la solución acuosa concentrada de hidróxido se puede controlar con la retirada de agua cuando se concentra la solución acuosa de hidróxido sódico (de aproximadamente 8% hasta aproximadamente 50% en peso de NaOH). En la presente invención, es ventajoso controlar la evaporación de agua durante la concentración de hidróxido sódico de modo que después de la retirada del sólido cristalizado que comprende carbonato sódico y que comprende cloruro y/o sulfato sódico la solución acuosa concentrada de hidróxido sódico
10 comprenda como mucho 7, preferiblemente como mucho 2, más preferiblemente como mucho 1% de NaCl y/o como mucho 2,5, preferiblemente como mucho 1, más preferiblemente como mucho 0,5% de Na₂SO₄.

Al poner en práctica el presente método que comprende tanto una etapa de caustificación como una concentración de la solución acuosa de hidróxido, se puede reducir sensiblemente la pérdida de carbonato sódico finalmente purgado con el cloruro sódico y/o sulfato sódico. En particular, cuando la corriente de purga comprende cloruro sódico, es ventajoso que el grado de caustificación del carbonato o bicarbonato sódico procedente de la corriente de purga con cal y el agua retirada cuando se concentra la solución acuosa de hidróxido sódico se controlen de modo que el sólido cristalizado que comprende carbonato sódico y cloruro sódico estén en una relación en peso de como mucho 1,5, preferiblemente como mucho 1,2, más preferiblemente como mucho 1,0, lo más preferiblemente 0,7
15 toneladas de Na₂CO₃ por tonelada de NaCl.
20

En efecto, cuanto más carbonato sódico se transforme en hidróxido sódico en la etapa f) (que se puede controlar, a modo de ejemplo, mediante adición de cal o el grado de caustificación), menos carbonato sódico está presente en el sólido cristalizado en la etapa h) e i). Además, cuanto más agua se extraiga de la solución de hidróxido sódico en la etapa g), más cloruro sódico (y sulfato) se retira(n) como el sólido cristalizado en la etapa i).
25

Este método es particularmente interesante ya que cuando la corriente de purga es una purga procedente de un cristizador de decahidrato de carbonato sódico (deca) o de un cristizador de sesquicarbonato sódico (sesqui), siendo el propio cristizador de deca o sesqui un pretratamiento de una purga procedente de un cristizador de monohidrato de carbonato sódico para preconcentrar el cloruro sódico y/o el sulfato sódico. En ese caso, la pérdida de carbonato sódico en la purga final (es decir, el 'sólido cristalizado' del presente método) se reduce de un factor de 1,5 a 3,0 cuando se presenta por tonelada de NaCl purgado, permitiendo la recuperación generalmente de al menos 60%, o al menos 70%, y hasta al menos 90% del carbonato sódico presente en la purga del cristizador de monohidrato de carbonato sódico.
30

Por lo tanto, en una realización ventajosa de la presente invención, la corriente de purga es una purga procedente de un cristizador de decahidrato de carbonato sódico, o de un cristizador de sesquicarbonato sódico. Aún más ventajosamente, el cristizador de decahidrato de carbonato sódico o el cristizador de sesquicarbonato sódico pueden ser cristizadores en los que una purga procedente de un cristizador de monohidrato de carbonato sódico se trata a fin de controlar el cloruro sódico y/o el sulfato sódico del cristizador de monohidrato sódico. En efecto, la combinación específica de un tratamiento de purga procedente de un cristizador de monohidrato, en primer lugar en un cristizador de decahidrato de carbonato sódico, o el cristizador de sesquicarbonato sódico, seguido a continuación por uno de los métodos descritos anteriormente de la presente invención, permite producir un monohidrato de carbonato sódico con bajo contenido de cloruro sódico y/o sulfato sódico, y a continuación concentrar el cloruro sódico y/o el sulfato sódico para constituir la corriente de purga de la presente invención bien adaptada para etapas adicionales de: caustificación y retirada de fango de carbonato cálcico, y a continuación concentración de la solución acuosa de hidróxido sódico previamente obtenida y separación del sólido cristalizado que comprende carbonato sódico y cloruro y/o sulfato sódico procedente de la solución acuosa concentrada de hidróxido sódico. Sin embargo, cuando se comba un tratamiento de purga que comprende una primera etapa de cristalización de decahidrato de carbonato sódico y a continuación el método de la presente invención, es preferible limitar la concentración de sulfato sódico en la solución del cristizador de decahidrato hasta menos de 10%, preferiblemente menos de 8% de Na₂SO₄ para evitar la cristalización de decahidrato de sulfato sódico y para limitar la formación de sales mixtas de carbonato sódico y sulfato sódico.
40
45
50

La presente invención se refiere además a un método para producir una sal de carbonato sódico o una sal de bicarbonato sódico a partir de una solución de carbonato/bicarbonato sódico derivada de una mena de carbonato/bicarbonato sódico tal como menas de trona, nacolita y wegsheiderita, o de un agua lacustre de carbonato/bicarbonato sódico, o de un sólido recuperado, o de un agua de mina, comprendiendo dichas menas, aguas o sólido carbonato/bicarbonato sódico, que comprende las siguientes etapas:
55

- a) opcionalmente pretratar la solución de carbonato/bicarbonato sódico al retirar parte de las materias orgánicas y/o cambiar la relación molar de carbonato/bicarbonato a fin de obtener una solución de carbonato/bicarbonato sódico pretratada opcional;
- 5 - b) cristalizar en la solución de carbonato/bicarbonato sódico o en la solución de carbonato/bicarbonato sódico opcionalmente pretratada,

una sal de carbonato sódico o una sal de bicarbonato sódico con uno de los medios seleccionados de la lista de: cristalización por evaporación, evaporación con enfriamiento, cristalización con carbonación y combinaciones de las mismas,

10 generando dicha etapa de cristalización de la sal de carbonato sódico o la sal de bicarbonato sódico unas aguas madres, comprendiendo dichas aguas madres carbonato o bicarbonato sódico, cloruro sódico o sulfato sódico y agua;
- c) separar la sal de carbonato sódico o la sal de bicarbonato sódico de las aguas madres;
- d) reciclar parte de las aguas madres de nuevo a una de la etapa a) o la etapa b) y retirar parte de las 15 aguas madres a fin de generar una corriente de purga para controlar la concentración de cloruro sódico y/o sulfato sódico en las aguas madres de la etapa de cristalización b),
- e) tratar la corriente de purga según el método de las reivindicaciones 1 a 9.

