

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRÓ DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	11	429003	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACIÓN		
			6 AGO. 1974		

P.- 58.364

PATENTE DE INVENCION

C66/RGMS/
SPAIN

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
51	NUMERO				
	37413		7-8-73		Gran Bretaña

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
----	---------------------	----	-----------------------------	----	-----------------------------------

64	TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAS DE PASTA DE MADERA"	

71	SOLICITANTE (S)
ERCO ENVIROTECH LTD.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
2 Gibbs Road, Islington, Ontario M9B 1R1, Canadá	

72	INVENTOR (ES)
Douglas W. Reeve	

DELIC

73	TITULAR (ES)
----	--------------

74	REPRESENTANTE
D. ALFONSO DIEZ DE RIVERA	



CAMPO DEL INVENTO

El presente invento se refiere a la separación de sales disueltas, típicamente cloruro sódico, de lejías de sulfuro, típicamente soluciones acuosas de sulfuro sódico formadas en las operaciones de recuperación y regeneración de fábricas de pasta de madera.

5

ANTECEDENTES DEL INVENTO

Generalmente en la producción de pasta de madera adecuada para la formación de papel, la madera u otro material fibroso celulósico en bruto, se somete a una digestión química en un líquido de reducción a pasta para formar una pasta del material celulósico fibroso. En el presente invento, la lejía de reducción a pasta contiene o consiste en sulfuro sódico. Después la pasta es sometida a las operaciones de abrillantamiento y purificación en una instalación de blanqueo.

15

20

25

La lejía de reducción a pasta agotada procedente de la digestión se somete usualmente a una serie de operaciones de recuperación y regeneración para recuperar los productos químicos de la re-



ducción a pasta no utilizados y para proporcionar lejía de reducción a pasta de nueva aportación.

Un procedimiento de reducción a pasta ampliamente utilizado es el procedimiento Kraft.

5 Aunque el presente invento será descrito en lo que sigue con referencia particular a fábricas de tipo Kraft, el procedimiento del invento también es aplicable a otras operaciones de fábricas de pasta de
10 madera que utilizan sulfuro sódico o en las cuales el sulfuro sódico acuoso se produce como producto intermedio. Típicos de tales procedimientos adicionales son el Kraft con elevado rendimiento de tratamiento previo, y los procedimientos de sulfitos basados en álcalis y sodio.

15 En el procedimiento Kraft convencional, el material fibroso celulósico en bruto, generalmente trozos de madera, es digerido por calentamiento, en una lejía de reducción a pasta, conocida como lejía blanca y que contiene sulfuro sódico e hidróxido
20 sódico en calidad de productos químicos activos para la reducción a pasta para proporcionar una pasta y una lejía de reducción a pasta agotada, conocida como lejía negra. La lejía negra, se separa de la pasta por lavado en un lavador de material pardo y luego
25 se hace pasar la pasta a una instalación de blan-



5 007 1974

queo para las operaciones de abrillantamiento y purificación.

La lejía negra se hace pasar luego al sistema de recuperación y regeneración en el cual la lejía negra se concentra primeramente, usualmente por evaporación, y la lejía negra concentrada se quema en un horno para obtener una masa fundida que contiene carbonato sódico y sulfuro sódico. Un compuesto que contiene sodio y azufre, generalmente sulfato sódico, se añade a la lejía negra generalmente antes de la alimentación de la lejía negra concentrada al horno, aunque tales compuestos que contienen sodio y azufre pueden añadirse en cualquier otro sitio conveniente, tal como a la lejía blanca antes de la etapa de digestión, para reponer las pérdidas de cantidades valiosas de sodio y azufre del sistema de recuperación.

La masa fundida se disuelve en agua dando una lejía verde en bruto que luego se clarifica para eliminar los sólidos sin disolver. La lejía verde clarificada, que contiene disueltas cantidades de carbonato sódico y sulfuro sódico, se caustifica con cal apagada con lo cual el carbonato sódico se convierte en hidróxido sódico y lodo de carbonato cálcico. La lejía resultante es lejía blanca que luego puede recircularse a la etapa de digestión para propor-



cionar al menos parte de la lejía de reducción a pasta.

Las operaciones de la instalación de blanqueo implican generalmente una secuencia de etapas de abrillantamiento y purificación, junto con etapas de lavado. Las etapas de abrillantamiento implican el empleo de agentes de blanqueo, y en el presente invento, al menos una de las etapas de abrillantamiento implica preferiblemente el empleo de al menos un agente de blanqueo que contiene cloro. Tales agentes de blanqueo que contienen cloro incluyen cloro, dióxido de cloro, monóxido de cloro e hipoclorito sódico.

La etapa de purificación generalmente implica el tratamiento con una solución de hidróxido sódico, y usualmente es conocida como etapa de extracción cáustica. En algunos casos, las etapas de blanqueo y extracción cáustica pueden combinarse por ejemplo, utilizando la operación denominada "blanqueo con oxígeno". Sin embargo, cuando se usa el blanqueo con oxígeno, en este invento se utiliza preferiblemente en combinación con una o más operaciones de blanqueo que emplean productos químicos de blanqueo que contienen cloro.

Una operación de blanqueo particular que



ha sido empleada implica un blanqueo inicial de la pasta con una solución acuosa que contiene cloro o una mezcla de dióxido de cloro y cloro, un lavado intermedio, una extracción cáustica utilizando solución acuosa de hidróxido sódico, otro lavado, un blanqueo con una solución acuosa de dióxido de cloro, otro lavado, otra extracción cáustica empleando hidróxido sódico, otro lavado, un blanqueo final con solución de dióxido de cloro y un lavado final. Esta es la operación denominada CEDED. El presente invento será descrito con referencia particular a este método, aunque pueden emplearse otros métodos, tales como, el empleo de una solución acuosa que contiene aproximadamente 100 % de dióxido de cloro en la primera etapa de blanqueo.

La operación CEDED anteriormente descrita puede efectuarse empleando el procedimiento denominado "blanqueo dinámico" reivindicado en la Patente Canadiense nº 783.483. En este procedimiento, las soluciones de tratamiento de la pasta se hacen pasar sucesivamente a través de una esterilla de fibras en las cuales las fibras se mantienen relativamente estacionarias unas con respecto a las otras. Las etapas de lavado, excepto las del lavado después de la última etapa de blanqueo y la secuencia de purificación



pueden omitirse.

Las aguas de lavado agotadas proceden-
tes de las instalaciones de blanqueo generalmente
han sido descargadas en masas de agua, tales como
5 corrientes, ríos, lagos y océanos, sin que se haya
hecho ningún intento para recuperar de las mismas
los productos químicos que contienen, aunque en al-
gunos casos han sido efectuadas operaciones de recu-
peración de partículas sólidas. Una de las princi-
10 pales razones por las que no se ha intentado recupe-
rar estos productos químicos es debido a que los mis-
mos están muy diluïdos y son de escaso valor. La ins-
talación de blanqueo también produce lejía de blan-
queo agotada y efluentes de extracción cáustica ago-
15 tados. Estos efluentes tienen un color rechazable y
son tóxicos y perjudiciales para la vida acuática y
marina y contaminan puesto que contienen fibras y
materiales que consumen el oxígeno presente en el
agua. Es deseable evitar tal contaminación ambiental
20 y por consiguiente evitar la descarga de estos efluen-
tes de las fábricas.

Debido al empleo de productos químicos
de blanqueo que contienen cloro y agentes de purifi-
cación que contienen sodio, el agua de lavado agota-
25 da contiene cantidades sustanciales de cloruro sódico.

10 23 111
-5 OCT 1974
SECRET

Además, cuando se mezclan los efluentes de la lejía de blanqueo agotada y los efluentes de la lejía de extracción cáustica agotada, al menos parte de las cantidades valiosas de cloro y sodio residuales se combinan para formar cloruro sódico. En el presente invento, los efluentes normalmente descargados, es decir, el agua de lavado agotada, los productos químicos de blanqueo agotados y la lejía de extracción cáustica agotada se mezclan preferiblemente para proporcionar una única corriente de efluente de la instalación de blanqueo, conocida como BPE y el efluente de la instalación de blanqueo no se descarga para residuos.

La cantidad de agentes de blanqueo que contienen cloro y la cantidad de hidróxido sódico utilizado como lejía de extracción cáustica están preferiblemente equilibradas para proporcionar aproximadamente un átomo de sodio por cada átomo de cloro, con lo cual estos productos químicos forman cloruro sódico y por tanto proporcionan un efluente neutro. La equivalencia de átomos de sodio y cloro en el efluente de la instalación de blanqueo es preferida de modo que el inventario de sodio global de la fábrica permanece por tanto inalterado. En la secuencia CEDED cuando el cloro o las mezclas de dióxido de cloro y



1974

cloro en la cual las proporciones de cloro asequi-
ble proporcionadas por el dióxido de cloro es ba-
ja, se emplea en la primera etapa una cantidad de
solución de hidróxido sódico en exceso de la requere-
5 rida para la extracción, que debe añadirse para
igualar los átomos de cloro presentes. Sino se aña-
de exceso, sólo puede recuperarse aproximadamente
el 40 al 50% de filtrado de la primera etapa de clo-
ración para igualar el equivalente estequiométrico
10 de los átomos de sodio utilizados en la extracción.
Sin embargo, en donde el cloro asequible es propor-
cionado predominantemente por dióxido de cloro, tí-
picamente por encima de aproximadamente 70%, las
cantidades de átomos de sodio y cloro son sustancial-
15 mente equivalentes y por consiguiente se prefiere em-
plear la última secuencia.

El cloruro sódico presente en el efluen-
te de la instalación de blanqueo puede también prove-
nir del cloruro sódico presente en la pasta de made-
20 ra cuando ésta se introduce en la instalación de blan-
queo. Tal cloruro sódico puede estar presente cuando
los troncos flotan en el agua del mar antes de la for-
mación de los trozos de madera de los mismos. El empleo
de troncos transportados por mar también hace que es-
25 té presente en la lejía negra cloruro sódico proceden-



te del lavado de la pasta en el lavador de material pardo. Además, si se emplea agua salada para proporcionar el agua de lavado de la instalación de blanqueado, el cloruro sódico se encuentra de nuevo presente para el efluente de la instalación de blanqueado.

Las sales de metal alcalino pueden introducirse en el sistema de la fábrica de pasta de madera, procedentes de otras fuentes, tales como del material fibroso celulósico propiamente dicho. Además, el cloruro sódico puede introducirse como contaminante de productos químicos de reposición, proporcionados por una fuente natural o formado como un producto de procedimiento químico. Por ejemplo, el producto químico de reposición puede ser sulfato sódico procedente de una fuente natural contaminada con cloruro sódico o hidróxido sódico formado por electrolisis de una solución de cloruro sódico y contaminado con cloruro sódico.

En el presente invento, el efluente de la instalación de blanqueado se añade preferiblemente a la operación de recuperación y regeneración de lejía agotada, y de este modo este efluente es retenido dentro de la fábrica. Se ha propuesto previamente en la patente Canadiense nº 832.347 y en la patente de EE.UU.



nº 3.698.995 reducir los problemas de contaminación ambiental de los efluentes de la instalación de blanqueo, utilizando las aguas de lavado agotadas para lavar la pasta en el lavador de material pardo. El empleo del agua de lavado agotada de este modo reduce la necesidad global de agua de la fábrica. En el presente invento se prefiere emplear el efluente de la instalación de blanqueo, que consiste en una mezcla de aguas de lavado agotadas, proporcionadas preferiblemente por lavado en contracorriente tal como se describe en la patente canadiense nº 832.347 y en la patente de EE.UU. nº 3.698.995, los productos químicos de blanqueo agotados y la lejía de extracción cáustica agotada lavan la pasta en el lavador de material pardo. Trabajando de este modo, se reduce la necesidad de agua, y además se crea una fábrica de pasta de madera "exenta de efluente" líquido.

En un modo particular de efectuar tal lavado en contracorriente en una secuencia CEDED en la cual la pasta se lava después de cada etapa, existe un flujo en contracorriente completo de lejías, principalmente lejías de blanqueo agotadas, lejías de extracción cáustica agotadas y agua de lavado, con respecto al flujo de pasta a través de la instalación de



blanqueo. En tal operación, el agua de nueva aportación o el agua blanca se hace pasar en contacto con la pasta después de la última etapa de blanqueo, siendo mezclada el agua de lavado agotada procedente de este lavado con la solución de dióxido de cloro agotada procedente de la última etapa de blanqueo. La mezcla resultante se divide en dos corrientes, siendo la corriente principal utilizada para lavar la pasta de la última etapa de extracción cáustica, y siendo el resto utilizado para mezclar con el efluente de extracción cáustica agotado de la última etapa de extracción cáustica, y siendo la mezcla utilizada parcialmente para mezclar con el efluente procedente de la etapa de lavado después de la etapa de blanqueo intermedio.

El resto de la mezcla se emplea como agua de lavado para lavar la pasta de la etapa de blanqueo intermedia. Los productos químicos de blanqueo agotados procedentes de esta etapa se mezclan con el material acuoso resultante de la última mezcla, representando el material resultante los efluentes combinados procedentes de las etapas subsiguientes de la instalación de blanqueo, siendo empleado parcialmente para lavar la pasta de esta primera etapa de extracción cáustica y parcialmente para lavar



la pasta de la primera etapa de blanqueo. El agua de lavado agotada procedente del lavado de la pasta de la primera etapa de extracción cáustica se mezcla con la lejía de extracción cáustica agotada procedente de la primera extracción cáustica y la mezcla se divide en dos corrientes, una de las cuales representa un efluente alcalino y la otra se emplea como agua de lavado para la pasta procedente de la primera etapa de blanqueo. El agua de lavado agotada de esta etapa se mezcla con productos químicos de blanqueo agotados procedentes de la primera etapa de blanqueo para proporcionar una lejía ácida, parte de la cual constituye un efluente ácido de la instalación de blanqueo.

Otra parte de la lejía ácida puede emplearse para mezclar con la pasta recibida del apilador de material pardo para proporcionar el agua requerida para dar a la pasta la consistencia necesaria en la primera etapa de blanqueo. Una parte adicional de la lejía ácida se emplea en calidad de medio acuoso para el cloro gaseoso utilizado en la primera etapa de blanqueo. De este modo, una parte de la lejía ácida, constituida por las últimas dos partes puede recircularse en la primera etapa de blanqueo.

La lejía ácida de productos químicos de



blanqueo agotada se mezcla con la lejía de extracción cáustica alcalina para proporcionar el efluente de la instalación de blanqueo que se emplea para lavar la pasta en el lavador de material pardo.

5 El efluente de la instalación de blanqueo puede introducirse en otras etapas de las operaciones de recuperación y regeneración, según se desee.

10 Además, el efluente de la instalación de blanqueo puede dividirse en dos o más corrientes que se introducen en sitios diferentes de las operaciones de recuperación y regeneración, por ejemplo, para proporcionar el agua de "lavado débil" o para diluir la lejía blanca concentrada.

15 La cantidad de cloruro sódico presente en el efluente de la instalación de blanqueo varía dependiendo de la secuencia de blanqueo que se emplea. En un método típico en el que se utilizan una mezcla de dióxido de cloro y cloro en la primera etapa
20 de una secuencia CEDED, la cantidad de cloruro sódico puede variar entre aproximadamente 60 y 80 Kg/tonelada de pasta dependiendo de la proporción de dicho dióxido de cloro utilizada. Típicamente, cuando el cloro total disponible en la primera etapa es proporcionado en un 70% por dióxido de cloro y en un 30%

- 5 OCT. 1974



por cloro, la cantidad es aproximadamente 60 Kg/tonelada de pasta.

