

321252



P - 30.772

Ko/Jmm Case 336 Sp

29 DIC. 1965

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. KONINKLIJKE NEDERLANDSCHE ZOUTINDUSTRIE,
entidad holandesa, establecida en Nº 27, Boortorenweg,
Hengelo, Holanda, por:

"UN METODO PARA ELIMINAR IONES MAGNESICOS Y CALCICOS DE
UN LIQUIDO ACUCOSO"

=====

Para eliminar los iones de calcio y magnesio de
líquidos acuosos a menudo se precipitan estos iones en
forma de hidróxido magnésico y sulfato cálcico. Con es-
te fin, se añaden reactivos que contienen o forman iones
5 hidróxilo e iones sulfato. Frecuentemente, los precipi-
tados formados se separan del líquido purificado en el
mismo recipiente decantador.

Se encuentra un ejemplo de tal purificación en
el tratamiento de la salmuera bruta. El hidróxido y el
10 sulfato cálcico pueden precipitarse añadiendo hidróxido



5 sódico y sosa calcinada pero con objeto de reducir los
 costos de purificación, frecuentemente se añaden primero
 cal y sulfato, reduciéndose después frecuentemente aún más
 la concentración de ión cálcico por la adición de sosa cal-
 cinada o por tratamiento con dióxido de carbono.

10 Este método de purificación es conocido, por ejem-
 plo, por la memoria descriptiva inglesa 951.643 que descri-
 be una realización especial del método. Se deduce tam-
 bién de esta memoria descriptiva inglesa que, si la salmue-
 ra purificada se evapora para producir sal, el líquido ma-
 dre restante o parte del mismo puede mezclarse con la sal-
 muera a purificar de forma que se obtenga la concentración
 deseada de iones sulfato. Esto también se verifica para
 el líquido parcialmente agotado que queda al electrolizar
 15 la sal muera purificada. En realidad, tales líquidos re-
 ciclados deben considerarse como reactivos que contienen
 sulfato en el sentido aquí aplicable.

20 Una de las desventajas de tales métodos de puri-
 ficación, según se llevan a cabo hasta ahora, es el tiempo
 relativamente largo necesario en la fase de purificación
 para obtener un líquido decantado en el cual la concentra-
 ción de iones calcio y sulfato quede razonablemente redu-
 cida hasta un punto cercano al producto de solubilidad.
 Esta desventaja se presenta especialmente en el caso de
 25 líquidos que tengan un contenido en calcio relativamente
 bajo.

30 Otra dificultad es la considerable diferencia en
 las propiedades de sedimentación de los precipitados for-
 mados la cual está ligada a las dimensiones y naturalezas
 diferentes de las partículas precipitadas.



30 52

29 Dic-1963

Estas desventajas son también ciertas si el líquido a purificar toma contacto en forma discontinua o continua con precipitados que se forman previamente con objeto de promover la precipitación (cristalización) y, según el caso, también la sedimentación, como se ha descrito para una realización continua en la memoria descriptiva inglesa 951.643 antes citada.

Se ha descubierto ahora que en este aspecto puede obtenerse una notable mejora añadiendo un gran número de pequeños cristales de sulfato cálcico.

De acuerdo con lo anterior este invento se refiere a un método para eliminar iones magnésicos y cálcicos de un líquido acuoso que contiene dichos iones como impurezas, en el cual se añaden al líquido reactivos que contienen o forman iones hidróxilo y sulfato y en el cual el líquido se hace pasar en una dirección ascendente a través de un recipiente decantador de forma tal que se mantenga en dicho recipiente un lecho suspendido de particular formadas y crecientes de hidróxido magnésico y sulfato cálcico. El invento está caracterizado porque con anterioridad a la entrada en el recipiente decantador se inocula el líquido con cristales de sulfato cálcico, eligiéndose la cantidad y finura de los mismos en una relación tal con la cantidad de sulfato cálcico a eliminar del líquido de forma que los cristales de sulfato cálcico obtenidos por crecimiento de los gérmenes cristalinos tengan una longitud media no superior a unas 50 micras.

En una realización preferida se utiliza un recipiente que sirve de cámara de precipitación y de decantación, en el cual el líquido inoculado se introduce y en el



cual se agita el precipitado intermitentemente y es descargado por la parte superior del lecho suspendido de una forma conocida per se.

5 Una forma tal de purificación la cual es conocida, por ejemplo, por la memoria descriptiva francesa 1.115,038, no se presenta por sí misma muy bien para precipitar y separar partículas que tengan propiedades de sedimentación bastante diferentes entre sí. Sin la adición de gérmenes cristalinos de acuerdo con el invento no se
10 podrían obtener resultados satisfactorios utilizando este método como primera fase de purificación al purificar salmuera precipitado hidróxido magnésico y sulfato cálcico.

Puede prepararse fácilmente el material de inoculación que tenga la finura deseada, por ejemplo, con un
15 volúmen cristalino no superior al 5%, y preferiblemente, incluso no superior al 1% del volúmen cristalino final, mezclando concienzudamente dos soluciones concentradas de un compuesto cálcico y de un compuesto de sulfato, respectivamente.