20 En una realización ventajosa del método anterior para producir una sal de carbonato sódico o una sal de bicarbonato sódico, la sal de carbonato sódico es monohidrato de carbonato sódico y la solución de carbonato/bicarbonato es una solución de minería de soluciones de mena de trona y/o un agua de mina de mena de trona y/o un sólido recuperado que comprende carbonato sódico,

comprendiendo dicha solución de carbonato/bicarbonato al menos 10, preferiblemente al menos 12% de alcalinidad total expresada como carbonato sódico y comprendiendo cloruro sódico y/o sulfato sódico,

25 en donde:

- la etapa a) comprende :
 - una calcinación en húmedo en una o varias etapas para descarbonatar parcialmente la solución de carbonato/ bicarbonato hasta un contenido de bicarbonato sódico de menos de 5, preferiblemente menos de 4, más preferiblemente menos de 2,5% en peso de NaHCO_3 , y
 - 30 ▪ una operación de evaporación de agua para incrementar la alcalinidad total de la solución de carbonato/bicarbonato que sale de la etapa a) hasta al menos 20, preferiblemente al menos 25%, expresada como carbonato sódico, y
 - 35 ▪ una calcinación cáustica para descarbonatar parcialmente adicionalmente la solución de carbonato/bicarbonato hasta un contenido de bicarbonato sódico de la solución de carbonato/bicarbonato que sale de la etapa a) hasta menos de 4, más preferiblemente menos de 2,5% en peso de NaHCO_3 , usando al menos parcialmente el hidróxido sódico procedente de la solución acuosa concentrada de hidróxido sódico;
- la etapa b) comprende cristalizar en la solución de carbonato/bicarbonato que sale de la etapa a) una sal de carbonato en la forma de monohidrato de sal de carbonato sódico o una sal anhidra de carbonato sódico con uno de los medios seleccionados de la lista de: cristalización por evaporación, evaporación con enfriamiento;
- 40 - la etapa c) comprende separar la sal (monohidrato o anhidra) de carbonato sódico de las aguas madres de la etapa b), y secar/calcinar la sal (monohidrato o anhidra) de carbonato sódico hasta carbonato sódico anhidro seco.

45 En una subrealización de la realización ventajosa del método anterior para producir una sal de carbonato sódico o una sal de bicarbonato sódico, la etapa e) comprende tratar la corriente de purga para controlar la concentración de cloruro sódico y/o sulfato sódico en las aguas madres de la etapa de cristalización b), en tres etapas:

- 5
 - en primer lugar, opcionalmente, disminuir la concentración de bicarbonato sódico de la corriente de purga al añadir hidróxido sódico, para obtener como mucho 2, preferiblemente como mucho 1, más preferiblemente como mucho 0,4, lo más preferiblemente como mucho 0,1% en peso de bicarbonato sódico,
 - en segundo lugar, retirar al menos 20, preferiblemente al menos 30, más preferiblemente al menos 50% del carbonato sódico de la corriente de purga mediante una etapa de cristalización de decahidrato de carbonato sódico, en donde los cristales de decahidrato de carbonato sódico se separan de las segundas aguas madres, y dichos cristales de decahidrato de carbonato sódico se recuperan para ser procesados adicionalmente a fin de recuperar el correspondiente carbonato sódico,
- 10
 - en tercer lugar, tratar las segundas aguas madres como una nueva corriente de purga con el método de las reivindicaciones 1 a 8.

En una segunda subrealización de la realización ventajosa del método anterior para producir una sal de carbonato sódico o una sal de bicarbonato sódico, la etapa e) comprende tratar la corriente de purga para controlar la concentración de cloruro sódico o sulfato sódico en las aguas madres de la etapa de cristalización b), en tres etapas:

- 15
 - en primer lugar, opcionalmente, carbonatar parcialmente la corriente de purga con dióxido de carbono para obtener de 0,5 a 1,5 moles de bicarbonato sódico por mol de carbonato sódico,
 - en segundo lugar, retirar al menos 20, preferiblemente al menos 30, más preferiblemente al menos 35% del carbonato sódico de la corriente de purga mediante una etapa de cristalización de sesquicarbonato sódico, en donde los cristales de sesquicarbonato sódico se separan de las segundas aguas madres, y dichos cristales de sesquicarbonato sódico se recuperan para ser procesados adicionalmente para recuperar el valor correspondiente del carbonato sódico y el bicarbonato sódico,
- 20
 - en tercer lugar, tratar las segundas aguas madres como una nueva corriente de purga con el método de las reivindicaciones 1 a 8.

Los siguientes ejemplos solamente están destinados a ejemplificar la invención y no están destinados a limitar el alcance de la invención reivindicada.

Ejemplos

Ejemplos 1 y 2

La purga procedente de un cristizador de ceniza de sosa natural, un cristizador de monohidrato que funciona a 101°C, que comprende 27,3-30,3% de Na₂CO₃, 2-5% de NaCl, 0,5% de Na₂SO₄ e impurezas secundarias tales como silicatos (1.500 ppm de Si), fosfatos (165 ppm de P), aluminatos (79 ppm de Al) y materiales orgánicos (2.300 ppm de COD), se trata en una primera etapa en un cristizador de decahidrato de carbonato sódico que funciona a aproximadamente 15-20°C a fin de recuperar parte del carbonato sódico de la purga (la 'purga de monohidrato') como decahidrato de carbonato sódico y una corriente de purga (una 'purga de decahidrato') que comprende 17% de Na₂CO₃, 8% de NaCl y 1,1% de Na₂SO₄.

Se añade a esta corriente de purga cal que comprende 95% de CaO en una relación de 9 t a 100 t de corriente de purga, con la adición también de 24 t de agua, en un reactor mixto con un tiempo de permanencia de 1,5 horas y que funciona a 95°C, dando como resultado una suspensión que comprende una solución acuosa de hidróxido sódico y un fango de carbonato cálcico.