La introducción del efluente de la instalación de blanqueo en las operaciones de recuperación y regeneración de la lejía de reducción a pasta cierra el sistema total para los efluentes líquidos y de aquí que el cloruro sódico no pueda ser purgado de la fábrica por medio de un efluente de la instalación de blanqueo desechado. El cloruro sódico permanece sin convertir en las etapas de recuperación de la lejía negra y por consiguiente se acumularía el sistema en la recirculación continuada de la lejía blanca regenerada.

Con el fin de impedir tal acumulación y al mismo tiempo utilizar los conceptos de una fábrica de pasta de madera exenta de efluente, es esencial eliminar el cloruro sódico del sistema. Tal eliminación de cloruro sódico, debe ser tal que los otros componentes valiosos utilizables como tal o convertibles en productos químicos de reducción a pasta no sean eliminados del sistema junto con el cloruro sódico y de aquí que se retenga el balance químico normal y económico. Además, se prefiere eliminar una cantidad de cloruro sódico de la fábrica equivalente a la cantidad introducida y/o producida



dentro de la fábrica, típicamente aproximadamente de 60 Kg/tonelada de pasta.

Por consiguiente el presente invento en un aspecto preferido está dirigido a la eliminación de la fábrica de cloruro sódico introducido en ella con el efluente de la instalación de blanqueado. Sin embargo, en su aspecto más amplio, el invento está dirigido a la eliminación de la fábrica del cloruro sódico presente en ella procedente de cualquier fuente, tal como una o más de las fuentes mencionadas anteriormente.

En la Patente Canadiense nº 915.361 y en la Patente de EE.UU. nº 3.746.612, se propuso eliminar el cloruro sódico de los procedimientos de regeneración y recuperación de la fábrica de pasta de madera por concentración de la lejía blanca, preferiblemente por evaporación, con el fin de precipitar y eliminar el cloruro sódico de la lejía blanca. Este procedimiento es satisfactorio y puede utilizarse para eliminar la cantidad deseada de cloruro sódico de la fábrica.

El cloruro sódico también se encuentra presente en la lejía verde antes de la caustificación junto con sulfuro sódico y carbonato sódico. La operación de caustificación efectuada normalmente so-



bre la lejía verde está expuesta por consiguiente
al contenido en cloruro sódico de la lejía verde,
que puede causar una disminución en la eficacia de
la operación de caustificación y por consiguiente
5 un aumento en la cantidad de carbonato sódico sin
caustificar presente en la lejía blanca y una dis-
minución en el contenido de alcalinidad ($\text{NaOH} +$
 Na_2S) de la lejía blanca en comparación con la caus-
tificación de la lejía verde para obtener lejía blan-
10 ca en ausencia de cloruro sódico. Además, la presen-
cia de cloruro sódico en la lejía verde puede cau-
sar problemas de corrosión en el recaustificador.
Por consiguiente sería ventajoso, que pudiera eli-
minarse el cloruro sódico del sistema antes de la
15 caustificación.

Sin embargo, no es posible emplear el
procedimiento descrito en la Patente Canadiense nº
915.361 antes mencionada y la patente de EE.UU. nº.
3.746.612 para precipitar el cloruro sódico directa-
20 mente de la lejía verde, debido a la presencia en
ella de cantidades importantes de carbonato sódico
que podrían precipitar.

RESUMEN DEL INVENTO

25 El presente invento hace posible recupe-



rar cloruro sódico del sistema después de la forma-
ción de la masa fundida y antes de la caustifica-
ción. El presente invento ampliamente está dirigido a
la separación de cloruro sódico de lejías de sulfuro
5 sódico que de modo usual están sustancialmente exen-
tas de hidróxido sódico.

En el procedimiento del presente invento, los
componentes de una masa fundida que contiene sulfuro só-
dico, carbonato sódico, sulfato sódico y cloruro sódico
10 se fraccionan para proporcionar una solución acuosa del
sulfuro de metal alcalino y cloruro de metal alcalino
y una masa sólida que contiene carbonato de metal alcali-
no y sulfato de metal alcalino sustancialmente exenta
de sulfuro de metal alcalino y cloruro de metal alcali-
15 no. Después, la solución acuosa de sulfuro de metal al-
calino y cloruro de metal alcalino se manipula para de-
positar de la misma el cloruro de metal alcalino, sien-
do separada la sal precipitada de la solución concentrada.

Además de sulfuro sódico, carbonato só-
20 dico y cloruro sódico, la lejía verde y la masa fun-
dida a partir de la cual se forma contiene común-
mente cantidades disueltas de otras sales, típi-
camente compuestos de sodio y azufre, principalmen-
te sulfato sódico, pero incluyendo también usual-
25 mente cantidades secundarias de sulfito sódico,



tiosulfato sódico y polisulfuro sódico debido a la operación ineficaz del horno y la temprana oxidación del sulfuro sódico.

5 Algunos de estos compuestos de azufre y sodio permanecen usualmente en la solución durante las etapas de tratamiento del presente invento, típicamente el tiosulfato sódico y el polisulfuro sódico. Estos materiales existentes en la lejía blanca recirculada a la etapa de digestión no se acumulan puesto que están sometidos a la operación de regeneración y recuperación cuando la lejía de reducción a pasta agotada que contiene estos materiales 10 recirculados es dirigida a tal operación.

15 El presente invento se describe a continuación con referencia particular al sulfato sódico puesto que este compuesto particular de sodio y azufre es el predominante en estos materiales. El presente invento se aplica sin embargo con referencia a otros compuestos de sodio y azufre y otras sales que 20 tengan características de solubilidad similares.

25 La masa sólida que contiene carbonato sódico y sulfato sódico separada de la masa fundida en la etapa de fraccionamiento puede disolverse en agua y la lejía verde resultante exenta de sulfuro se caustifica para proporcionar la lejía blanca exenta de



- 5 OCT 1974

sulfuro, la cual puede mezclarse con la solución de sulfuro sódico manipulada, con dilución, si se requiere, para proporcionar una lejía de reducción a pasta adecuada para la recirculación a la etapa de digestión. Las cantidades sin caustificar de carbonato sódico y sulfato sódico, es decir los productos químicos de reducción a pasta no regenerados, presentes en la lejía blanca exenta de sulfuro, por consiguiente, son devueltos a la lejía negra y de aquí a las etapas de recuperación.

DESCRIPCION GENERAL DEL INVENTO

El modo de conseguir el fraccionamiento y manipulación de la solución de sulfuro de sodio para separar el cloruro sódico no es crítico de este invento. Hablando en términos amplios, el invento implica la separación de la masa de carbonato sódico y cantidades valiosas de sulfato sódico de los otros componentes de la masa fundida y la utilización de una solución acuosa de sulfuro sódico que tiene concentraciones bajas en carbonato sódico y sulfato sódico en comparación con la lejía verde, como medio desde el cual se separa el cloruro sódico.

En una realización, la masa sólida puede disolverse en material acuoso para proporcionar una solución acuosa de los cuatro componentes. En lugar de la cantidad normal de agua utilizada para formar la lejía verde y dictada por consideraciones asociadas con la etapa de recaustificación, la cantidad de agua utilizada para disolver la masa sólida preferiblemente es la cantidad solamente necesaria para disolver la masa fundida. La operación de este modo disminuye la cantidad de agua requerida para formar la lejía verde y, por consiguiente, la cantidad global de agua utilizada puede disminuirse en comparación con la cantidad global utilizada en un procedimiento de concentración de lejía blanca que se expone en la patente canadiense nº. 915.361 y en la patente de EE.UU. nº 3.746.612, en las que se utilizan cantidades convencionales de agua en la formación de la lejía verde. Además, puesto que se emplea menos agua, se requiere que se evapore menos agua para recuperar la misma cantidad de cloruro sódico y por consiguiente pueden disminuirse los costes de capital y operación.

La solución acuosa resultante de disolver la masa fundida en el material acuoso se concentra hasta depositar una mezcla de carbonato sódico y

-5 OCT 1974

sulfato sódico, continuándose la concentración hasta que la solución está sustancialmente saturada con cloruro sódico. La mezcla depositada se separa y la solución acuosa resultante se manipula para depositar cloruro sódico. Esto puede conseguirse concentrando la solución acuosa adicionalmente hasta depositar una mezcla de cloruro sódico, carbonato sódico y sulfato sódico que se separa de la solución acuosa concentrada y de la cual se recupera cloruro sódico puro. Las concentraciones pueden efectuarse ambas por evaporación, preferiblemente por ebullición bajo presión reducida o, si se desea, a una presión superior a la atmosférica.

En un método de manipulación alternativo para la separación de cloruro sódico, después de la separación de la mezcla depositada de carbonato sódico y sulfato sódico, la solución acuosa resultante de sulfuro sódico puede enfriarse hasta depositar cloruro sódico de la misma en forma sustancialmente pura, separándose el cloruro sódico de la solución enfriada. Después, las aguas madres pueden concentrarse adicionalmente, si se desea, para depositar una mezcla de cloruro sódico, sulfato sódico y carbonato sódico que se separa de la solución de sulfuro sódico concentrada resultante, con lo cual se sepa-



ran cantidades adicionales de cloruro sódico de la solución de sulfuro sódico. Sin embargo, si se desea, puede omitirse la etapa de concentración final.

5 Un método alternativo de fraccionamiento de la masa fundida que puede utilizarse implica la lixiviación de la masa fundida para separar de la misma sustancialmente la totalidad del sulfuro sódico y sustancialmente la totalidad de las cantidades valiosas de cloruro sódico y dejar una masa
10 sólida que consiste sustancialmente en carbonato sódico y sulfato sódico. La solución acuosa de sulfuro sódico resultante que contiene las cantidades valiosas disueltas de cloruro sódico de la masa fundi-
15 da, usualmente junto con algo de carbonato sódico y sulfato sódico disueltos, puede someterse luego a los métodos de manipulación anteriormente descritos para separar de la misma el cloruro sódico. La masa sólida puede convertirse en una lejía blanca exenta de
20 sulfuro, tal como se ha descrito anteriormente.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

25 La Figura 1 es un diagrama de flujo esquemático de una realización del invento integrada

-5 OCT 1974

de una operación de una fábrica de pasta de madera;

5 La Figura 2 es un diagrama de flujo esquemático de una disposición de recirculación modificada para la realización de la Figura 1;

La Figura 3 es un diagrama de flujo esquemático de una modificación adicional de la realización de la Figura 1;

10 La Figura 4 es un diagrama de flujo esquemático de una segunda realización del invento;

La Figura 5 es un diagrama de flujo esquemático de una modificación de la realización de la Figura 4;

15 La Figura 6 es un diagrama de flujo esquemático de una tercera realización del invento;

La Figura 7 es un diagrama de flujo esquemático de una modificación de la realización de la Figura 6;

20 La Figura 8 es un diagrama de flujo esquemático de una modificación adicional de la realización de la Figura 6;

La Figura 9 es un diagrama de flujo esquemático de una modificación adicional de la realización de la Figura 6;

25 La Figura 10 es un diagrama de flujo es-

-5 OCT 1974

quemático de una cuarta realización del invento;

La Figura 11 es un diagrama de flujo esquemático de una modificación de la realización de la Figura 10;

5 La Figura 12 es un diagrama de flujo esquemático de una modificación adicional de la realización de la Figura 10.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

10 Haciendo referencia a la Figura 1, trozos de madera, u otro material fibroso celulósico de partida, son alimentados mediante la tubería 10 a una lejiadora 12 en la que los trozos de madera son
15 digeridos con una lejía de reducción a pasta alimentada por la tubería 14 y que contiene sulfuro sódico e hidróxido sódico en calidad de agentes químicos activos para la reducción a pasta, y utilizando por tanto el procedimiento Kraft.

20 La pasta resultante de la lejía negra se separan y la pasta se leva en un lavador de material pardo 16. La pasta se lava, en la realización ilustrada, con efluente acuoso de la instalación de blanqueado alimentado por la tubería 18. Alternativamente,
25 la pasta puede ser lavada con agua o "condensado con-



taminado", y el efluente de la instalación de blanqueo puede utilizarse en otra parte del sistema, tal como se describe más adelante con más detalle. Con el fin de evitar la formación de sulfuro de hidrógeno durante esta operación de lavado cuando se emplea el efluente de la instalación de blanqueo se prefiere proporcionar el efluente de la instalación de blanqueo a un pH neutro o ligeramente alcalino, típicamente un pH de aproximadamente 9.

La pasta lavada y no blanqueada se alimenta mediante la tubería 20 a una instalación de blanqueo 22 en donde la pasta se someta a una serie de procedimientos de blanqueo y purificación que implican el empleo de uno o más agentes de blanqueo que contienen cloro. Generalmente, los procedimientos de blanqueo y purificación implican blanquear con cloro, dióxido de cloro o mezclas de ellos alimentados por la tubería 24 y purificación por extracción cáustica, empleando una solución acuosa de hidróxido sódico alimentada por la tubería 26, típicamente en una secuencia CEDED tal como se ha descrito anteriormente. La pasta se lava durante las operaciones de la instalación de blanqueo, típicamente después de cada operación de blanqueo o extracción cáustica, por agua alimentada por la tubería 28. El agua de la-

-5 OCT 1974



vado agotada procedente de las operaciones de lavado de la instalación de blanqueo junto con los productos químicos agotados procedentes de las etapas de blanqueo y extracción cáustica proporcionan el efluente de la instalación de blanqueo en la tubería 18.

Preferiblemente, las operaciones de lavado implican el flujo en contracorriente de la pasta y el agua de lavado a través de la instalación de blanqueo.

Preferiblemente la cantidad de hidróxido sódico utilizada en la extracción cáustica de la pasta está ligeramente en exceso respecto a la cantidad estequiométrica de un átomo de sodio por cada átomo de cloro en los productos químicos de blanqueo, con lo cual el efluente de la instalación de blanqueo de la tubería 18 tiene un pH alcalino, como se ha mencionado anteriormente. La pasta blanqueada y purificada de brillo requerido se recupera de la instalación de blanqueo 22 por la tubería 30 y se hace pasar a los métodos de fabricación de papel.

Si se desea, el efluente de la instalación de blanqueo en la tubería 18 puede añadirse directamente a la lejía negra en la tubería 32, aunque este procedimiento es menos preferido, puesto que con

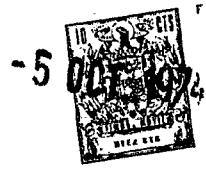
-5 OCT 1974

ello se aumenta la necesidad global de agua.

El efluente de la instalación de blanqueo en la tubería 18 contiene cantidades considerables de cloruro sódico que son transferidas a la lejía negra en la tubería 32. La lejía negra se evapora en un evaporador 34 antes de pasar por la tubería 36 a un horno 38 de cualquier construcción conveniente. El agua recuperada del evaporador 34 por la tubería 40 puede emplearse para proporcionar al menos parte de la necesidad de agua del sistema, por ejemplo, al menos parte del agua alimentada a la instalación de blanqueo en la tubería 18, después de limpieza adecuada, si es requerida.