20 Dado que, generalmente, la cantidad de material de inoculación es extremadamente pequeña en relación con la cantidad de líquido a purificar, frecuentemente la suspensión de gérmenes cristalinos obtenida por dicha operación de mezcla se añadirá primeramente a una parte del líquido a purificar con objeto de efectuar una buena distribución de los cristales.
25

Como ya se ha mencionado aquí anteriormente, la purificación según aquí se entiende es seguida a menudo de una segunda fase en la cual se precipita carbonato cálcico.
30 Si en tal caso se recicla líquido procedente de una fase



posterior del proceso a la fase de purificación, el líquido reciclado contiene todavía iones carbonato, de forma que en la fase primera de la purificación se precipitará también carbonato cálcico, juntamente con el hidróxido magnésico y con el sulfato cálcico.

5

Se aclara el invento con el siguiente ejemplo. Se mezclaron por hora 50 m³ de salmuera bruta que contenía 3 meq (mili-equivalentes) de iones magnésicos, 67 meq. de iones cálcicos y 65 meq. de iones sulfato por litro, con 30 m³ de aguas madres conteniendo 1,3 meq. de iones cálcicos, 870 meq. de iones de sulfato y 21,4 meq. de iones de carbonato por litro, habiéndose obtenido dichas aguas madres evaporando salmuera bruta purificada en una etapa anterior y también sometida a un tratamiento con lejía y CO₂ de forma de reducir todavía más el contenido en calcio.

10

15

Se preparó una suspensión de gérmenes cristalinos de forma continua introduciendo a la hora 3 litros de una solución conteniendo el 30% en peso de cloruro cálcico y 8 litros de una solución conteniendo el 15% en peso, de sulfato sódico y 0,015% en peso de hidróxido sódico en un recipiente de un volumen de 30 ml. y dotado de un agitador. La suspensión formada que parecía contener cristales de yeso de forma acicular (CaSO₄, 2H₂O) con una dimensión máxima de unas 10 micras, se mezcló primero en un recipiente mezclador con 100 litros de salmuera bruta y después fué añadida en esta forma así diluída al recipiente mezclador a las corriente de salmuera y aguas madres habiéndose añadido también a dicho líquido por hora 800 litros de lechada de cal (115 Kgs. de Ca(OH)₂). En este recipiente mezclador de un volumen de 65 m³ el crecimiento de los gérmenes cristalino y la formación de un precipitado se presentó ya de forma parcial.

20

25

30

La suspensión descargada del recipiente mezclador se introdujo en un aparato del tipo descrito en la memoria descriptiva francesa 1.115.038 en el cual se mantenía un "lecho de coposo mullido". La salmuera purificada descargada (80 m³ por hora) era prácticamente transparente y contenía menos de 0,3 meq. de iones magnésicos, aproximadamente 27,5 meq de iones cálcicos y 326 meq. de iones sulfato. La descarga del precipitado fué uniforme y la composición del mismo (14,8 Kg. de Ca(OH)₂, 4,6 Kg de Mg(OH)₂, 32 Kg. de CaCO₃ y 280 Kg. de CaSO₄. 2H₂O por hora) correspondía prácticamente con la composición calculada para un estado estacionario.

Por consiguiente, en el lecho de partículas precipitadas no parece se presentaran fenómenos de acumulación ó sedimentación. La longitud media de los cristales de yeso en el precipitado descargado fué de 50 micras. Con anterioridad a la aplicación del método de inoculación de acuerdo con el invento no fué posible efectuar la purificación en un estado uniforme.

Se deduce del ejemplo que los costos adicionales de purificación para preparar el material de inoculación son desde luego muy pequeños. En realizad, se añadieron tan solo 23 g. de cloruro cálcico y 27 g. de sulfato sódico por m³ de salmuera bruta.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 30 de Diciembre de 1.964, bajo el número 64-15205, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



29 01 1961

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presenten para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

5

1.- Un método para eliminar iones magnésicos y cálcicos de un líquido acuoso que contiene dichos iones con impurezas, en el cual se añaden al líquido reactivos que contienen o forman iones hidróxilo y sulfato y en el cual el líquido se hace pasar en una dirección ascendente a través de un recipiente decantador de forma tal que se mantenga en dicho recipiente un lecho suspendido de partículas formadas y crecientes de hidróxido magnésico y sulfato cálcico, caracterizado porque con anterioridad a la entrada en el recipiente decantador se inocula el líquido con cristales de sulfato cálcico, eligiéndose la cantidad y tamaño de los mismos en una relación tal con la cantidad de sulfato cálcico a eliminar del líquido de forma que los cristales de sulfato cálcico obtenidos por crecimiento de los gérmenes cristalinos tengan una longitud media no superior a unas 50 micras.

10

15

20

2.- El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un recipiente que sirve de



cámara de precipitación y de decantación, en el cual el líquido inoculado es introducido y en el cual el precipitado es agitado intermitentemente y es descargado por la parte superior del lecho suspendido de una forma conocida per se.

5

3.- El método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se mezclan concienzudamente una solución concentrada de un compuesto de calcio y una solución concentrada de sulfato de forma que se obtenga el material de inoculación y de forma que la suspensión de gérmenes cristalinos así obtenida se añade al líquido a purificar.

10

4.- El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los gérmenes cristalinos añadidos tienen un volumen no superior al 5% y, de preferencia, no superior al 1% del volumen de los cristales finales.

15

5.- Un método para eliminar iones magnésicos y cálcicos de un líquido acuoso.

20

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 29 DIC. 1965

P. A.

25

Alberto de Ezaburi
Por Poder.