Los análisis de la suspensión resultante muestran que: 85% de carbonato sódico se caustifica en la solución acuosa de hidróxido sódico (la solución cáustica) y la solución cáustica comprende: 10% de NaOH, 2,3% de Na₂CO₃, 7,2% de NaCl y 0,2% de Na₂SO₄.

Los análisis del fango de carbonato cálcico y la solución acuosa de hidróxido sódico indican que impurezas tales como silicatos y fosfatos procedentes de la purga se extraen con el fango de carbonato cálcico y se disminuyen sensiblemente desde un factor de 1,5 a 10 en la solución cáustica.

A continuación, la solución cáustica se concentra en un evaporador de múltiples efectos para alcanzar:

- 50
 - una solución acuosa concentrada de hidróxido sódico (la solución cáustica concentrada) de 30% de NaOH, por ejemplo 1, o 50% de NaOH, por ejemplo 2, y

- un sólido cristalizado que comprende carbonato sódico, cloruro sódico y sulfato sódico.

El flujo y el balance de masas correspondientes se dan para:

- el ejemplo 1 con una solución cáustica concentrada de 30% de NaOH en la tabla 3
- el ejemplo 2 con una solución cáustica concentrada de 50% de NaOH en la tabla 4.

5 Se puede observar en cada ejemplo que el carbonato sódico en el sólido cristalizado se reduce hasta respectivamente:

- para el ejemplo 1: 0,64 t de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{t}$ de NaCl
- para el ejemplo 2 y 0,57 t de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{t}$ de NaCl.

Esas cifras ilustran que el método de la presente invención:

- 10
- elimina 80% (ejemplo 1) y hasta 90% (ejemplo 2) del NaCl (el Na_2SO_4 se elimina de forma similar como NaCl con un rendimiento aún más importante ya que el sulfato sódico se precipita parcialmente en la etapa f) más en la etapa h)) como un sólido con una cantidad sustancialmente reducida de Na_2CO_3 (pérdida) en la purga final constituida por el sólido cristalizado.

15 Por otra parte, una comparación con métodos conocidos previos de tratamiento de purga en donde la purga del cristalizador de monohidrato se trata :

- de más de 80% a más de 90% de sodio alcalino (procedente de carbonato y bicarbonato sódico de la purga) se recupera y se puede reciclar al cristalizador de monohidrato (o se puede revalorizar como solución cáustica como líquido vendible),
- 20 - comparativamente, la recuperación de sodio alcalino del tratamiento de purga que se asocia a un cristalizador de decahidrato de carbonato sódico solo según se describe por el documento US20050274678 es aproximadamente 67%,
- comparativamente, la recuperación de sodio alcalino del tratamiento de purga que se asocia a un cristalizador de decahidrato de carbonato sódico y un cristalizador de bicarbonato según se describe por el documento US2004057892 es aproximadamente 70%,
- 25 - la pérdida de agua también se disminuye sensiblemente hasta menos de 0,5 a 1 t de agua/t de cloruro sódico purgada. Comparativamente, ni el procedimiento del decahidrato ni el del bicarbonato pueden reducir las pérdidas de agua por tonelada de purga de NaCl que son aproximadamente 9,5 t de $\text{H}_2\text{O}/\text{t}$ de NaCl.

30 Por lo tanto, cuando la mena de carbonato/bicarbonato, tal como trona o nacolita o wegscheiderita, procesada tiene un contenido incrementado o fluctuante de cloruro sódico y/o sulfato sódico, el método de la presente invención con una cantidad reducida de pérdida de carbonato sódico por tonelada de NaCl o por tonelada combinada de $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ sigue siendo particularmente interesante en comparación con métodos conocidos previos.

Ejemplos 3 a 6

35 Se seleccionaron cuatro muestras de corrientes de purga que comprenden diferentes niveles de impurezas, derivándose dichas corrientes de purga de cristalizadores de monohidrato de carbonato sódico alimentados con soluciones acuosas de carbonato sódico alimentadas de diferentes partes de depósitos de trona en Green River, Wyoming EE. UU. de A.

40 Las condiciones de funcionamiento de dichos cristalizadores de monohidrato eran similares a las descritas en 'Natural Soda Ash' de Donal E. Garrett, Van Nostrand Reinhold Editor, Nueva York, 1992 en el Capítulo 8 'Monohydrate process' pp 267-299.

Las cuatro muestras de corriente de purga seleccionadas se analizaron y su contenido en elementos principales se lista en las tablas 5 a 8. El resto de la composición de la corriente de purga es principalmente agua.

Los OH^- , CO_3^{2-} y HCO_3^- se midieron mediante valoración potenciométrica con ácido clorhídrico (HCl), 1 mol/l (1 N), con determinación de los valores de equivalencia al medir la derivada de la curva.

5 Cl^- se midió mediante valoración potenciométrica con AgNO_3 , 0,2 mol/l (0,2N), también con determinación de valores de equivalencia al medir la derivada de la curva.

10 Todos los otros elementos se analizaron con un método estándar usando espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP), después de la dilución de la muestra de solución, la acidificación con HCl de la muestra, la filtración sobre una membrana de 0,45 μm , y el sólido recuperado se solubilizaba después de fusión alcalina y redisolución a fin de que se completara en el elemento medido relacionado.

15 A continuación, las muestras de las corrientes de purga se caustificaron en un reactor de laboratorio agitado a 95°C durante 2 horas después de la adición de cal viva en una relación estequiométrica con un exceso de 15% de cal, en lo que se refiere al contenido de carbonato y bicarbonato sódico de las corrientes de purga, y en lo que se refiere a las ecuaciones [1] y [2] listadas anteriormente en la presente memoria descriptiva. Antes de la adición de cal, agua se añadió opcionalmente agua de modo que la concentración final de hidróxido sódico de la solución fuera aproximadamente 10+/-1% en peso. Durante la caustificación, se inyectó continuamente nitrógeno gaseoso (N_2) a una velocidad de aproximadamente 50 l/h en la bóveda del reactor de 5 litros usado, para evitar la carbonatación de la solución cáustica con CO_2 del aire ambiental.