Cantidades valiosas de sulfato sódico, u otra fuente de sodio y azufre, tal como ácido agotado, se añaden a la lejía negra en el horno 36, típicamente por adición por la tubería 42 a la lejía evaporada en la tubería 36. El sulfato sódico, que puede añadirse en forma sólida, en suspensión o en solución acuosa, se emplea para reponer las cantidades valiosas de azufre y sodio perdidas del sistema en las etapas de tratamiento para la recuperación y regeneración de productos químicos.

La lejía negra forma en el horno 38 una masa fundida que contiene sulfuro sódico y carbona-



to sódico, y adicionalmente, componentes sin reaccionar consistentes en cloruro sódico y sulfato sódico y otras sales adecuadas con oxígeno y azufre.

5 Por consiguiente, se obtiene del funcionamiento del horno una masa fundida que contiene sulfuro sódico, carbonato sódico, cloruro sódico y sulfato sódico. Esta masa fundida se somete a diversas operaciones de acuerdo con diversas realizaciones del invento para separar cloruro sódico.

10 De acuerdo con la realización de la Figura 1, la masa fundida se disuelve en un aparato de disolución de masa fundida 44 en agua alimentada por la tubería 46. El agua está constituida preferiblemente por agua de "lavado débil" procedente del
15 lavado del lodo de carbonato de calcio después de la caustificación. El agua que pasa por la tubería 46 al aparato 44 de disolución de la masa fundida puede ser parcialmente el efluente de la instalación de
20 blanqueo de la tubería 18, especialmente en el caso que se alimente agua de nueva aportación o condensado contaminado al lavador de material pardo 16. El efluente de la instalación de blanqueo usado de este modo puede ser empleado primeramente para lavar
25 el lodo de carbonato cálcico y por eso proporciona el agua de lavado débil.



La lejía verde resultante en la tubería 48 también contiene productos químicos recirculados tal como se describe con más detalle a continuación. Además del sulfuro sódico, la lejía verde contiene cantidades disueltas de carbonato sódico, sulfato sódico, y cloruro sódico procedente de la masa fundida y/o del efluente de la instalación de blanqueo tal como se emplea en la tubería 46. La cantidad de sulfato sódico y otras sales con azufre y oxígeno sódicas presentes en la lejía verde depende de la eficacia de la operación del horno y la extensión de la oxidación de las sales de sodio y azufre oxidables, típicamente el sulfuro sódico, después de la operación del horno.

De acuerdo con esta realización del invento, la lejía verde se evapora o se concentra de otro modo en un primer evaporador-cristalizador para depositar una mezcla de carbonato sódico y sulfato sódico. La evaporación, que puede efectuarse de cualquier modo conveniente, típicamente por ebullición, bajo una presión reducida o una presión superior a la atmosférica, si se desea, se continua hasta que se alcanza el punto de saturación sustancial del cloruro sódico, es decir hasta el punto en el que más concentración daría como resultado la precipita-

10
-5 00 1974
MEXICO

ción del cloruro sódico. La masa de carbonato sódico y las cantidades valiosas de sulfato sódico de la lejía verde precipitan en esta etapa, usualmente en forma de carbonato sódico anhidro mezclado con
5 la sal doble, burkeita, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$.

Aunque los otros productos químicos de reducción a pasta sin regenerar, que están presentes solamente en cantidades menores pueden precipitarse junto con el carbonato sódico y el sulfato sódico, el procedimiento se describe con referencia
10 particular a los dos últimos productos químicos.

En ciertos casos, la evaporación y precipitación puede efectuarse hasta un punto en el que la solución está menos que saturada con cloruro sódico. Además, la coprecipitación de pequeñas cantidades
15 de cloruro sódico en el evaporador-cristalizador 50 de la primera etapa puede ser tolerable.

El evaporador-cristalizador 50 de la primera etapa puede ser de cualquier forma conveniente,
20 tal como, un único recipiente de evaporación o puede consistir en una pluralidad de recipientes de evaporación conectados entre sí.

La evaporación de la lejía verde para depositar carbonato sódico y sulfato sódico puede efectuarse en un amplio margen de condiciones. Típicamen-
25



te, la evaporación puede efectuarse a una temperatura de aproximadamente 49°C a aproximadamente 127°C, con una presión reducida o una presión superior a la atmosférica según se requiera, para proporcionar lejía verde en su punto de ebullición a la temperatura elegida.

La concentración de sulfuro sódico de la lejía verde también es un factor que determina la deposición del carbonato sódico y el sulfato sódico y varía usualmente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 30% en peso de Na₂S.

La mezcla sólida depositada de carbonato sódico y sulfato sódico se separa de las aguas madres y pasa por la tubería 52 hasta un aparato de disolución 54. El agua evaporada de la lejía verde en el evaporador 50 sale por la tubería 56 y se recoge.

Las aguas madres, que consisten en una solución acuosa de sulfuro sódico que contiene sulfuro sódico, cloruro sódico y cantidades residuales de carbonato sódico y cantidades valiosas de sulfato sódico de la masa fundida, pasan desde el evaporador-cristalizador 50 de la primera etapa por la tubería 58 hasta el evaporador-cristalizador 60 de la segunda etapa. Aunque están ilustrados los dos evaporadores-cristalizadores 50 y 60 separados, este

modo de ilustración es por conveniencia en la descripción de esta realización del invento. Dos operaciones de evaporación separadas pueden efectuarse en el mismo aparato, con separación del precipitado sólido de las aguas madres después de cada etapa. Alternativamente, si se desea, pueden emplearse dos o más evaporadores separados.

La solución acuosa de sulfuro sódico, saturada con respecto al cloruro sódico y las cantidades residuales de sulfato sódico y carbonato sódico pero no saturada con respecto al sulfuro sódico, se evapora en el evaporador-cristalizador 60 de la segunda etapa para depositar una mezcla de cloruro sódico, carbonato sódico y sulfato sódico, que se separa por la tubería 62. El vapor de agua se separa por la tubería 64. La evaporación de la solución de sulfuro sódico en el evaporador-cristalizador 60 de la segunda etapa puede efectuarse de cualquier modo conveniente, típicamente por ebullición, si se desea, bajo una presión reducida o una presión superior a la atmosférica.

La evaporación de la segunda etapa puede efectuarse en un amplio margen de temperaturas y condiciones de concentración de sulfuro sódico. Un margen de temperatura típico es desde aproximadamente

-5 1974

49°C a aproximadamente 138°C, empleándose una presión reducida o una presión superior a la atmosférica, según se requiera, para proporcionar la solución de sulfuro sódico en su punto de ebullición a la temperatura elegida. Un margen típico de concentración de sulfuro sódico en la solución de sulfuro sódico que se concentra es aproximadamente 20 a aproximadamente 45% en peso de Na₂S.

El agua recuperada por las tuberías 56 y 64 puede emplearse para proporcionar parte de la necesidad de agua del sistema. Por ejemplo, el agua recuperada por las tuberías 56 y 64 puede emplearse para proporcionar al menos parte del agua alimentada a la instalación de blanqueo por la tubería 23.

La mezcla recuperada en la tubería 62 consiste predominantemente en cloruro sódico contaminado con carbonato sódico y sulfato sódico y se trata para recuperar cloruro sódico sustancialmente puro. Como se ilustra la mezcla se hace pasar a un lixiviador 66 al cual se alimenta agua por la tubería 68 para disolver sustancialmente la totalidad del carbonato sódico y las cantidades valiosas de sulfato sódico de la mezcla junto con algo del cloruro sódico, dejando cloruro sódico sustancialmente puro que se recupera por la tubería 70 después de

lavado, si se requiere, para eliminar la lejía
arrastrada. Cuando tal lavado ocurre, el agua de
lavado agotada puede emplearse para proporcionar
parte del agua alimentada al lixivador por la tu-
bería 68.

La lixiviación de la mezcla recuperada
puede efectuarse en un amplio margen de temperatu-
ras, preferiblemente para reducir al mínimo la con-
centración del cloruro en la fase acuosa resultante
de la lixiviación. Usualmente se emplean temperatu-
ras en el intervalo de aproximadamente 13°C a apro-
ximadamente 44°C.

Preferiblemente, la concentración de so-
lución de sulfuro sódico acuoso en el evaporador-
cristalizador 60 de la segunda etapa y la operación
de lixiviación se efectúan de tal modo que la canti-
dad de cloruro sódico recuperada por la tubería 70
es sustancialmente igual a la cantidad de cloruro
sódico introducida normalmente en el sistema por el
efluente de la instalación de blanqueo 18, y por con-
siguiente puede crearse un sistema equilibrado.

Puede emplearse cualquier otro modo con-
veniente de separación de cloruro sódico sustancial-
mente puro de la mezcla. Por ejemplo, el precipitado
puede someterse a fraccionamiento por clasificación

-5 21 1974

física de los tamaños de los cristales. Los cristales de cloruro sódico son cristales cúbicos grandes, los cristales de carbonato sódico son pequeños y similares a agujas y los cristales de burkeita son pequeños y planos.

El precipitado en la tubería 62 puede ponerse en suspensión con una solución acuosa saturada con cloruro sódico, carbonato sódico y sulfato sódico y hacerse pasar ascendentemente a través de una torre, dando como resultado la separación de los cristales de cloruro sódico más pesados y grandes mientras que los cristales de carbonato sódico y burkeita continúan hasta salir de la torre. Estos últimos cristales pueden recogerse de cualquier modo conveniente.

El precipitado no necesita separarse de la solución concentrada de sulfuro sódico resultante del evaporador-cristalizador 66 de la segunda etapa para esta separación física puesto que la solución de sulfuro sódico puede constituir la solución saturada. El carbonato sódico y el sulfato sódico restantes con la solución concentrada de sulfuro sódico después de la separación de la fase sólida pueden recircularse con ella por la tubería 64 hasta la lejiadora 12 y de aquí al horno 38. Alter-



nativamente la fase sólida puede separarse antes de la dilución de la solución de sulfuro sódico concentrada.

5 Usualmente, el cloruro sódico recuperado por esta técnica de separación física queda contaminado con algo de carbonato sódico y sulfato sódico. En este caso, tal mezcla puede someterse a lixiviación del mismo modo que la mezcla sólida en la tubería 62.

10 Un método de clasificación física adicional implica hacer pasar la suspensión de los materiales depositados a través de una placa de tamiz que permite que pasen a través de ella el carbonato sódico y la burkeita pero no los cristales más grandes de cloruro sódico. Luego son recuperados los cristales de cloruro sódico. Cualquier contaminación residual por carbonato sódico y sulfato sódico puede ser eliminada por lixiviación. La suspensión, después de la eliminación del cloruro sódico, puede
15
20 tratarse entonces para separar los cristales de carbonato sódico y burkeita, tal como por contacto con un tamiz fino a través del cual no pueden pasar los cristales.

25 La solución acuosa de carbonato sódico, sulfato sódico y cloruro sódico formada en el lixi-

-5 00- 1974

viador 66 o en una operación de lixiviación que se
combina con una separación física tal como se ha
descrito anteriormente, se hace pasar por la tube-
ría 62 la lejía verde en la tubería 48. Este se con-
5 sigue en la realización de la Figura 1 alimentando
la solución al aparato 44 de disolución de masa fun-
dida con agua alimentada por la tubería 46 para di-
solver la masa fundida. Como se muestra en la modi-
ficación de la Figura 2, la solución acuosa puede
10 añadirse a la lejía verde después de la formación
de la misma para proporcionar la solución recircu-
lada en la lejía verde. Alternativamente, la solu-
ción acuosa en la tubería 72 puede alimentarse al
evaporador 50 para juntarse con la lejía verde du-
15 rante la evaporación de la primera etapa.

La solución concentrada en sulfuro só-
dico formada en el evaporador-cristalizador 60 en
la tubería 74 se recircula parcialmente por la tu-
bería 76 a la lejía verde en la tubería 48, típica-
20 mente alimentando la misma al aparato de disolución
de masa fundida 44 con agua alimentada por la tube-
ría 46 para disolver la masa fundida. Alternativa-
mente, como se muestra en la modificación de la Fi-
gura 2, la solución de sulfuro sódico recirculada en
25 la tubería 74 puede alimentarse al evaporador 50 de



la primera etapa para juntarse con la lejía verde evaporada en el mismo.

5 La recirculación de solución de sulfuro sódico aumenta el fuerte contenido alcalino (es decir $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$) de la solución acuosa de sulfuro sódico que se concentra en el evaporador-cristalizador 60 de la segunda etapa.

10 El resto de la solución de sulfuro sódico concentrada, que tiene un contenido en cloruro sódico disminuído y puede contener cantidades residuales de productos químicos de reducción a pasta no regenerados, está contenida en la tubería 78.

15 La mezcla de carbonato sódico y sulfato sódico en la tubería 52 alimentada al aparato de disolución 54 se disuelve en agua alimentada por la tubería 80 para formar la lejía verde exenta de sulfuro que pasa por la tubería 82 a un caustificador 84 en el que sustancialmente todas las cantidades valiosas de carbonato sódico se convierten en hidróxido sódico por cal alimentada al caustificador 84 a través de la tubería 86. El lodo de carbonato cálcico precipitado en el caustificador 84 se separa de la lejía blanca resultante exenta de sulfuro y se envía por la tubería 88 a un horno de cal 90 para la
25 formación de más cantidades de cal.

-5 OCT 1974

El lodo de carbonato cálcico se lava con agua o BPE para eliminar las cantidades arrastradas de lejía blanca antes del paso al horno de cal 90. El agua de lavado agotada procedente del último lavado es agua de lavado débil utilizada preferiblemente para disolver la masa fundida en el aparato 44 de disolución de masa fundida junto con la solución de sulfuro sódico recirculada. El empleo de esta solución diluída de hidróxido sódico en la disolución de la masa fundida aumenta adicionalmente el fuerte contenido alcalino de la solución concentrada de sulfuro sódico en el segundo evaporador-cristalizador 60.

La lejía blanca exenta de sulfuro, que consiste en una solución acuosa de hidróxido sódico que contiene sulfato sódico y carbonato sódico sin caustificar, se hace pasar por la tubería 92 para mezclar con la solución de sulfuro sódico en la tubería 78, con dilución adecuada con agua o BPE, si se requiere, para suministrar la proporción deseada de sulfuro sódico a hidróxido sódico para formar una lejía blanca en la tubería 94 que contiene sulfuro sódico e hidróxido sódico, que se recircula para formar al menos parte de la lejía de reducción a pasta en la tubería 14.



La lejía blanca exenta de sulfuro en la tubería 92 puede emplearse totalmente o en parte de otros modos. Por ejemplo, la lejía blanca exenta de sulfuro en la tubería 92 puede alimentarse a la instalación de blanqueo 22 como al menos parte de la lejía de extracción cáustica alimentada a la misma por la tubería 26. Cuando la instalación de blanqueo 22 incluye al menos una etapa de blanqueo con oxígeno, la lejía blanca exenta de sulfuro en la tubería 92 puede utilizarse para proporcionar el hidróxido sódico para la etapa de blanqueo con oxígeno.

La lejía blanca exenta de sulfuro en la tubería 92 también puede emplearse para aumentar el fuerte contenido alcalino de la solución de sulfuro sódico en la tubería 58. Esto puede conseguirse alimentando la lejía blanca exenta de sulfuro al aparato 44 de disolución de masa fundida, a la lejía verde 48 o al evaporador 50 de la primera etapa. Esta recirculación puede hacerse generalmente sólo para la extensión que la cantidad restante de lejía blanca exenta de sulfuro que se junta con la solución concentrada de sulfuro sódico en la tubería 78 contiene una cantidad de sulfato sódico equivalente a la contenida en la masa fundida del horno 38 con el

-5 OCT 1974

fin de evitar la acumulación de sulfato sódico en el sistema.