20 Después de 2 horas, en las que tenían lugar la caustificación de carbonato/bicarbonato sódico en hidróxido sódico y en un fango de carbonato cálcico, la suspensión del reactor se filtró con un filtro de acero inoxidable equipado con una membrana de Teflon de 5 μm de porosidad para separar y obtener una solución de hidróxido sódico (de una concentración de aproximadamente 10% de NaOH); y el fango de carbonato cálcico formado por la caustificación de la corriente de purga se retenía sobre la membrana del filtro.

25 Analiza de las soluciones acuosas de hidróxido sódico obtenidas se dan en las respectivas tablas 5 a 8 (columnas 3).

30 Las soluciones de hidróxido sódico se concentraron a continuación:

- hasta una solución concentrada de aproximadamente 30-39% de NaOH (ejemplos 3 y 4) al poner el contenido del reactor a 95°C y bajo un vacío de 600 mbar,
- hasta una solución concentrada de aproximadamente 43-46% de NaOH (ejemplos 5 y 6) al poner el contenido del reactor a 115°C y bajo un vacío de 650 mbar, y al retirar parte del agua de la solución de hidróxido sódico y siguiendo la cantidad de condensados obtenidos para detener la evaporación de agua cuando se obtenía el valor buscado de condensados acuosos para una concentración de NaOH final dada.

40 Las suspensiones obtenidas, en las que parte: cloruro sódico, sulfato sódico y carbonato sódico se precipitaban como un sólido durante la concentración de hidróxido sódico, se filtraron para separar la solución de NaOH concentrada que se recuperó y se analizó, a partir de sólido precipitado obtenido. El filtro usado se calentó a 95°C y se equipó con una membrana de Teflon de 5 μm de porosidad, y se hizo funcional bajo presión (a 1,5 bar), alimentado con nitrógeno (N_2) gaseoso para evitar la carbonatación de la solución cáustica.

45 Las soluciones acuosas concentradas de hidróxido sódico así obtenidas se analizaron en los elementos químicos listados y se compararon con la concentración de la solución en estos elementos antes de la caustificación y antes de la concentración de la solución cáustica. Los resultados de los análisis se dan en las tablas 5 a 8, junto con la purificación de impurezas retirada de la solución de purga expresada en % en peso.

50 Para la solución de caustificación (solución acuosa de hidróxido sódico o 'solución después de las etapas f) a g)'), se usó la concentración de cloruros (expresada como NaCl) como un indicador para determinar el factor de dilución/concentración con la corriente de purga original.

55 Para la solución de concentración/evaporación (solución acuosa concentrada de hidróxido sódico o 'solución después de las etapas f) a i)'), la concentración de hidróxido (expresada como NaOH) se usó como un indicador para determinar el factor de dilución/concentración en comparación con la solución acuosa de hidróxido sódico o en comparación con la solución de la corriente de purga original.

Los resultados del análisis (columna 4 de las tablas) muestran que la etapa de caustificación f) y la etapa de filtración g) asociada del fango de carbonato cálcico (más sulfato cálcico) permite una purificación eficaz de la corriente de purga en las siguientes impurezas:

bario (Ba), berilio (Be) bismuto (Bi), cobre (Cu), magnesio (Mg), fósforo (P) expresado en fosfato, sílice (Si), estroncio (Sr), azufre (S) expresado en sulfato, titanio (Ti), y en un grado menor en arsénico (As), boro (B), potasio (K), litio (Li), molibdeno (Mo).

5 Los resultados del análisis (columnas 6 de las tablas 5 a 8) muestran que la etapa de concentración h) con evaporación de agua de la solución cáustica y la cristalización de parte de las sales de carbonato sódico, cloruro sódico y sulfato sódico, como un sólido cristalizado, seguida a continuación por la etapa de separación i) de dicho sólido cristalizado de la solución acuosa concentrada de hidróxido sódico, permiten una purificación eficaz de la corriente de purga en las siguientes impurezas: calcio (Ca), cloruro (Cl⁻), cobre (Cu), plomo (Pb), azufre (S) expresado como sulfato, selenio (Se), telurio (Te), talio (Tl) que se coprecipitan con el sólido cristalizado.

10 Por lo tanto, la combinación de las etapas globales f) a i) (véanse las columnas 7 de las tablas 5 a 8) permiten disminuir la cantidad de impurezas que comprenden al menos uno de los siguientes elementos químicos:

15 arsénico (As), bario (Ba), berilio (Be), bismuto (Bi), boro (B), calcio (Ca), cloruro (Cl⁻), cobre (Cu), plomo (Pb), litio (Li), magnesio (Mg), molibdeno (Mo), níquel (Ni), fósforo (P) expresado como fosfato, potasio (K), selenio (Se), sílice (Si), estroncio (Sr), azufre (S) expresado como sulfato, telurio (Te), talio (Tl), estaño (Sn), titanio (Ti). Si la divulgación de cualesquiera patentes, solicitudes de patente y publicaciones entra en conflicto con la descripción de la presente solicitud hasta el punto que pueda hacer que un término no sea claro, tendrá preferencia la presente descripción.

ES 2 625 161 T3

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		Corriente de purga	Cal	H ₂ O	Fango de CaCO ₃	10% de NaOH	10% de NaOH	10% de NaOH para EV	Vapor de agua para EV	Condensados de EV	Salida de NaCl de purga	30% de NaOH	Evap H ₂ O
Na ₂ CO ₃	t/h	17				2,5	0,2	2,3			1,9	0,3	
NaCl	t/h	8				8	0,7	7,3			5,7	1,6	
NaOH	t/h					11	0,9	10,1			0	10,1	
CaO	t/h		8,1		0,4								
CaCO ₃	t/h				13,7								
H ₂ O	t/h	75,2		24	8,2	88,5	7,5	81	26,8	58,6	3,7	21,5	27,7
MATERIALES INERTES	t/h		0,4		0,4								
Total	t/h	100,0	9,0		23,0	110,0	9,0	101,0	27,0	59,0	11,0	34,0	28,0
Na ₂ CO ₃	%	17				2,3	2,3	2,3			17,1	1	
NaCl	%	8				7,2	7,2	7,2			50	4,9	
NaOH	%					10	10	10				30	
CaO	%		95		1,8								
CaCO ₃	%				60,3								
H ₂ O	%	75		100	36	80,5	80,5	80,5	100	100	32,9	64,1	100
MATERIALES INERTES	%		5		1,9								

Tabla 3 : Ejemplo 1 - flujo y balance de masas – Tratamiento de purga con NaOH concentrado hasta 30%.

ES 2 625 161 T3

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		Corriente de purga	Cal	H ₂ O	Fango de CaCO ₃	10% de NaOH	10% de NaOH	10% de NaOH para EV	Vapor de agua para EV	Condensados de EV	Salida de NaCl de purga	30% de NaOH	Evap H ₂ O
Na ₂ CO ₃	t/h	17,0				2,6	0,2	2,4			2,4	0,0	
NaCl	t/h	8,0				8,0	0,7	7,3			7,0	0,3	
NaOH	t/h					10,8	0,9	9,9			0,0	9,9	
CaO	t/h		8,0		0,4								
CaCO ₃	t/h				13,5								
H ₂ O	t/h	74,9		22,6	8,1	87,0	7,5	79,5	31,5	68,9	4,6	9,6	32,5
MATERIALES INERTES	t/h		0,4		0,4								
Total	t/h	100	8,4	22,6	22,4	108,4	9,3	99,1	31,5	68,9	14,0	19,8	32,5
Na ₂ CO ₃	%	17,0				2,4	2,4	2,4			16,8	0,2	
NaCl	%	8,0				7,4	7,4	7,4			50,0	1,5	
NaOH	%					10,0	10,0	10,0				50,0	
CaO	%		95,0		1,8								
CaCO ₃	%				60,3								
H ₂ O	%	75,0		100,0	36,0	80,2	80,2	80,2	100,0	100,0	33,2	48,3	100,0
MATERIALES INERTES	%		5		1,9								

Tabla 4 : Ejemplo 2 - flujo y balance de masas – Tratamiento de purga con NaOH concentrado hasta 50%

Ejemplo de Prueba 3 Análisis de Soluciones	Solución de la corriente de purga	Solución después de las etapas f) a g)	Reducción de impurezas en solución después de las etapas f) a g) (basada en ΔNaCl)	Solución después de las etapas f) a i)	Reducción de impurezas en solución después de las etapas h) a i) (basada en ΔNaOH)	Reducción de impurezas global en solución después de las etapas f) a i)
Concentración	g/kg	g/kg	%	g/kg	%	%
NaOH	0	94		305		
Na ₂ CO ₃	163	48		28	82	
NaHCO ₃	11	0		0		
NaCl	44	49		53	66	66
Concentración	mg/kg	mg/kg presentados para 10% de NaOH	%	mg/kg presentados para 30% de NaOH	%	%
Ba	2,1	<0,11	> 95	<0,17		> 95
Ca	2,3	90,0		19,3	93	93
Li	13	11	26	37,3		26
Mg	2,5	0,9	69	2,4	16	74
Na	-	115624		263636	30	30
P como PO ₄	1237	75	95	319		95
Pb	0,6	<1,1		2,4		-
S como SO ₄	15788	18101		6684	89	89
Si	545	329	46	187	82	91
Sr	0,10	<0,1	>7	0,17	<52	<56
Ti	0,02	<0,2		0,34	<52	<52

5 Tabla 5 : Ejemplo 3 – Análisis de soluciones y porcentajes de reducciones de impurezas en las soluciones:

- etapas f) a g): caustificación y separación de sólidos
- etapas h) a i): concentración-evaporación/separación
- etapas f) a i): caustificación/separación, + concentración-evaporación/separación.

10

Ejemplo de Prueba 4 Análisis de Soluciones	Solución de la corriente de purga	Solución después de las etapas f) a g)	Reducción de impurezas en solución después de las etapas f) a g) (basada en ΔNaCl)	Solución después de las etapas f) a i)	Reducción de impurezas en solución después de las etapas h) a i) (basada en ΔNaOH)	Reducción de impurezas global en solución después de las etapas f) a i)
Concentración	g/kg	g/kg	%	g/kg	%	%
NaOH	0	88		392		
Na ₂ CO ₃	156	59		24	91	
NaHCO ₃	13	0		0		
NaCl	44	47		31	85	85
Concentración	mg/ kg	mg/kg presentados para 10% de NaOH	%	mg/kg como tales	%	%
Ag	0,05	<0,02	>63	<0,04		>63
As	7,7	7,8	5	31,4	10	14
B	295	300	5	1160	13	17
Ba	3,3	0,03	99	0,04	70	99,7
Bi	1,6	<0,2	> 89	<0,40		> 89
Ca	2,3	8,6		5,9	85	85
Co	1,3	0,12	91	1,24		91
Cu	1,4	0,5	67	<0,20		67
K	2860	3065		12360	9	9
Li	12,3	11,2	15	47,4	5	19
Na	93000	95000		238000	44	44
P como PO ₄	1290	120	91	460	14	92
Pb	0,6	0,7		1,9	42	42
S como SO ₄	13500	14570		4300	93	93
Sb	1,5	1,4	14			14
Se	2,4	2,4	5	9,2	13	18
Si	650	565	19	1970	22	36
Sr	1,4	0,02	99	<0,02	>78	99,7
Te	1,6	1,4	19	6,2	2	20
Ti	0,19	0,05	75			75
Tl	1,6	1,6	5	0,5	93	94
W	0,56	0,54	10			10

Tabla 6 : Ejemplo 4 – Análisis de soluciones y porcentajes de reducciones de impurezas en las soluciones:

- 5 - etapas f) a g): caustificación y separación de sólidos
- etapas h) a i): concentración-evaporación/separación
- 10 - etapas f) a i): caustificación/separación, + concentración-evaporación/separación.