5 El agua requerida para la dilución de la solución de sulfuro sódico en la tubería 78 o la lejía blanca en la tubería 94 puede proporcionarse al menos en parte por el agua recuperada en las tuberías 40, 56 y 64 o por BPE.

10 La presencia de cantidades residuales de cloruro sódico y productos químicos de reducción a pasta no regenerados en la lejía blanca recirculada en la tubería 94 usualmente no es desventajosa, puesto que el sulfato sódico y otras cantidades valiosas de compuestos de azufre y sodio se emplean en el horno 38 y las cantidades valiosas de
15 carbonato sódico son hechas circular en el sistema hasta el caustificador 84. Cualesquiera cantidades valiosas de cloruro sódico en la lejía blanca en la tubería 94 circulan a través del sistema y mientras que exista una carga muerta, en condiciones de estado estacionario la cantidad permanece sustancialmente constante puesto que la cantidad separada en
20 el evaporador-cristalizador 60 es aproximadamente igual a la cantidad de cloruro sódico introducida en el sistema. Por consiguiente, aunque la lejía
25 blanca en la tubería 94 contiene una carga muerta




de productos químicos no activos, esta carga muerta, en condiciones de estado estacionario es sustancialmente constante y por consiguiente no perjudica la operación en un grado significativo.

5 En la modificación de la Figura 3, se omite la recirculación de la solución de sulfuro sódico por la tubería 76. Este método aumenta la cantidad de cloruro sódico llevada por la solución de sulfuro sódico, en comparación con el método de recirculación y pueda adoptarse cuando la cantidad
10 deseada de cloruro sódico es separable de la solución de sulfuro sódico en el segundo evaporador 60 en las condiciones que prevalecen en el mismo.

15 El cloruro sódico puro que se recupera por la tubería 70 puede adaptarse a una amplia variedad de usos. Típicamente, el cloruro sódico se utiliza para regenerar los productos químicos de la instalación de blanqueo. Por ejemplo, el cloruro sódico puede emplearse para generar hidróxido sódico y cloro por electrolisis de una solución acuosa
20 del mismo, siendo utilizado el hidróxido sódico en la instalación de blanqueo en la tubería 26 y siendo utilizado el cloro en la tubería 24. Alternativamente, el cloruro sódico puede emplearse para
25 generar dióxido de cloro y cloro por reacción con clo-

-5 000 192



rato de sodio y ácido sulfúrico, siendo alimentado el dióxido de cloro y cloro a la instalación de blanqueo por la tubería 24. Además, el cloruro sódico puede electrolizarse en forma de solución acuosa a clorato sódico para empleo en la reacción de producción de dióxido de cloro que implica una reducción del clorato sódico en medio ácido.

Volviendo ahora a la consideración de la Figura 4, se ilustra una realización adicional del invento en la cual se emplea un modo alternativo de fraccionar la masa fundida. En esta Figura y en resto de los dibujos, solo se ilustran los métodos de manipulación implicados en el tratamiento de la masa fundida para separar cloruro sódico y una mezcla sólida de carbonato sódico y sulfato sódico y para formar una solución acuosa de sulfuro sódico que tiene un contenido disminuído en cloruro sódico. Se comprenderá que estos métodos pueden integrarse en un sistema de una fábrica de pasta de madera de modo análogo al ilustrado en la Figura 1 para los métodos de manipulación descritos en ella.

Haciendo referencia a la Figura 4, una masa fundida que contiene sulfuro sódico, carbonato sódico, sulfato sódico y cloruro sódico tal como se ha descrito anteriormente con respecto a la Figu-



ra 1, se alimenta por la tubería 110 a un lixivador de masa fundida 112. En el lixivador de masa fundida 112, la masa fundida es puesta en contacto con agua alimentada a través de la tubería 114 que puede ser de lavado débil por las razones descritas anteriormente con referencia a la Figura 1. También se emplea en la lixiviación de la masa fundida una solución concentrada y recirculada de sulfuro sódico en la tubería 116.

10 La operación de lixiviación disuelve las cantidades valiosas de sulfuro sódico y cloruro sódico de la masa fundida junto con algo de las cantidades valiosas de carbonato sódico y sulfato sódico, dejando una masa sólida que consiste esencialmente en una mezcla de carbonato sódico y sulfato sódico que se separa del lixivador por la tubería 118. La mezcla de la tubería 118 pasa a caustificación tal como se ha descrito anteriormente en relación con la Figura 1.

20 La lixiviación de la masa fundida puede efectuarse en el mismo intervalo de temperatura que el empleado en la evaporación de la primera etapa como se efectúa en la realización de las Figuras 1 a 3, típicamente desde aproximadamente 49°C a aproximadamente 127°C.

25

SECRET
- 5 OCT. 1974

La solución acuosa de sulfuro sódico pasa desde el lixiviador 112 de masa fundida por la tubería 120 a un evaporador-cristalizador 122 de cualquier construcción conveniente. En el eva-
5 porador-cristalizador 122 la solución acuosa de sulfuro sódico se concentra para depositar una mezcla de cloruro sódico, carbonato sódico y sul-
fato sódico que se retira por la tubería 124. La concentración de la solución de sulfuro sódico
10 usualmente se efectúa por ebullición, bajo presión reducida o presión superior a la atmosférica, si se desea.

Las condiciones para efectuar la eva-
poración de la solución de sulfuro sódico pueden
15 ser las empleadas en la realización de las Figuras 1 a 3 en el evaporador 60 de la segunda etapa.

El agua evaporada de la solución acuosa de sulfuro sódico se separa por la tubería 126 y, después de condensación, puede emplearse para
20 proporcionar parte del agua requerida por el sistema. La solución acuosa concentrada resultante de sulfato sódico que tiene un contenido disminuído en cloruro sódico, y que está sustancialmente exenta de carbonato sódico y sulfato sódico se separa
25 del evaporador-cristalizador 122 por la tubería

128, siendo parte de la misma recirculada por la tubería 116 y pasando otra parte por la tubería 130 para formar lejía blanca para recircular a la lejadora, tal como se ha descrito anteriormente con referencia a la Figura 1.

La mezcla de cloruro sódico, carbonato sódico y sulfato sódico separada de la solución concentrada de sulfuro sódico consiste predominantemente en cloruro sódico y se hace pasar al lixiviador 132, o se somete a cualquier otro modo de separación conveniente, en el que la mezcla se pone en contacto con agua alimentada por la tubería 134, que disuelve sustancialmente la totalidad del carbonato sódico y las cantidades valiosas de sulfato sódico de la mezcla junto con algo del cloruro sódico, dejando una masa sólida de cloruro sódico sustancialmente puro que se recupera por la tubería 136.

La temperatura del agua alimentada por la tubería 134 al lixiviador 132 puede estar dentro del intervalo discutido anteriormente para la lixiviación llevada a cabo en la realización de las Figuras 1 a 3.

La solución de carbonato sódico, sulfato sódico y cloruro sódico resultante del lixiviador 132 se hace pasar por la tubería 138 al lixiviador



112 de masa fundida como parte del material acuoso que se pone en contacto con la masa fundida o para la solución de sulfuro sódico en la tubería 120.

5 La cantidad de cloruro sódico recuperada por la tubería 136, preferiblemente es sustancialmente igual que la cantidad introducida en el sistema de recuperación de lejía negra.

10 La realización del invento descrita anteriormente con referencia a la Figura 4 tiene la ventaja sobre la de las Figuras 1 a 3, que solamente se requiere una evaporación en el caso de la realización de la Figura 4 en comparación con los dos procedimientos de concentración de las Figuras 1 a 3, con lo cual se disminuye la cantidad de agua que se requiere evaporar, disminuyendo con ello los
15 costes de capital y operación del procedimiento, en comparación con los ilustrados en las Figuras 1 a 3.

20 En la modificación del método de la Figura 4 mostrada en la Figura 5, se omite la recirculación de solución de sulfuro sódico por la tubería 116. Este método puede adoptarse cuando la cantidad deseada de cloruro sódico sea susceptible de separarse de la solución del sulfuro sódico en el evapora-
25 dor 122.



1974

El cloruro sódico que se recupera por la tubería 136 puede emplearse de cualquier modo deseado tal como se ha descrito anteriormente en relación con la realización de las Figuras 1 y 2.

5 A continuación se considera la Figura 6, que ilustra un método de manipulación alternativa al que se ha ilustrado las Figuras 1 a 3 para la recuperación de cloruro sódico.

10 Una masa fundida que contiene sulfuro sódico, carbonato sódico, sulfato sódico y cloruro sódico obtenida en un horno, tal como se ha descrito anteriormente con referencia a la Figura 1, se alimenta por la tubería 210 a un aparato de disolución 212 de masa fundida. La masa fundida se disuelve
15 en agua alimentada por la tubería 214. La lejía verde resultante en la tubería 216 también contiene productos químicos recirculados tal como se describe con más detalle a continuación. Además del sulfuro sódico, la lejía verde contiene cantidades
20 disueltas de carbonato sódico, sulfato sódico y cloruro sódico de la masa fundida.

De acuerdo con esta realización, la lejía verde en la tubería 216 se evapora primeramente en un evaporador 218 de la primera etapa para precipitar sulfato sódico y carbonato sódico hasta que la
25

10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995



lejía blanca está sustancialmente saturada con cloruro sódico; es decir hasta el punto en el que más concentración daría como resultado la precipitación de cloruro sódico.

5 La evaporación de la primera etapa puede efectuarse sobre la lejía verde bajo las condiciones de temperatura y concentración de sulfuro sódico discutidas anteriormente en relación con la realización de la etapa de concentración de lejía verde de la realización de las Figuras 1 a 3.

10 El agua resultante de la evaporación puede recuperarse en la tubería 220 y utilizarse para proporcionar parte del agua global necesaria del sistema.

15 La concentración de lejía verde en el evaporador 218 de la primera etapa deposita la mayor parte del sulfato sódico y carbonato sódico de la lejía verde. Las sales precipitadas de la lejía verde en el evaporador 218 de la primera etapa, es decir los productos químicos de reducción a pasta sin regenerar, se separan por la tubería 222 y se dirigen a caustificación, tal como se ha descrito anteriormente con referencia a la Figura 1.

20 La solución de sulfuro sódico resultante del evaporador 218 de la primera etapa se ha-



ce pasar por la tubería 224 a un cristalizador 226 de la segunda etapa en la que se enfría la solución de sulfuro sódico, con evaporación, si se desea, para precipitar de la misma cloruro sódico sustancialmente puro. Es posible precipitar cloruro sódico sustancialmente puro por enfriamiento puesto que bajo las condiciones en que prevalecen, la solubilidad del cloruro sódico disminuye con la disminución de la temperatura, mientras que para el carbonato sódico y la burkeita la solubilidad cambia solo ligeramente con la disminución de la temperatura con respecto al cambio en la solubilidad del cloruro sódico. El cloruro sódico precipitado en el cristalizador 226 de la segunda etapa se separa del mismo por la tubería 228 y se lava para eliminar lejía arrastrada.

La temperatura a la cual se enfría la solución de sulfuro sódico para depositar cloruro sódico depende en cierto grado de la temperatura de las operaciones de evaporación de la lejía verde, aunque generalmente las temperaturas finales se encuentran en el intervalo de aproximadamente 24°C a aproximadamente 66°C, siendo tan amplio como sea posible el margen entre las temperaturas finales e iniciales.



La concentración de sulfuro sódico de la solución de sulfuro sódico enfriada puede variar ampliamente, típicamente en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 28% en peso de Na₂S. Se prefiere utilizar concentraciones en la parte superior de este intervalo para reducir al mínimo la cantidad de cloruro sódico que se requiere recircular.

El cloruro sódico recuperado en la tubería 228, en forma de producto sólido puede adaptarse a una amplia variedad de usos, tal como se ha discutido con más detalle anteriormente.

La solución de sulfuro sódico procedente del cristalizador 226 de la segunda etapa que tiene un contenido en cloruro sódico reducido se hace pasar por la tubería 230 a un evaporador 232 de tercera etapa. Aunque se ilustran dos evaporadores separados 218 y 232 y un cristalizador 226 intermedio, este modo de ilustración es por conveniencia en la descripción de esta realización del invento. Las dos operaciones de evaporación separadas y la cristalización intermedia pueden efectuarse en el mismo aparato con separación de precipitado sólido de las aguas madres después de cada etapa. Si se desea, pueden emplearse recipientes separados.

En el evaporador 232 de la tercera etapa, se evapora la alimentación de solución de sulfuro sódico por la tubería 230 o se concentra de otro modo para precipitar de la misma cantidades adicionales de cloruro sódico y productos químicos de reducción a pasta no regenerados. La concentración de la solución de sulfuro sódico en el evaporador 232 de la tercera etapa puede efectuarse para precipitar parte o sustancialmente la totalidad de los componentes precipitables que no intervienen en la reducción a pasta, de la solución de sulfuro sódico parcialmente concentrada.

La concentración de la solución de sulfuro sódico en el evaporador 232 de la tercera etapa se efectúa preferiblemente por evaporación, típicamente por ebullición, tal como se ha descrito anteriormente. El agua resultante de la evaporación se recupera por la tubería 234 y puede utilizarse para proporcionar parte del agua necesitada por el sistema.

La concentración de la solución de sulfuro sódico en el evaporador 232 puede efectuarse bajo las condiciones anteriormente discutidas en relación con la evaporación de la segunda etapa en la realización de las Figuras 1 a 3.



El precipitado sólido del evaporador 232 de la tercera etapa se separa del mismo por la tubería 236 y se hace pasar a un aparato 238 de disolución de precipitado 238. El precipitado sólido
5 consiste principalmente en cloruro sódico contaminado con cantidades de carbonato sódico y sulfato sódico.

El agua se alimenta al aparato 238 de disolución de precipitado por la tubería 240 para
10 disolver cloruro sódico, carbonato sódico y sulfato sódico.

La solución acuosa resultante del aparato 238 de disolución de precipitado en la tubería 242 puede recircularse a la lejía verde en la
15 tubería 216. La solución acuosa en la tubería 242 puede recircularse al aparato 211 de disolución de la masa fundida para combinar con la alimentación de agua por la tubería 214 para formar la lejía verde. Alternativamente, la solución acuosa de la tubería 242 puede añadirse a una solución de la masa
20 fundida en agua que deja el aparato de disolución 212 de masa fundida. En cualquier caso, está presente la solución acuosa en la tubería 242 en la alimentación de lejía verde al evaporador 218.

25 Con el fin de mantener una operación equi-



librada en el sistema de operación en continuo, se prefiere separar del sistema por la tubería 228, sustancialmente la misma cantidad de cloruro sódico que se introduce en el sistema.