ES 2 625 161 T3

Ejemplo de Prueba 5 Análisis de Soluciones	Solución de la corriente de purga	Solución después de las etapas f) a g)	Reducción de impurezas en solución después de las etapas f) a g) (basada en ΔNaCl)	Solución después de las etapas f) a i)	Reducción de impurezas en solución después de las etapas h) a i) (basada en ΔNaOH)	Reducción de impurezas global en solución después de las etapas f) a i)
Concentración	g/kg	g/kg	%	g/kg	%	%
NaOH	0	118		437		
Na ₂ CO ₃	174	39		14	91	
NaHCO ₃	16	0		0		
NaCl	29	32		23	80	80
Concentración	mg/ kg	mg/kg presentados para 12% de NaOH	%	mg/kg presentados para 44% de NaOH	%	%
As	4,9	4,7	12			12
B	163	141	22			22
Ba	5,9	0,11	98	0,06	86	100
Ca	2,2	17,6		21,7	66	66
K	1900	1368	35			35
Li	10	7,0	37			37
Mg	3,0	0,80	76			76
Mo	18	18,1	9			9
P en PO ₄	930	53	95	147	24	96
Pb	0,3	<0,6		1,3	45	45
S en SO ₄	15100	14200		3200	94	94
Sb	0,4	0,37	16	1,07	22	34
Se	0,5	0,8		1,5	48	48
Si	152	237		799	8	8
Sn	<0,3	<0,6		<1,0		
Sr	0,2	0,07	67	<0,04	> 85	> 95
Te	<0,4	0,4		0,8	51	51

Tabla 7 : Ejemplo 5 – Análisis de soluciones y porcentajes de reducciones de impurezas en las soluciones:

- 5 - etapas f) a g): caustificación y separación de sólidos
- etapas h) a i): concentración-evaporación/separación
- etapas f) a i): caustificación/separación, + concentración-evaporación/separación.

10

ES 2 625 161 T3

Ejemplo de Prueba 6 Análisis de Soluciones	Solución de la corriente de purga	Solución después de las etapas f) a g)	Reducción de impurezas en solución después de las etapas f) a g) (basada en ΔNaCl)	Solución después de las etapas f) a i)	Reducción de impurezas en solución después de las etapas h) a i) (basada en ΔNaOH)	Reducción de impurezas global en solución después de las etapas f) a i)
Concentración	g/kg	g/kg	%	g/kg		%
NaOH	0	111		460		
Na ₂ CO ₃	171	28		11	90	
NaHCO ₃	17	0		0		
NaCl	36	35		29	80	80
Concentración	mg/ kg	mg/kg presentados para 11% de NaOH	%	mg/kg como tales	%	%
Al	<0,3	8,2		31	9	9
As	6,2	5,4	10	18	23	31
B	176	169	2	560	20	22
Ba	7,6	0,13	98	<0,03	> 94	99,9
Be	1,5	0,63	58	2,4	9	62
Bi	1,8	<0,8	54	<0,8		54
Ca	2,2	17		19	73	73
Cd	<0,08	<0,08		<0,08		
Co	1,6	0,12	92	0,52		92
Cu	1,5	1,18	19	<0,24	> 95	>96
K	1929	1893		6187	21	21
Li	12	9,0	21	32	15	33
Mg	3,3	0,66	79	2,5	9	81
Mo	21	21		64	25	25
P en PO ₄	995	43	96	114	37	97
Pb	<0,8	<0,81		1,2	63	63
S en SO ₄	20600	17800		3900	95	95
Sb	2,0	1,15	42	3,6	25	56
Se	2,7	2,5	4	1,1	90	90
Si	788	201	74	552	34	83
Sn	1,0	1,5		4,2	35	35
Sr	1,8	0,09	95	0,06	85	99
Te	2,1	2,0		0,7	92	92
Tl	2,2	1,8	15	0,6	93	94
V	5,3	5,6		21	11	11

Tabla 8 : Ejemplo 6 – Análisis de soluciones y porcentajes de reducciones de impurezas en las soluciones:

- etapas f) a g): caustificación y separación de sólidos
- 5 - etapas h) a i): concentración-evaporación/separación
- etapas f) a i): caustificación/separación, + concentración-evaporación/separación.

REIVINDICACIONES

1. Un método para tratar una corriente de purga derivada de un cristalizador de carbonato sódico anhidro, o un cristalizador de monohidrato de carbonato sódico, o un cristalizador de decahidrato de carbonato sódico, o un cristalizador de sesquicarbonato sódico, o un cristalizador de wegscheiderita, o un cristalizador de bicarbonato sódico, comprendiendo dicha corriente de purga carbonato sódico (Na_2CO_3) y/o bicarbonato sódico (NaHCO_3) en una cantidad de al menos 7% de alcalinidad total expresada como peso equivalente de Na_2CO_3 , y al menos 1% en peso de una sal sódica seleccionada entre cloruro sódico, sulfato sódico y mezclas de los mismos,
- comprendiendo el método las siguientes etapas:
- 10 - f) caustificar al menos 50% en moles del sodio del carbonato sódico y/o bicarbonato sódico, en una solución acuosa de hidróxido sódico y en un fango de carbonato cálcico mediante la reacción de la corriente de purga al añadir cal, en presencia de agua;
- g) separar el fango de carbonato cálcico de la solución acuosa de hidróxido sódico;
- 15 - h) concentrar la solución acuosa de hidróxido sódico al retirar parte del agua a fin de obtener: una solución acuosa concentrada de hidróxido sódico que comprende al menos 25% de NaOH, y un sólido cristalizado que comprende carbonato sódico y que comprende cloruro y/o sulfato sódico, en donde la cal añadida en la etapa f) y el agua retirada en la etapa h) se controlan de modo que la relación en peso de carbonato sódico a la suma del cloruro sódico y/o sulfato sódico en el sólido cristalizado sea como mucho 2,
- 20 - i) separar el sólido cristalizado que comprende carbonato sódico y cloruro y/o sulfato sódico de la solución acuosa concentrada de hidróxido sódico, dicho sólido cristalizado para ser eliminado o para ser revalorizado adicionalmente,
- j) preferiblemente reciclar al menos una parte de la solución acuosa concentrada de hidróxido sódico al cristalizador de carbonato sódico anhidro, o al cristalizador de monohidrato de carbonato sódico, o al cristalizador de decahidrato de carbonato sódico, o al cristalizador de sesquicarbonato sódico, o al cristalizador de bicarbonato, o a procedimientos aguas arriba del cristalizador de carbonato sódico anhidro, o del cristalizador de monohidrato de carbonato sódico, o del cristalizador de decahidrato de carbonato sódico, o del cristalizador de sesquicarbonato sódico, o del cristalizador de bicarbonato.
- 25
- 30 2. El método según la reivindicación 1, en el que la corriente de purga comprende como mucho 33% de Na_2CO_3 o como mucho 16% de NaHCO_3 .
3. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la corriente de purga comprende como mucho 15% de NaCl o como mucho 10% de Na_2SO_4 .
- 35 4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la corriente de purga comprende al menos una impureza de una sal soluble o al menos una impureza soluble de depósitos meneros seleccionados de: una mena de trona, nacolita o wegscheiderita, comprendiendo dicha sal soluble o impureza soluble al menos un elemento de: As, Ba, Be, Bi, B, Ca, Co, Cu, F, K, Li, Mg, Mo, P, Pb, Se, Si, Sn, Sr, Te, Tl, Ti, V, W, y en el que dicha sal soluble o impureza soluble se retira al menos parcialmente en la etapa f) a i) de la corriente de purga.
- 40 5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la cantidad de cal y de agua presente en la etapa f) se controla de modo que la solución acuosa de hidróxido sódico comprenda al menos 6, preferiblemente al menos 8, más preferiblemente al menos 10% de NaOH.
- 45 6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la cantidad de cal y de agua presente en la etapa f) se controla de modo que la solución acuosa de hidróxido sódico comprenda como mucho 14, preferiblemente como mucho 13, más preferiblemente como mucho 11% de NaOH.