5 La solución concentrada de sulfuro sódico formada en el segundo evaporador-cristalizador 232 en la tubería 244 se recircula parcialmente por la tubería 246 a la lejía verde en la tubería 216, alimentando típicamente la misma al aparato 212 de
10 disolución de masa fundida con la alimentación de agua por la tubería 214. El resto de la solución concentrada de sulfuro sódico que tiene un contenido reducido en cloruro sódico, se dirige por la tubería 248 para formar lejía blanca tal como se ha
15 descrito anteriormente con referencia a la solución concentrada de sulfuro sódico en la tubería 78. El diagrama de flujo de la Figura 7 muestra una modificación del método de la realización de la Figura 6. Así, en la modificación de la Figura 7, la solución enfriada de sulfuro sódico resultante del cris-
20 talizador 226 de la segunda etapa se divide en dos corrientes, pasando una de las corrientes por la tubería 250 al evaporador 232 y pasando la otra corriente por la tubería 252 para la lejía verde en la
25 tubería 216. Esta modificación es preferida en los



- 5 - OCT 1976

casos en los que existe una recirculación considerable de sulfuro sódico dentro del sistema. En la modificación de la Figura 6 la solución recirculada de sulfuro sódico no está sometida a evaporación en el evaporador 232, disminuyendo con ello la carga evaporativa del evaporador 232.

La solución recirculada de sulfuro sódico se recircula directamente a la lejía verde en la modificación de la Figura 7 en lugar de al aparato de disolución de masa fundida tal como se ilustra en la Figura 6. Adicionalmente, la mezcla sólida de carbonato sódico, sulfato sódico y cloruro sódico separada de la solución de sulfuro sódico en el evaporador 232 se recircula directamente al aparato 212 de disolución de masa fundida por la tubería 236 en la modificación de la Figura 7, para ser disuelta por la alimentación de agua por la tubería 214. Esta modificación evita la disposición de una etapa de disolución separada para este precipitado, tal como se ilustra en la Figura 6.

Una modificación adicional de la realización de la Figura 6, mostrada en la Figura 7 consiste en una tubería 254 de alimentación de agua permitiendo la dilución de la solución de sulfuro sódico en la tubería 224 para modificar las concen-



-5 OCT. 1974

traciones de los componentes a intervalos que aseguren la precipitación de cloruro sódico puro por enfriamiento en el cristalizador 226.

Además, está dispuesta en la tubería
5 256 la separación del vapor de agua evaporado bruscamente de la solución de sulfuro sódico durante el enfriamiento. Usualmente, la cantidad de agua evaporada súbitamente durante el enfriamiento, cuando se efectúa tal evaporación, se alimenta de nuevo al
10 sistema tal como en la tubería 254, de modo que en efecto no exista una evaporación brusca neta del agua de la solución de sulfuro sódico durante la etapa de enfriamiento para precipitar cloruro sódico puro.

15 La modificación de la Figura 8 incorpora la recirculación de una mezcla sólida del carbonato sódico, sulfato sódico y cloruro sódico en la tubería 236 para el aparato 212 de disolución de la masa fundida, la disposición de una tubería 254 de
20 alimentación de agua y la disposición de la eliminación por la tubería 256 del vapor de agua evaporado bruscamente desde la solución de sulfuro sódico durante el enfriamiento en el cristalizador 226, tal como se ha descrito anteriormente en relación con la
25 Figura 7.

-5 00 1974

La recirculación de la solución de sulfuro sódico se omite completamente, sin embargo, en la modificación de la Figura 8. Este método puede adoptarse cuando la alcalinidad de la solución de sulfuro sódico en la tubería 224 sea suficiente para permitir que sea separada la cantidad deseada de cloruro sódico por la tubería 228 al enfriar.

Volviendo ahora a la realización de la Figura 9, una masa fundida que contiene sulfuro sódico, carbonato sódico, cloruro sódico y sulfato sódico es alimentada por la tubería 310 hasta un aparato 312 de disolución de la masa fundida, en el que la masa fundida se disuelve en agua, usualmente agua de lavado débil, alimentada por la tubería 314. La lejía verde resultante en la tubería 316 y que contiene la solución de sulfuro sódico recirculada se hace pasar a un evaporador 318 en el que se evapora la lejía verde, típicamente por ebullición, para depositar una mezcla de carbonato sódico y sulfato sódico que se separa del evaporador 318 por la tubería 320 para paso a caustificación tal como se describe con más detalle anteriormente en relación con la realización de la Figura 1.

La evaporación de la lejía verde en el evaporador 318 se continúa hasta el punto aproxima-



do de saturación de la solución resultante de sulfuro sódico por cloruro sódico, siendo el agua evaporada separada por la tubería 322.

5 La concentración de la lejía verde en el evaporador 318 puede efectuarse bajo las condiciones discutidas anteriormente en relación con la evaporación de la lejía verde en el evaporador 50 en la realización de las Figuras 1 a 3.

10 La solución caliente de sulfuro sódico se hace pasar, después de dilución, si se desea, por la alimentación de agua por la tubería 324, hasta un cristalizador 328 en el que la solución de sulfuro sódico se enfría para provocar la precipitación de cloruro sódico sustancialmente puro que se separa en el cristalizador 328 de la segunda etapa por la tubería 330. Preferiblemente la cantidad de cloruro sódico separada es sustancialmente la misma que la presente en la masa fundida en la tubería 310 excluyendo las cantidades valiosas de cloruro sódico que circulan como carga muerta.

15

20

25 El enfriamiento de la solución caliente de sulfuro sódico para precipitar cloruro sódico puro puede efectuarse del modo descrito para la etapa de enfriamiento en el cristalizador 226 de la segunda etapa en la realización de las Figuras 6 a 8.



-5 OCT 1974

El cloruro sódico separado por la tubería 330 puede adaptarse a una variedad de usos, tal como se ha discutido con más detalle anteriormente en relación con la Figura 1.

5 El enfriamiento en el cristalizador 328 puede efectuarse por evaporación brusca, si se desea, separándose el vapor de agua por la tubería 332. El agua separada por la tubería 332 se devuelve al sistema, típicamente por la tubería 324, de modo que no existe evaporación brusca neta de agua
10 en el cristalizador 328.

La solución de sulfuro sódico que tiene un contenido disminuído en cloruro sódico se separa del cristalizador 328 por la tubería 334, recirculándose parte por la tubería 336 a la lejía verde
15 en la tubería 316 y dirigiéndose parte por la tubería 338 para formar la lejía blanca recirculada a la lejiadora.

La realización de la Figura 9, por consiguiente, muestra un procedimiento manipulativo en el que está omitida la evaporación efectuada en la solución de sulfuro sódico después de la separación del cloruro sódico en la realización de la Figura 6 y la modificación de la misma en la Figura 7. El método de esta realización puede emplearse cuando el
20
25



- 5 OCT 1974

cloruro sódico residual en la solución de sulfuro
sódico en la tubería 334 sea tolerable en el resto
del sistema y por tanto no haya necesidad de sepa-
rar cantidades adicionales de la misma en una eta-
5 pa de evaporación adicional y retenerla en un cir-
cuito cerrado en el método de manipulación de la
masa fundida.

Una realización adicional del invento
se ilustra en la Figura 10 y representa una combi-
10 nación del método de fraccionamiento de la Figura
4 y la separación de cloruro sódico de la Figura 7.
Así, una masa fundida que contiene sulfuro sódico,
carbonato sódico, cloruro sódico y sulfato sódico se
alimenta por la tubería 410 a un lixiviador 412 de
15 masa fundida en el que la masa fundida junto con los
sólidos recirculados se pone en contacto con el agua
alimentada por la tubería 414 para disolver las can-
tidades valiosas de sulfuro sódico y cloruro sódico
junto con parte de las cantidades valiosas de car-
20 bonato sódico y de sulfato sódico.

La etapa de lixiviación de masa fundida
puede efectuarse bajo las condiciones descritas an-
teriormente en relación con la lixiviación de masa
fundida efectuada en la realización de las Figuras
25 4 y 5.



Los sólidos restantes que consisten esencialmente en carbonato sódico y sulfato sódico sustancialmente exento de sulfuro sódico y cloruro sódico se retiran del lixiviador de masa fundida 412 por la tubería 416 y se hacen pasar a caustificación como se ha descrito anteriormente en relación con la Figura 1.

La solución de sulfuro sódico caliente resultante de la etapa de lixiviación se hace pasar por la tubería 418 a un cristizador 420 en el que la solución de sulfuro sódico se enfría para depositar cloruro sódico sustancialmente puro desde la solución de sulfuro sódico, siendo separado el cloruro sódico puro por la tubería 422.

El enfriamiento de la solución de sulfuro sódico caliente para precipitar cloruro sódico puro puede efectuarse del modo descrito para la etapa de enfriamiento en el cristizador 226 de la segunda etapa en la realización de las Figuras 6 a 8.

La dilución de la solución de sulfuro sódico en la tubería 418 puede efectuarse alimentando agua por la tubería 424 para proporcionar las condiciones de solubilidad adecuadas para la deposición de cloruro sódico puro al enfriar.

La evaporación de agua puede efectuarse



5 durante la etapa de enfriamiento, siendo el agua separada por la tubería 426. El agua separada por la tubería 426 puede devolverse tal como por la tubería 424 de modo que no exista una evaporación neta de agua durante el enfriamiento.

10 La solución de sulfuro sódico enfriada separada del cristalizador 420 por la tubería 428 se recircula parcialmente por la tubería 430 al aparato lixiviador 412 de masa fundida. El resto de la solución de sulfuro sódico se hace pasar por la tubería 432 a un evaporador 434 en el que la solución de sulfuro sódico se evapora por ebullición para depositar cloruro sódico, carbonato sódico y sulfato sódico desde la solución, siendo separada el agua
15 evaporada por la tubería 436.

20 La concentración de la solución de sulfuro sódico enfriada en el evaporador 434 puede efectuarse bajo las condiciones descritas anteriormente en conexión con el evaporador 232 en la realización de las Figuras 6 a 8.

25 Los sólidos depositados se separan del evaporador 434 por la tubería 438 y se recirculan al lixiviador 412 de masa fundida para ponerse en contacto en él con el agua alimentada por la tubería 414.



-5 OCT. 1974

5 La solución concentrada de sulfuro sódico resultante de la concentración en el evaporador 434 se transporta por la tubería 440 para formar lejía blanca para la circulación a la lejiadora, tal como se ha descrito anteriormente en relación con la realización de la Figura 1.

10 Las Figuras 11 y 12 ilustran modificaciones del procedimiento de la Figura 10. Así, en la modificación de la Figura 11, se omite la recirculación de la solución de sulfuro sódico por la tubería 430. Esto puede efectuarse en casos en los que las condiciones de la solución de sulfuro sódico enfriada en la tubería 418 permite la eliminación de la cantidad requerida de cloruro sódico puro. En la modificación de la Figura 12, existe la recirculación de la solución de sulfuro sódico por la tubería 430, pero se omite la concentración en el evaporador 434. Este método puede emplearse cuando sea tolerable la cantidad residual de cloruro sódico en la solución de sulfuro sódico en la tubería 440.

EJEMPLOS

25 El invento se ilustra además por los si-



güentes ejemplos.

Ejemplo 1

5 Fué emprendido un estudio de las solubilidades relativas de los componentes del sistema $\text{Na}_2\text{S}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{SO}_4$ a diversas temperaturas y concentraciones de sulfuro. Se encontraban presentes en las lejías pequeñas cantidades de hidróxido
10 sódico. La Tabla siguiente da los resultados del estudio.

Tabla

15	Temperatura °C	Na_2S	NaOH % en peso	NaCl	Na_2CO_3	Na_2SO_4
	49	21,4	0,4	5,96	1,65	0,31
	49	24,8	0,3	4,38	1,07	0,20
	55	21,8	0,1	6,44	1,51	0,19
20	100	20,2	0,7	8,15	2,04	0,24
	100	22,4	0,21	7,43	1,63	0,17
	100	35,4	0,7	2,27	0,41	0,11
	113	22,7	0,3	7,51	2,08	0,22
	117	26,7	0,7	5,73	1,09	0,23
25	130	36,3	1,6	2,92	0,88	0,16



1976

Ejemplo II

Basado en los datos de solubilidad del
Ejemplo I y los datos conocidos de solubilidad para
5 el sistema $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{SO}_4$ se calculó un balance
de materia para una fábrica de pasta de madera de
aproximadamente 453,5 toneladas por día que utiliza
el método de manipulación de masa fundida de las Fi-
guras 1 y 2.

10 11.308 kg/h de masa fundida que contenía
1820 kg de sulfuro sódico 1549 kg de cloruro sódico,
7656 kg de carbonato sódico y 283 kg de sulfato sódico
se pusieron en contacto con 43.931 kg/h de agua
(tubería 46) y 5.445 kg/h de una corriente de recir-
15 culación (tubería 72) que contenía 877 kg de cloruro
sódico, 603 kg de carbonato sódico, 48 kg de sulfato
sódico y 3917 kg de agua para formar 60.684 kg/h de
lejía verde (tubería 48) que contenía 1820 kg de sul-
furo sódico, 2.426 kg de cloruro sódico, 8.259 kg de
20 carbonato sódico, 331 kg de sulfato sódico y 47.848
kg de agua. 20.061 kg/h de una solución de recircu-
lación (tubería 76) que contenía 7.282 kg de sulfu-
ro sódico, 585 kg de cloruro sódico, 185 kg de car-
bonato sódico, 32 kg de sulfato sódico y 11.977 kg
25 de agua fueron añadidos a la lejía verde.



La solución resultante se llevó a ebullición a 113°C (evaporador 50) para evaporar 32.761 kg/h de agua y depositar 7.885 kg/h de una mezcla sólida que contenía 7.610 kg de carbonato sódico y 275 kg de sulfato sódico, siendo separada la mezcla sólida (tubería 52).

Los 40.100 kg/h resultantes de solución de sulfuro sódico que contenía 9102 kg de sulfuro sódico (que representan una concentración del 22,7%), 3011 kg de cloruro sódico, 834 kg de carbonato sódico, 88 kg de sulfato sódico y 27.064 kg de agua se llevaron a ebullición (evaporador 60) a 130°C para evaporar 12.093 kg/h de agua y depositar 2.931 kg/h de una mezcla sólida de 2.280 kg de cloruro sódico, 603 kg de carbonato sódico y 48 kg de sulfato sódico, siendo separada la mezcla sólida (tubería 62).

Los 25.076 kg/h de solución concentrada de sulfuro sódico que contenían 9.102 kg de sulfuro sódico (36,3%), 732 kg de cloruro sódico, 231 kg de carbonato sódico, 40 kg de sulfato sódico y 14.971 kg de agua se separaron (por la tubería 74) y se dividieron 20.061 kg/h de corriente de recirculación mezclada con la lejía verde (tubería 76) y 5.015 kg/h de una solución que contenía 1.820 kg de sulfuro sódico, 146 kg de cloruro sódico, 46 kg de carbonato



-5

sódico, 0,79 kg de sulfato sódico y 2.994 kg de agua para dirigir a la formación de lejía blanca (tubería 78).

5 Los sólidos formados en la segunda evaporación se lixivian a 35°C con 3.917 kg/h de agua (en el lixiviador 66) para formar 5.445 kg/h de la solución acuosa de recirculación (tubería 72) y dejar 1403 kg/h de cloruro sódico.

10 Ejemplo III

Fué calculado un balance de materia para una fábrica de pasta de madera de 453,5 tonelada/día utilizando el método de manipulación de la Figura 3, en el que se omite la recirculación de sulfuro sódico.

15 11.308 kg/h de una masa fundida que contenía 7656 kg de carbonato sódico, 1820 kg de sulfuro sódico, 1549 kg de cloruro sódico y 283 kg de sulfato sódico se disolvieron en 56.541 kg de agua y la
20 lejía verde resultante se mezcló con 4.894 kg/h de lejía de lixiviación de recirculación que contenía 636 kg de carbonato sódico, 783 kg de cloruro sódico, 60 kg de sulfato sódico y 3.415 kg de agua. La solución acuosa se llevó a ebullición (evaporador 50) pa-
25



5 ra evaporar 46.991 kg/h de agua y depositar carbonato sódico monohidratado y sulfato sódico separándose 9.201 kg/h de sólido (tubería 52) y conteniendo 7.730 kg de bicarbonato sódico, 275 kg de sulfato sódico y 1296 kg de agua.

10 Los 16.550 kg/h resultantes de solución de sulfuro sódico que contenía 662 kg de carbonato sódico, 1820 kg de sulfuro sódico (11%), 2332 kg de cloruro sódico, 66 kg de sulfato sódico y 11.670 kg de agua se llevaron a ebullición (en el evaporador 60) a 100°C para evaporar 8.440 kg/h de agua dando como resultado la deposición de 2.098 kg/h de sólido, dejando 5.201 kg/h de solución de sulfuro sódico para dirigir a la lejía blanca (tubería 74) y que
15 contenían 26 kg de carbonato sódico, 1.820 kg de sulfuro sódico (35%), 120 kg de cloruro sódico, 13 kg de sulfato sódico y 3.229 kg de agua.

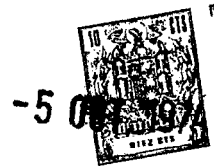
20 Los sólidos depositados que consistían en 636 kg de carbonato sódico, 2.212 kg de cloruro sódico y 60 kg de sulfato sódico se lixiviaron a 40°C (lixiviador 66) con 3.415 kg/h de agua para formar 4.894 kg/h de lejía de recirculación (tubería 72) y lixiviar 1429 kg/h de cloruro sódico puro.

25 Ejemplo IV

-5- 07-1974

Se calculó un balance de materia para una fábrica de pasta de madera de 453,5 toneladas/día utilizando el método del Ejemplo de la Figura 4 y basándose en los datos de solubilidad del Ejemplo 1 y los datos de solubilidad conocidos para el sistema $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$.

11308 kg/h de una masa fundida que contenía 1820 kg de sulfuro sódico, 1549 kg de cloruro sódico, 7.656 kg de carbonato sódico y 283 kg de sulfato sódico se lixiviaron (en el lixivador 112) a 113°C con 11.170 kg/h de agua, mezclándose la solución resultante con 5.445 kg/h de solución de recirculación (tubería 138) que contenía 877 kg de cloruro sódico, 603 kg de carbonato sódico, 4.812 kg de sulfato sódico y 3.917 kg de agua y 20.061 kg/h de solución de sulfuro sódico de recirculación (tubería 116) que contenía 7.282 kg de sulfuro sódico, 586 kg de cloruro sódico, 185 kg de carbonato sódico, 32 kg de sulfato sódico y 11.976 kg de agua para formar 40.099 kg/h de solución de sulfuro (en la tubería 120) que contenía 9.102 kg de sulfuro sódico, 3.011 kg de cloruro sódico, 834 kg de carbonato sódico, 88 kg de sulfato sódico y 27.064 kg de agua. La lejía verde se llevó a ebullición a 130°C (en el evaporador 122) para evaporar 12.093 kg/h de agua y



depositar 2.931 kg/h de sólidos que contenían 2.279 kg de cloruro sódico, 603 kg de carbonato sódico y 48 kg de sulfato sódico, separándose los sólidos (por la tubería 124).

5 Los 25.076 kg/h resultantes de solución de sulfuro sódico concentrada que contenían 9.102 kg de sulfuro sódico, 732 kg de cloruro sódico, 231 kg de carbonato sódico, 40 kg de sulfato sódico y 14.971 kg de agua se dividieron en 20.061 kg/h de
10 corriente de agua de recirculación (en la tubería 116) y una corriente de 5.015 kg/h para paso a la lejía blanca (en la tubería 130) y que contenía 1.820 kg de sulfuro sódico, 146 kg de cloruro sódico, 46 kg de carbonato sódico, 8 kg de sulfato sódico y
15 2.994 kg de agua.

 Los sólidos separados en la concentración de la solución de sulfuro sódico se lixivian (en el lixiviador 132) con 3.917 kg/h de agua a 35°C para formar 5.445 kg/h de corriente de recirculación
20 (en la tubería 138) y dejar 1403 kg/h de cloruro sódico puro.

Ejemplo V

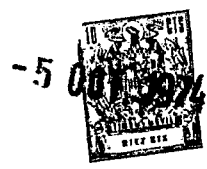
25 Por el procedimiento de manipulación de



La Figura 5, se calculó un balance de materia para una fábrica que producía aproximadamente 453,5 toneladas/día de pasta de madera.

11.308 kg/h de una masa fundida que contenían 7.656 kg de carbonato sódico, 1.820 kg de sulfuro sódico, 1.549 kg de cloruro sódico y 283 kg de sulfato sódico se mezclaron con 4.894 kg/h de solución recirculada (tubería 138) que contenían 636 kg de carbonato sódico, 783 kg de cloruro sódico, 60 kg de sulfato sódico y 3.415 kg de agua antes de la lixiviación con 9.550 kg/h de agua a 100°C dando como resultado la formación de 16.550 kg/h de una solución acuosa de sulfuro sódico (en la tubería 120) que contenía 662 kg de carbonato sódico, 1.820 kg de sulfuro sódico, 2.332 kg de cloruro sódico, 66 kg de sulfato sódico y 11.670 kg de agua, dejando 9.201 kg de sólido para la recaustificación (tubería 118) y que contenían 7.630 kg de carbonato sódico, 275 kg de sulfato sódico y 1296 kg de agua de cristalización.

La solución de sulfuro sódico se lleva a ebullición (en el evaporador 122) para evaporar 8.440 kg/h de agua y depositar 2.908 kg/h de sólidos. Los 5.201 kg/h resultantes de solución de sulfuro sódico concentrada que contenían 26 kg de carbonato sódico, 1.820 kg de sulfuro sódico, 120 kg de cloruro sódico,



6 kg de sulfato sódico y 3.229 kg de agua se pasan a lejía blanca (tubería 128).

5 Los sólidos depositados en la concentración de la solución de sulfuro sódico se lixivian (en el lixiviador 132) a 40°C con 3.415 kg/h de agua dando como resultado 4.894 kg/h de solución acuosa de recirculación (en la tubería 138) y 1.429 kg/h de cloruro sódico puro.

10 Ejemplo VI

Basándose en los datos de solubilidad expuestos en el Ejemplo 1, se calculó un balance de materia para una fábrica de pasta de madera que producía aproximadamente 453,5 toneladas/día de pasta de madera y utilizaba el método de manipulación de la masa fundida de la Figura 7.

15 11.308 kg/h de una masa fundida que contenía 1.820 kg de sulfuro sódico, 1549 kg de cloruro sódico, 7.656 kg de carbonato sódico y 283 kg de sulfato sódico se mezclaron con 451 kg/h de sólidos recirculados (tubería 236) que contenían 360 kg de cloruro sódico, 86 kg de carbonato sódico y 5 kg de sulfato sódico y la mezcla se disolvió en 48.924 kg/h de agua dando como resultado 60.684 kg/h de lejía ver-



de que contenía 1.820 kg de sulfuro sódico, 1909 kg de cloruro sódico, 7.742 kg de carbonato sódico, 288 kg de sulfato sódico y 48.924 kg/h de agua.

La lejía verde se mezcló con 116.634
5 kg/h de solución recirculada de sulfuro sódico (tubería 252) que contenía 24.960 kg de sulfuro sódico, 6.973 kg de cloruro sódico, 18017 kg de carbonato sódico, 189 kg de sulfato sódico y 82.694 kg de
10 agua y la mezcla se hirvió a 100°C (en el evaporador 218) para evaporar 49.878 kg/h de agua y depositar 7.885 kg/h de sólidos. Los sólidos que consistían en 7160 kg de carbonato sódico y 275 kg de sulfato sódico, se separaron de la solución resultante de sulfuro sódico (por la tubería 222) para
15 caustificación.

A los 119.556 kg/h resultantes de la solución de sulfuro sódico (en la tubería 224) que contenían 26.780 kg de sulfato sódico (22,4%), 8.883 kg de cloruro sódico, 1.948 kg de carbonato sódico,
20 203 kg de sulfato sódico y 81.741 kg de agua se añadieron 6.989 kg/h de agua (por la tubería 254). La solución se enfrió (en el cristalizador 226) a 49°C para causar la cristalización de 1403 kg/h de cloruro sódico puro (separado por la tubería 228) y dando
25 como resultado 125.142 kg/h de solución de sulfuro

sódico que contenía 26.780 kg de sulfuro sódico, 7.480 kg de cloruro sódico, 1.948 kg de carbonato sódico, 203 kg de sulfato sódico y 88.730 kg de agua.

5 La última solución de sulfuro sódico se dividió en la recirculación en 116.634 kg/h de solución de sulfuro sódico (en la tubería 246) y una corriente de 8.508 kg/h de solución de sulfuro sódico (en la tubería 250) que contenía 1.820 kg de sulfato sódico, 506 kg de cloruro sódico, 132 kg de carbonato sódico, 14 kg de sulfato sódico y 6.036 kg de agua. Esta solución se hirvió (en el evaporador 232) a 130°C para evaporar 3.042 Kg/h de agua y depositar la mezcla sólida recirculada (en la tubería 236) y dió como resultado 5.015 kg/h de una solución concentrada de sulfuro sódico para paso a la lejía blanca (por la tubería 248) y que contenían 1.820 kg de sulfuro sódico (36%), 146 kg de cloruro sódico, 46 kg de carbonato sódico, 8 kg de sulfato sódico y 2.994 kg de agua.

10

15

20

Ejemplo VII

25 Se calculó un balance de materia para el método de manipulación de la Figura 8, en el que es-

5 OCT 1974

tá ausente la recirculación de la solución de sulfuro, para una fábrica de pasta de madera de 453,5 toneladas/día.

5 En 56.541 kg/h de agua se disolvieron
11.308 kg/h de una masa fundida que contenía 7.656
kg de carbonato sódico, 1.820 kg de sulfuro sódico,
1.549 kg de cloruro sódico y 283 kg de sulfato sódico. También fueron disueltos en el agua 3.849 kg/h
de sólidos de recirculación (en la tubería 236) que
10 contenían 1.285 kg de carbonato sódico, 2456 kg de
cloruro sódico y 108 kg de sulfato sódico.

La lejía verde se hirvió (en el evaporador 218) para evaporar 38.222 kg/h de agua y depositar 9.198 kg/h de sólidos que contenían 7.630 kg de
15 carbonato sódico, 277 kg de sulfato sódico y 1.296
kg de agua de cristalización, que se separó de los
24.274 kg/h de solución de sulfuro sódico (por la tubería 222) para pasar a caustificación.

La solución de sulfuro sódico, que contenía 1311 kg de carbonato sódico, 1820 kg de sulfuro
20 sódico, 4.005 kg de cloruro sódico, 114 kg de sulfato sódico y 17.024 kg de agua se enfrió luego (en el
cristalizador 226) a 50°C mientras que se evaporaban
3.040 kg/h de agua de la solución, dando como resultado la cristalización de 1429 kg/h de cloruro sódico.
25



co puro (separado por la tubería 228). Los 19.623 kg/h resultantes de la solución de sulfuro sódico que contenían 1.311 kg de carbonato sódico, 1820 kg de sulfuro sódico (9,1%), 2.576 kg de cloruro sódico, 114 kg de sulfato sódico y 13.984 kg de agua se llevaron a ebullición (en el evaporador 232) para evaporar 10.754 kg/h de agua y depositar 3.849 kg/h de sólidos. Los sólidos se separaron para recirculación por la tubería 236.

Los 5.201 kg/h de solución concentrada de sulfuro sódico, que contenían 26 kg de carbonato sódico, 1820 kg de sulfuro sódico, 120 kg de cloruro sódico, 6 kg de sulfato sódico y 3.229 kg de agua, se dirigieron a la formación de lejía blanca (por la tubería 248).

Ejemplo VIII

Siguiendo el método manipulativo de la Figura 9, se calculó un balance de materia sobre la base de una fábrica de pasta de madera de 453,5 toneladas/día.

En 56.541 kg/h de agua se disolvieron 11.308 kg/h de una masa fundida que contenían 7.656 kg de carbonato sódico, 1.820 kg de sulfuro sódico,

1909 kg de cloruro sódico y 283 kg de sulfato sódico. Se añadió a la solución una solución de 74.166 kg/h de sulfuro sódico de recirculación (en la tubería 336) que contenían 1.193 kg de carbonato sódico,
5 16.316 kg de sulfuro sódico, 4.301 kg de cloruro sódico, 219 kg de sulfato sódico y 52.178 kg de agua. La lejía verde se hirvió (en el evaporador 318) para evaporar 50724 kg/h de agua y depositar 7.786 kg/h de sólidos, que se separaron (por la tubería 320)
10 para caustificación, y que contenían 7.523 kg de carbonato sódico y 263 kg de sulfato sódico.

83.866 kg/h de solución concentrada de sulfuro sódico que contenían 1325 kg de carbonato sódico, 18.136 kg de sulfuro sódico, 6.210 kg de
15 cloruro sódico, 199 kg de sulfato sódico y 57.996 kg de agua se enfriaron a 50°C (en el cristalizador 328) para depositar 1.429 kg/h de cloruro sódico puro (separado por la tubería 330).

La solución enfriada de sulfuro sódico
20 (en la tubería 334) se dividió en una corriente de recirculación de 74.166 kg/h (en la tubería 336) y una corriente de 7.816 kg/h de sulfuro sódico para paso a la formación de lejía blanca, (en la tubería 338) y que contenían 132 kg de carbonato sódico,
25 1.820 kg de sulfuro sódico, 480 kg de cloruro sódico,



20 kg de sulfato sódico y 5.817 kg de agua.

RESUMEN

5 Mediante el procedimiento del presente
invento, por consiguiente, es posible recuperar
cloruro sódico de una masa fundida que contiene clo-
ruro sódico por manipulación de una solución de sul-
furo sódico que contiene disuelto cloruro sódico.
10 Son posibles modificaciones dentro del
alcance del invento.