7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la cantidad de agua retirada en la etapa h) se adapta de modo que la solución acuosa concentrada de hidróxido sódico comprenda como mucho 7% de NaCl y/o como mucho 2,5% de Na₂SO₄.

5 8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la corriente de purga es una purga derivada de un cristalizador de decahidrato de carbonato sódico o de un cristalizador de sesquicarbonato sódico.

10 9. El método según la reivindicación 8, en el que el cristalizador de decahidrato de carbonato sódico o el cristalizador de sesquicarbonato sódico son cristalizadores en los que una purga procedente de un cristalizador de monohidrato de carbonato sódico se trata a fin de controlar el cloruro sódico y/o el sulfato sódico del cristalizador de monohidrato sódico.

15 10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la corriente de purga comprende cloruro sódico y/o sulfato sódico, y la cal añadida en la etapa f) y el agua retirada en la etapa h) se controlan de modo que la relación en peso de carbonato sódico a la suma del cloruro sódico y/o sulfato sódico en el sólido cristalizado en la etapa h) sea como mucho 1,5, o como mucho 1, o como mucho 0,6, o como mucho 0,4.

20 11. Un método para producir una sal de carbonato sódico o una sal de bicarbonato sódico a partir de una solución de carbonato/bicarbonato sódico derivada de una mena de carbonato/bicarbonato sódico tal como menas de trona, nacolita y wegsheiderita, o de agua lacustre con carbonato/bicarbonato sódico, o de un sólido recuperado, o de un agua de mina, comprendiendo dicha menas, aguas o sólido carbonato/bicarbonato sódico,

que comprende las siguientes etapas:

25 - a) opcionalmente pretratar la solución de carbonato/bicarbonato sódico al retirar parte de los materiales orgánicos y/o cambiar la relación molar de carbonato/bicarbonato a fin de obtener una solución de carbonato/bicarbonato sódico pretratada opcional;

- b) cristalizar de la solución de carbonato/bicarbonato sódico o de la solución de carbonato/bicarbonato sódico opcionalmente pretratada

30 una sal de carbonato sódico o una sal de bicarbonato sódico con uno de los medios seleccionados de la lista de: cristalización por evaporación, evaporación con enfriamiento, cristalización con carbonación y combinaciones de las mismas,

generando dicha etapa de cristalización de la sal de carbonato sódico o la sal bicarbonato sódico unas aguas madres, comprendiendo dichas aguas madres carbonato o bicarbonato sódico, cloruro sódico o sulfato sódico y agua;

35 - c) separar la sal de carbonato sódico o la sal de bicarbonato sódico de las aguas madres;

- d) reciclar parte de las aguas madres de nuevo a una de la etapa a) o la etapa b) y retirar parte de las aguas madres a fin de generar una corriente de purga para controlar la concentración de cloruro sódico y/o sulfato sódico en las aguas madres de la etapa de cristalización b),

40 - e) tratar la corriente de purga según el método de las reivindicaciones 1 a 10.

12. El método según la reivindicación 11, en el que la sal de carbonato sódico es monohidrato de carbonato sódico,

y en el que la solución de carbonato/bicarbonato es una solución de minería de soluciones de mena de trona y/o un agua de mina de mena de trona y/o un sólido recuperado que comprende carbonato sódico,

45 comprendiendo dicha solución de carbonato/bicarbonato al menos 10, preferiblemente al menos 12% de alcalinidad total expresada como carbonato sódico y comprendiendo cloruro sódico y/o sulfato sódico,

en donde:

- la etapa a) comprende :

- 5
 - una calcinación en húmedo en una o varias etapas para descarboxilar parcialmente la solución de carbonato/bicarbonato hasta un contenido de bicarbonato sódico de menos de 5, preferiblemente menos de 4, más preferiblemente menos de 2,5% en peso de NaHCO_3 , y
 - una operación de evaporación de agua para incrementar la alcalinidad total de la solución de carbonato/bicarbonato que sale de la etapa a) hasta al menos 20, preferiblemente al menos 25%, expresado como carbonato sódico, y
- 10
 - una calcinación cáustica para descarboxilar parcialmente adicionalmente la solución de carbonato/bicarbonato hasta un contenido de bicarbonato sódico de la solución de carbonato/bicarbonato que sale de la etapa a) de menos de 4, más preferiblemente menos de 2,5% en peso de NaHCO_3 , usando al menos parcialmente el hidróxido sódico de la solución acuosa concentrada de hidróxido sódico;
- la etapa b) comprende cristalizar de la solución de carbonato/bicarbonato que sale de la etapa a) una sal de carbonato en la forma de sal de monohidrato de carbonato sódico o una sal de carbonato sódico anhidro con uno de los medios seleccionados de la lista de: cristalización por evaporación, evaporación con enfriamiento;
- 15
- la etapa c) comprende separar la sal (monohidrato o anhidra) de carbonato sódico de las aguas madres de la etapa b), y secar/calcinar la sal (monohidrato o anhidra) de carbonato sódico hasta carbonato sódico anhidro.