La presente solicitud que corresponde a
la presentada en Gran Bretaña, el 7 de Agosto de
1.973, bajo el nº 37413, se acoge a los beneficios
15 del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propie-
dad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

20

Los puntos de invención propia y nueva
que se presentan para que sean objeto de esta soli-
citud de Patente de Invención en España, por VEINTE
25 años, son los que se recogen en las reivindicaciones



siguientes:

1ª.- Un procedimiento para fábricas de pasta de madera, que incluye las operaciones de digerir material celulósico fibroso con un líquido de reducción a pasta que contiene hidróxido sódico y sulfuro sódico en calidad de productos químicos activos para la reducción a pasta hasta formar una pasta y una lejía de reducción a pasta agotada, someter dicha pasta a una serie de etapas de blanqueo y purificación empleando al menos un compuesto químico blanqueador que contiene cloro en al menos una de dichas etapas de blanqueo y soluciones acuosas que contienen hidróxido sódico en dichas etapas de purificación, descargar un efluente acuoso que contiene cloruro sódico de dicha serie de operaciones de blanqueo y purificación en dicha lejía de reducción a pasta agotada, formar dicha lejía de reducción a pasta agotada que contiene dicho efluente descargado en una masa que contiene sulfuro sódico, cloruro sódico, carbonato sódico y sulfato sódico, fraccionar dicha masa hasta obtener una solución acuosa de dicho sulfuro sódico, dichos cloruro sódico, carbonato sódico y sulfato sódico y una mezcla sólida de carbonato sódico y sulfato sódico sustancialmente exenta de sulfuro sódico y cloruro sódico, separar cloruro sódico en forma sólida



10 23 619
- 5 MAR 1976

de dicha solución acuosa, formar dicha mezcla sólida en una solución acuosa y caustificar las cantidades valiosas de carbonato sódico de la misma para formar una lejía blanca exenta de sulfuro, mezclar al menos parte de dicha lejía blanca exenta de sulfuro con al menos parte de dicha solución acuosa de sulfuro sódico después de dicha separación de cloruro sódico en forma sólida, y utilizar la lejía blanca resultante como al menos parte de dicha lejía de reducción a pasta.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que parte de dicha solución acuosa de sulfuro sódico después de dicha separación de cloruro sódico en forma sólida se recircula a dicha solución acuosa de dicho sulfuro sódico, dicho cloruro sódico, carbonato sódico y sulfato sódico.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que parte de dicha lejía blanca exenta de sulfuro se incluye en dicha solución acuosa de sulfuro sódico desde la cual se separa dicho cloruro sódico.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho fraccionamiento se consigue disolviendo dicha masa en un medio acuoso para proporcionar una solución acuosa de los componentes de dicha

18.2.76



-5 MAR 1976

masa, concentrando dicha última solución acuosa hasta depositar de la misma una mezcla de carbonato sódico y sulfato sódico al mismo tiempo que se evita la deposición de la totalidad menos cantidades secundarias de cloruro sódico, y separando dicha mezcla depositada de la solución acuosa resultante de sulfuro sódico como dicha mezcla sólida.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que dicho cloruro sódico se separa de dicha solución acuosa de sulfuro sódico depositando una mezcla de dichos cloruro sódico, carbonato sódico y sulfato sódico de dicha solución acuosa de sulfuro sódico y lixiviando la última mezcla después de la separación de la solución acuosa resultante de sulfuro sódico para proporcionar una solución acuosa de carbonato sódico, sulfato sódico y cloruro sódico y una masa sólida de cloruro sódico sustancialmente puro.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, en el que dicha solución acuosa de dicho carbonato sódico, sulfato sódico y cloruro sódico se recircula a dicha solución acuosa de los componentes de dicha masa.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que dicho cloruro sódico se separa de dicha solución acuosa de sulfuro sódico depositando

18.2.76



cloruro sódico sustancialmente puro de la misma y separando el cloruro sódico depositado de las aguas madres.

5 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, que incluye recircular parte de dichas aguas madres a dicha solución acuosa de los componente de dicha masa.

10 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, que incluye depositar una mezcla de carbonato sódico, cloruro sódico y sulfato sódico del resto de dichas aguas madres, separar la mezcla depositada de la solución concentrada resultante de sulfuro sódico y recircular lo separado.

15 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que dicho fraccionamiento se consigue lixivando dicha masa con un medio acuoso para proporcionar dicha solución acuosa de sulfuro sódico que contiene dicho sulfuro sódico, dicho cloruro sódico, sulfato sódico y carbonato sódico y dejando dicha mezcla
20 sólida de carbonato sódico y sulfato sódico sustancialmente exenta de sulfuro sódico y cloruro sódico.

25 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que dicho cloruro sódico se separa de dicha solución acuosa de sulfuro sódico depositando una mezcla de dicho cloruro sódico, carbonato sódico





5 y sulfato sódico de dicha solución concentrada de sulfuro sódico y lixiviando la última mezcla después de la separación de la solución de sulfuro sódico concentrada para proporcionar una solución acuosa de carbonato sódico, sulfato sódico y cloruro sódico y una masa sólida de cloruro sódico sustancialmente puro.

10 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11ª, en el que dicha solución acuosa de carbonato sódico, sulfato sódico y cloruro sódico se recircula como parte de dicho medio acuoso que lixivia dicha masa.

15 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que dicho cloruro sódico se separa de dicha solución acuosa de sulfuro sódico depositando de la misma cloruro sódico sustancialmente puro y separando el cloruro sódico depositado de las aguas madres.

14ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que incluye recircular parte de dichas aguas madres a dicha solución acuosa de sulfuro sódico.

20 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 14ª, que incluye depositar una mezcla de carbonato sódico, cloruro sódico y sulfato sódico del resto de dichas aguas madres, separar la mezcla depositada de la solución concentrada resultante de sulfuro sódico y recircular la mezcla separada a dicha masa.

25





16ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que incluye lavar dicha pasta después de la formación de la misma y antes de pasar a dicha serie de operaciones de blanqueo y purificación y utilizar dicho efluente acuoso que contiene cloruro sódico en dicho lavado.

5

17ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha serie de operaciones de blanqueo y purificación implica una primera etapa de blanqueo con cloro, dióxido de cloro o una mezcla de los mismos, una primera etapa de extracción cáustica empleando solución de hidróxido sódico, una segunda etapa de blanqueo con dióxido de cloro, una segunda etapa de extracción cáustica con solución de hidróxido sódico y una tercera etapa de blanqueo con dióxido de cloro, siendo la cantidad de hidróxido sódico utilizada equivalente a la cantidad de material de cloro empleada en dichas etapas de blanqueo, mezclándose los líquidos de blanqueo y extracción cáustica agotados para suministrar un efluente acuoso que contiene cloruro sódico de pH sustancialmente neutro.

10

15

20

18ª.- Procedimiento según la reivindicación 17ª, que incluye separar dicha pasta y dicha lejía de reducción a pasta agotada mientras se lava dicha pasta después de la formación de la misma, y antes de pasar

25

18.2.76

-5 MAR 1976

poniendo en contacto dicha solución acuosa formada de dicha mezcla sólida de carbonato sódico y sulfato sódico con cal para convertir sustancialmente las cantidades valiosas de carbonato sódico en cantidades valiosas de hidróxi-
5 do sódico y depositar carbonato cálcico, separar dicho carbonato cálcico, lavar dicho carbonato cálcico sustancialmente exento de cantidades valiosas de hidróxido sódico arrastrado, regenerar cal de dicho carbonato cálcico lavado y utilizar el agua de lavado agotada de dicho
10 último lavado como parte de dicho medio acuoso que disuelve dicha masa.

21ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que dicha caustificación se efectúa poniendo en contacto dicha solución acuosa formada a partir de dicha mezcla sólida de carbonato sódico y sulfato sódico con cal para convertir sustancialmente el carbonato sódico, separar carbonato cálcico, lavar dicho
15 carbonato cálcico sustancialmente exento de cantidades valiosas de hidróxido sódico arrastrado, regenerar cal de dicho carbonato cálcico lavado y utilizar el agua de lavado agotada de dicho último lavado como parte de dicho medio acuoso que lixivía dicha masa sólida.

22ª.- Un procedimiento para fábricas de pasta de madera.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria

18-2-76



que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ochenta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

MADRID, -5 MAR 1976

P. A.
Alfonso Díez de Rivera
Por Poder

A handwritten signature is written below the typed name. A large, loopy scribble in black ink overlaps the signature and extends upwards, partially covering the typed name and the "P. A." above it. The signature itself is a cursive-style name that appears to be "Alfonso Díez de Rivera".

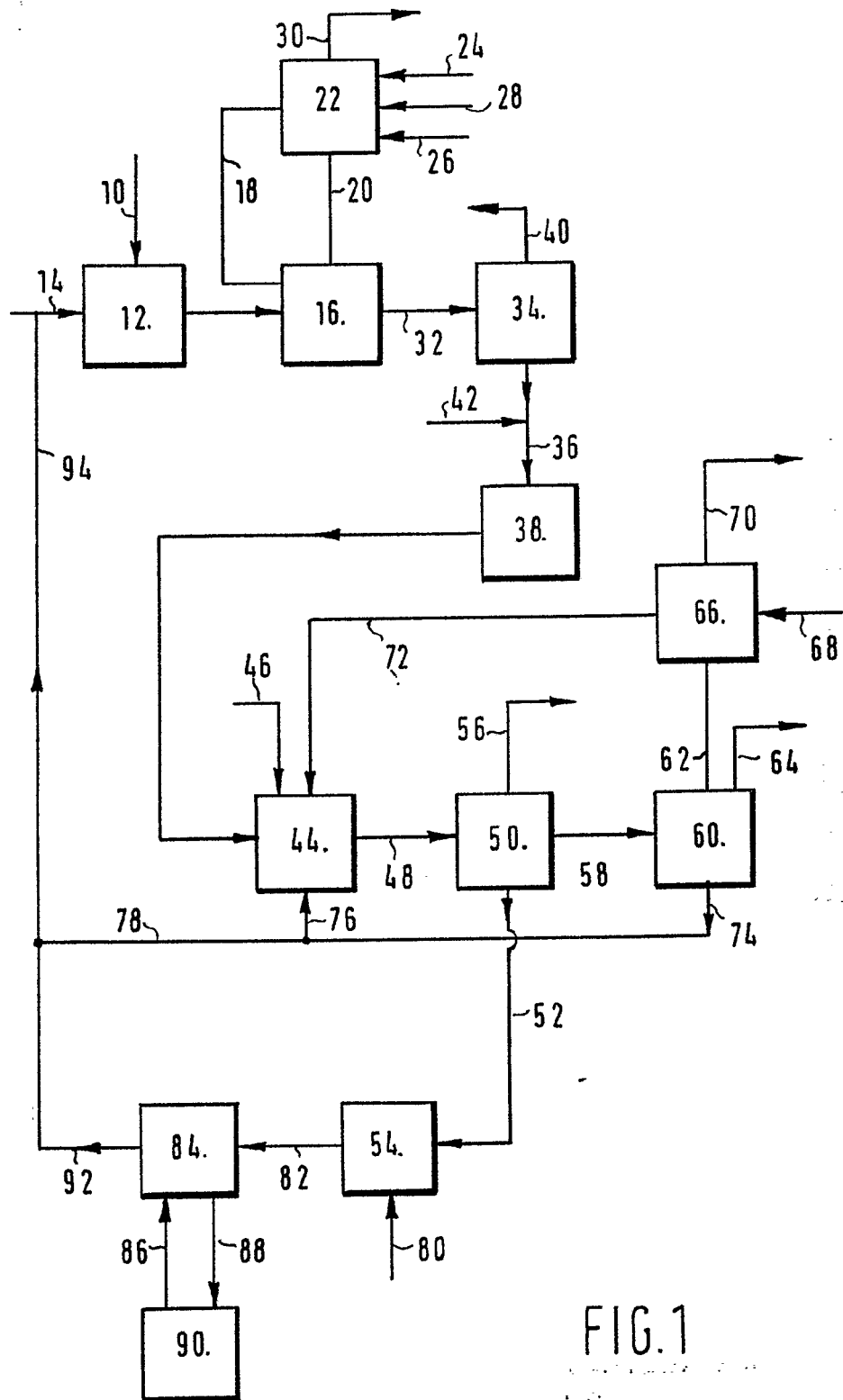


FIG. 1

Alfonso Díez de Rivera
Por Poder



-5 Oct 1974

FIG.2

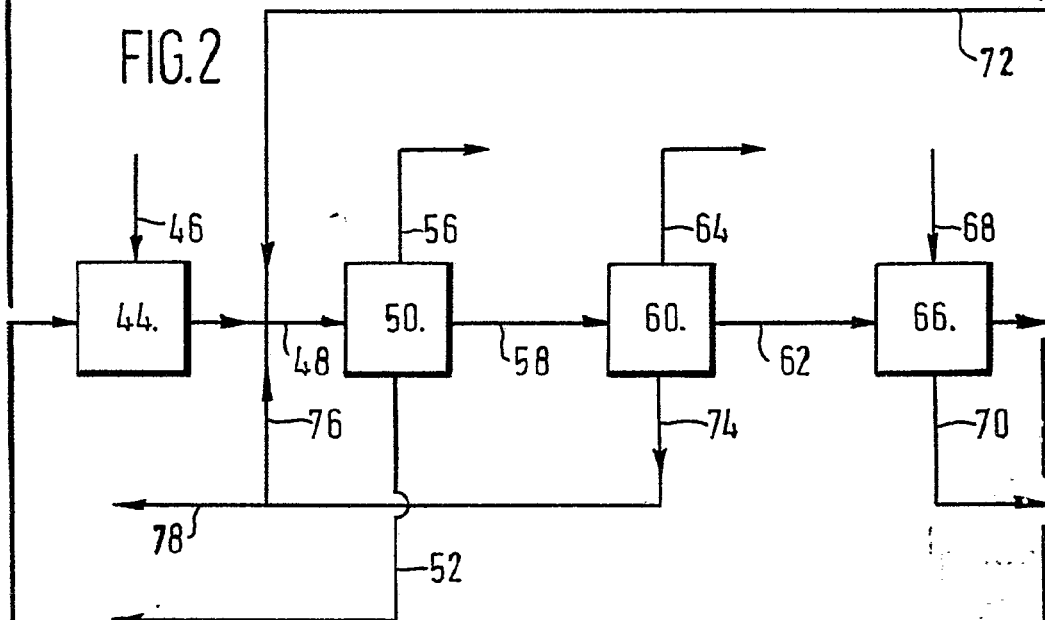
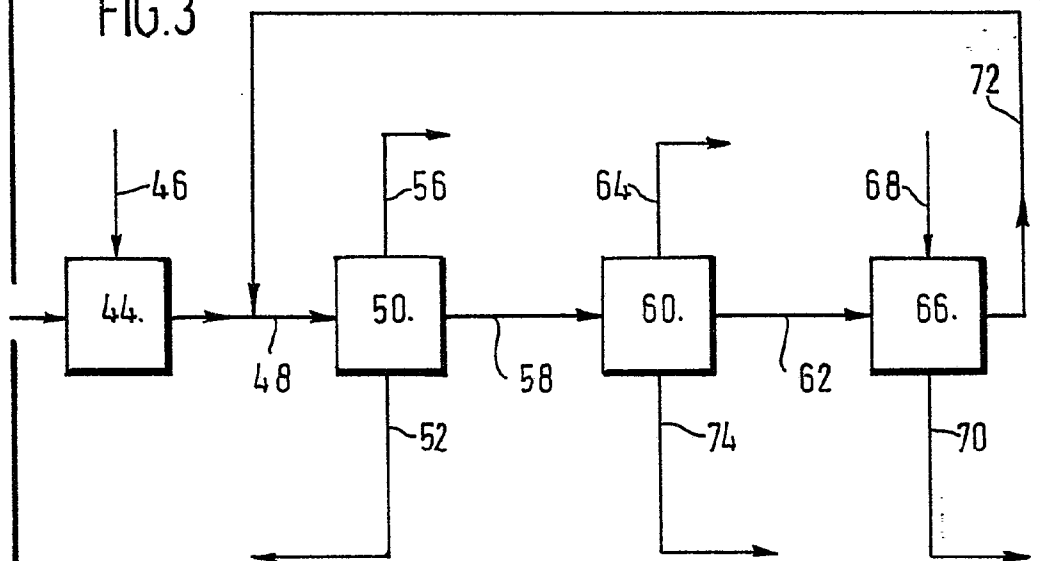