13. El método según la reivindicación 12, en el que :

- 20 - la etapa e) comprende tratar la corriente de purga para controlar la concentración de cloruro sódico y/o sulfato sódico en las aguas madres de la etapa de cristalización b), en tres etapas:
 - 25
 - en primer lugar, opcionalmente, disminuir la concentración de bicarbonato sódico de la corriente de purga al añadir hidróxido sódico, para obtener como mucho 2, preferiblemente como mucho 1, más preferiblemente como mucho 0,4, lo más preferiblemente como mucho 0,1% en peso de bicarbonato sódico,
 - 30
 - en segundo lugar, enfriar y evaporar agua de la corriente de purga y cristalizar al menos 20, preferiblemente al menos 30, más preferiblemente al menos 50% del carbonato sódico procedente de la corriente de purga en cristales de decahidrato de carbonato sódico, separar los cristales de decahidrato de carbonato sódico de las segundas aguas madres, y recuperar dichos cristales de decahidrato de carbonato sódico para que sean procesados adicionalmente para recuperar el correspondiente carbonato sódico, tal como reciclándolo en la etapa a) o la etapa b),
 - en tercer lugar, tratar las segundas aguas madres como una nueva corriente de purga con el método según las reivindicaciones 1 a 8.

14. El método según la reivindicación 12, en el que :

- 35 - la etapa e) comprende tratar la corriente de purga para controlar la concentración de cloruro sódico o sulfato sódico en las aguas madres de la etapa de cristalización b), en tres etapas:
 - 40
 - en primer lugar, opcionalmente, carbonatar parcialmente la corriente de purga con dióxido de carbono para obtener de 0,5 a 1,5 moles de bicarbonato sódico por mol de carbonato sódico,
 - en segundo lugar, cristalizar mediante enfriamiento o mediante evaporación de agua, o mediante carbonatación, al menos 20, preferiblemente al menos 30, más preferiblemente al menos 35% del carbonato sódico procedente de la corriente de purga en sesquicarbonato sódico, separar los cristales de sesquicarbonato sódico de las segundas aguas madres y recuperar los cristales de sesquicarbonato sódico para que sean procesados adicionalmente para recuperar el valor correspondiente del carbonato sódico y el bicarbonato sódico,
 - 45
 - en tercer lugar, tratar las segundas aguas madres como una nueva corriente de purga con el método de según las reivindicaciones 1 a 8.

FIGURA 1

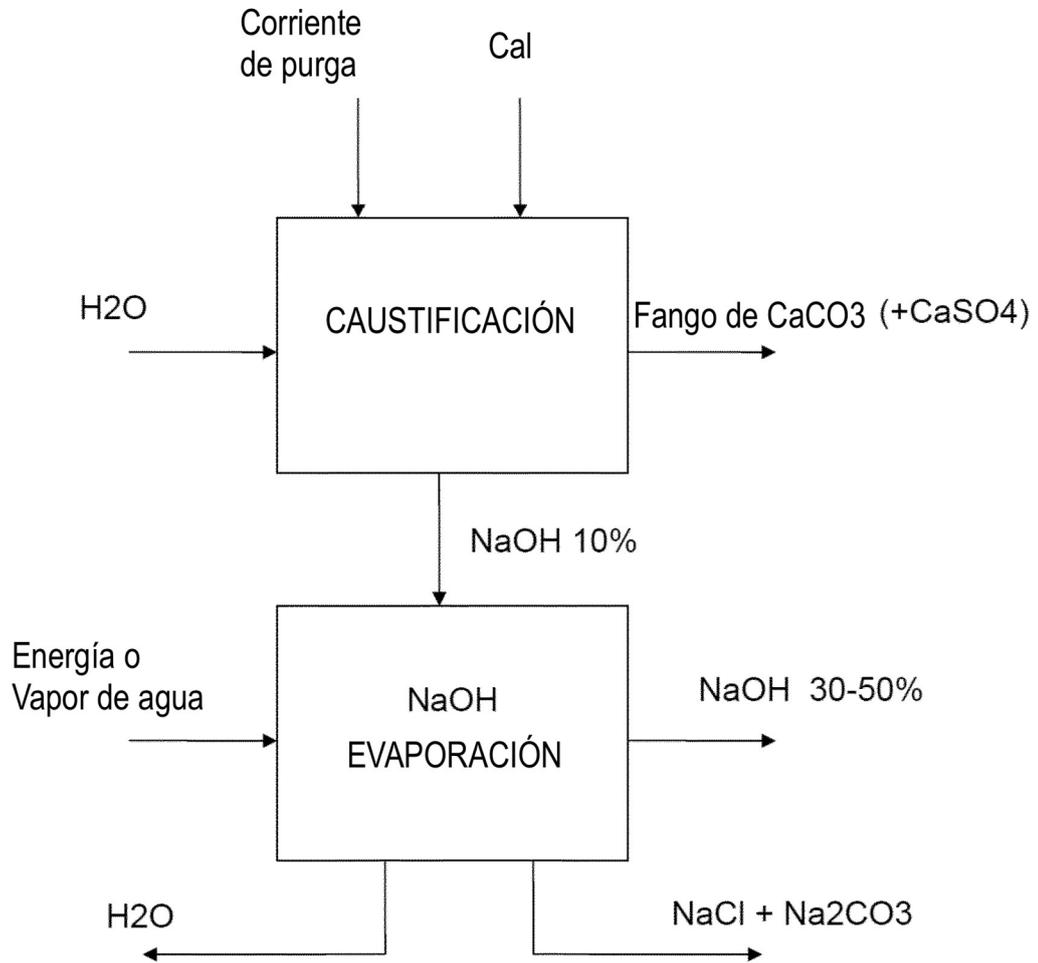


FIGURA 2

Tratamiento de la purga mediante caustificación