FIG.3



Alfonso Díez de Rivera
Por Poder

-5 OCT



FIG.4

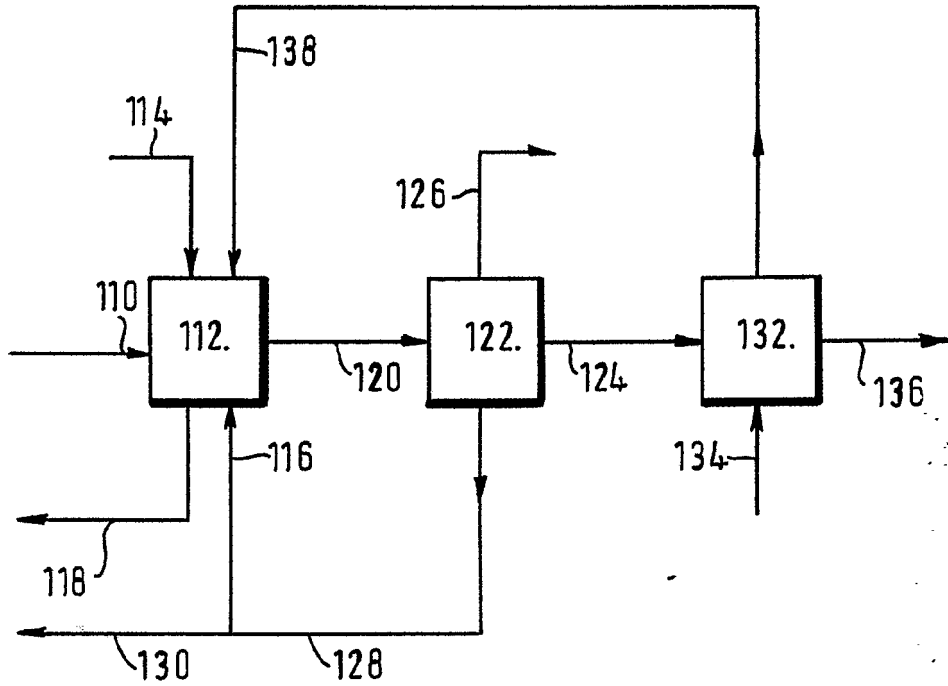
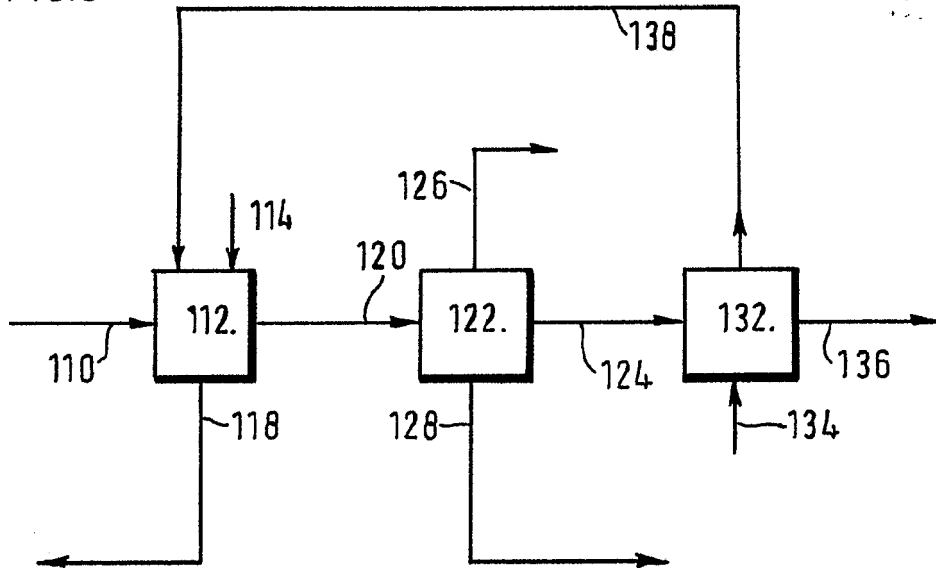


FIG.5



Alfonso Diez de Rivera
Por Poder

5 OCT 1974



FIG.6

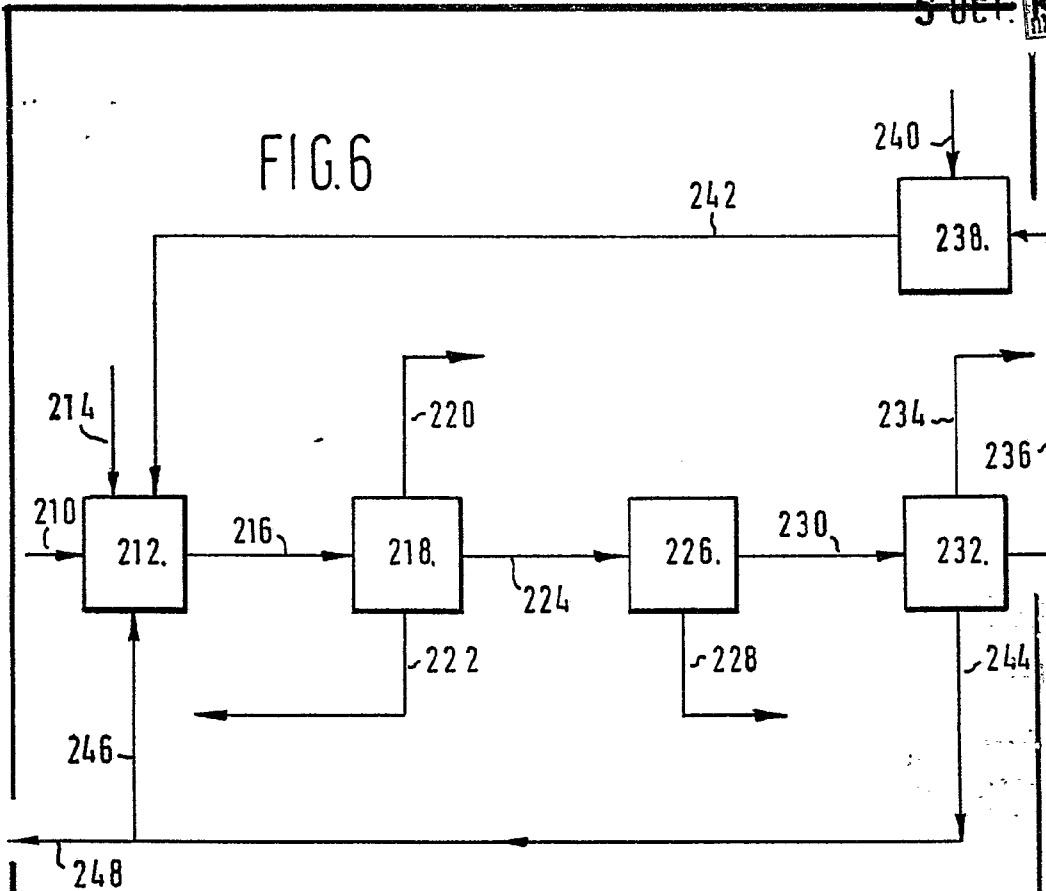
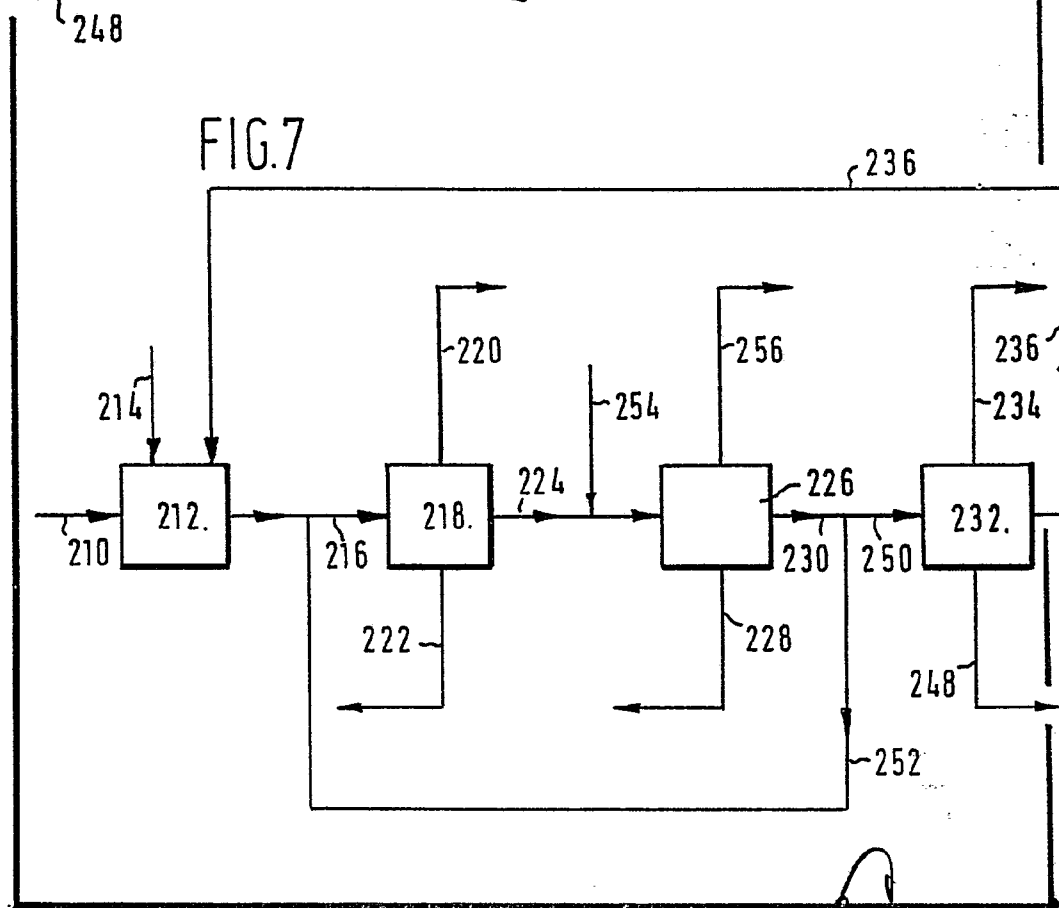


FIG.7



Alfonso Díez de Rivera
Por Poder



-5 OCT 1974

FIG.10

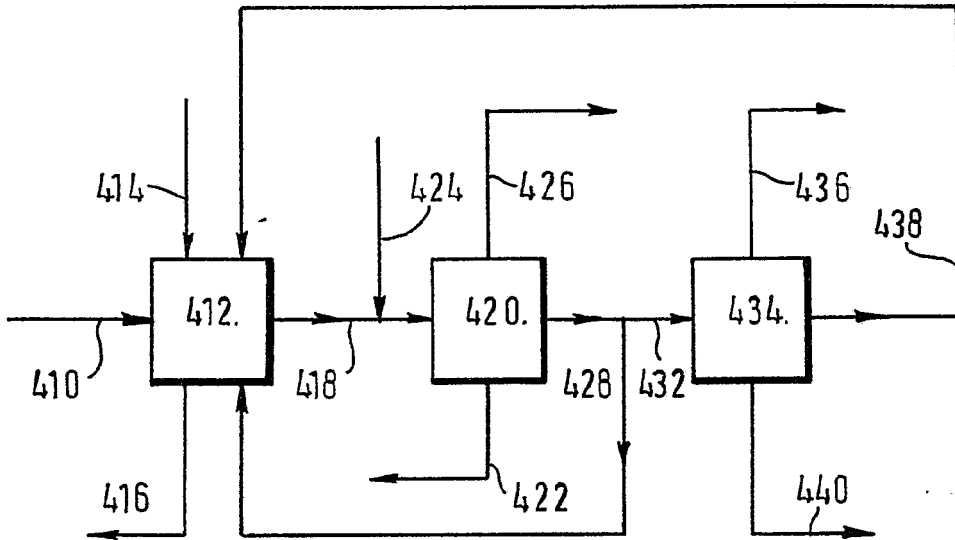
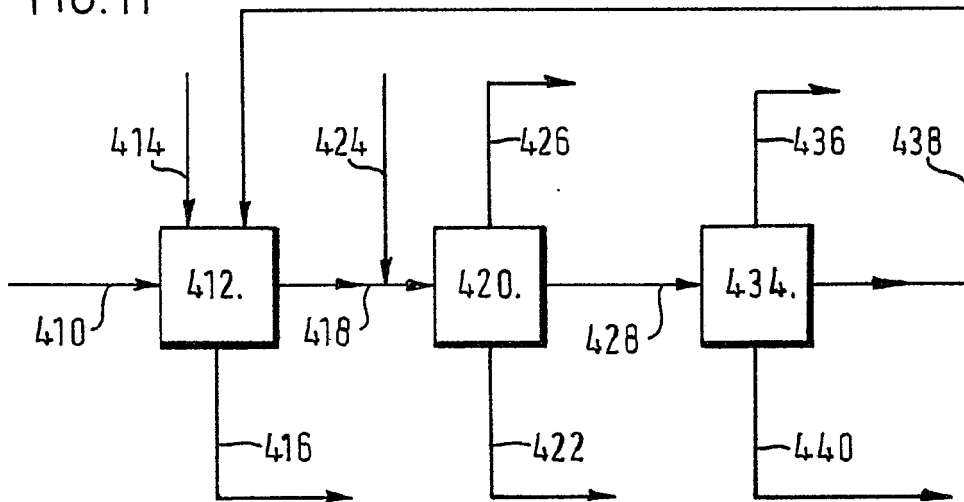


FIG.11

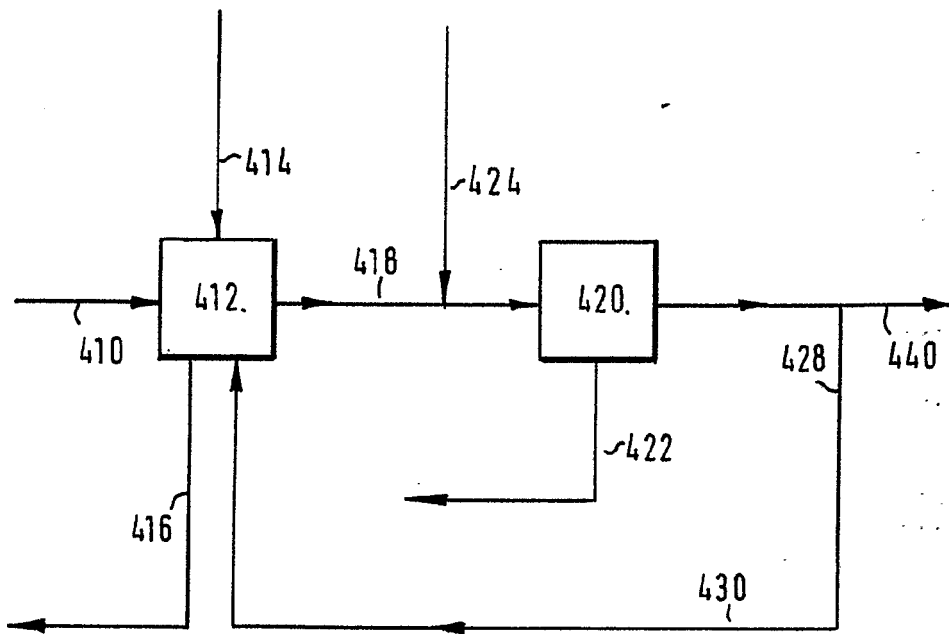


Alfonso Díez de Rivera
Por Poder



5 Oct 1974

FIG. 12



Alfonso Díez de Rivera
Por Poder
Arkh