

26



P - 31.281

433.077-C

26 MAR 1966

322972-

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 12 de febrero de 1966, con el núm. 322.972

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 460 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE DESCLORAR UN EFLUENTE DE SALMUERA ACIDA DE CLORUROS DE METALES ALCALINOS DE UNA CUBA ELECTROLITICA DE CATODO DE MERCURIO"

=====

5 El invento se refiere a la purificación de salmueras de cloruro de metales alcalinos y más particularmente a la descloración de efluentes de salmueras diluídas de cubas electrolíticas, especialmente cubas de cátodos de mercurio, y a la recuperación del cloro retirado de dichas salmueras.

En la electrolisis de salmueras de cloruros de metales alcalinos en cubas de cátodo de mercurio, una solu-

322972

25 MAR



ción acuosa concentrada de cloruros de metales alcalinos es introducida en las cubas donde se descompone una parte del soluto. El metal alcalino es disuelto en el cátodo de mercurio para formar una amalgama de metal alcalino y se libera gas de cloro en los ánodos. Una salmuera diluída es retirada de las cubas. Esta es usualmente descolorada, con centrada con soluto adicional, alcalinizada, purificada, acidificada y devuelta a las cubas. En el trabajo de la cuba de mercurio, la pureza y concentración de la salmuera son especialmente importantes para un trabajo eficaz. Como resultado, la instalación de tratamiento de la salmuera puede ser mayor y requerir más personal de trabajo que la parte de electrólisis de la instalación. Hasta 37.850.000 litros o más de salmuera pueden existir en tratamiento en muchas instalaciones de cuba de mercurio. Detalles del trabajo en la técnica anterior de ambas partes de una instalación de cuba de mercurio son bien conocidos; véase, por ejemplo, Ind. Eng. Chem. Vol. 45, nº 9, pag. 1824-1835 (1.953). La salmuera diluída efluente está saturada con cloro disuelto y esto lleva tanto a una pérdida económica como a un problema de evacuación.

La salmuera diluída efluente ha sido usualmente descolorada por aireación o por vacío o por ambas formas, principalmente para evitar la corrosión del equipo utilizado en la manipulación de la salmuera en operaciones subsiguientes. Usualmente la salmuera diluída descolorada es hecha pasar a través de un lecho de cristales de sal, apropiadamente de sal gema, a disolvedores, disolvedores de columna, depósitos de tratamiento, depósitos de regulación, decantadores, filtros y depósitos de almacenamiento. El



cloro separado de la salmuera ha sido considerado usual-  
mente demasiado diluido y difícil de recuperar para justi-  
ficar su recuperación como cloro líquido vendible. Ha si-  
do absorbido frecuentemente en cal o en piedra caliza y  
5 desechado. Uno de tales sistemas de salmuera está mostra-  
do en esquema en Chem. Eng., Junio 1950, pags. 178 a 181.

La patente USA 3.052.612 enseña que el cloro di-  
luído en la forma de "gas de descarga" puede ser absorbi-  
do en la salmuera alcalina de devolución y puede ser de-  
10 vuelta a la electrólisis con lo que el cloro del "gas de  
descarga" es recuperado eventualmente como cloro líquido.

El cloro disuelto en la salmuera diluida es re-  
cuperado de acuerdo con el procedimiento del presente in-  
vento sin producir un "gas de descarga" tal como se obtie-  
15 ne cuando la salmuera es desclorada por bombas de vacío  
o por aireación. El cloro es además recuperado en forma  
licuable y vendible.

De acuerdo con el procedimiento del presente in-  
vento, salmuera de devolución alcalinizada a la tempera-  
20 tura ambiente es bombeada a un condensador barométrico y  
es utilizada allí para producir el vacío al que es sometida  
la salmuera diluida efluente de las cubas electrolíti-  
cas y saturada con cloro. El cloro disuelto es retirado  
como vapor del efluente de salmuera ácida caliente de las  
25 cubas. Se disuelve fácilmente en la salmuera alcalinizada  
más fría en el condensador barométrico que es devuelta  
entonces a la electrólisis. El cloro de la salmuera de  
devolución es así suministrado a las cubas y es recuperado  
eventualmente en forma de cloro líquido.

30 La salmuera efluente de las cubas tiene usualmen

322972

25 MAR



te un pH por debajo de 3 y en algunas operaciones es tan  
bajo como 1, pero está preferiblemente dentro del margen  
de 2,3 a 2,6. Si la salmuera estuviese por encima de 3,  
se añade apropiadamente ácido para llevar al pH por deba-  
5 jo de 3. La salmuera alcalina tiene usualmente un pH por  
encima de 9,5, y es preferiblemente de 10 a 10,5 o más.  
La salmuera efluente de las cubas tiene usualmente una  
temperatura de aproximadamente 80°C, pero ésta puede va-  
riar desde aproximadamente 50 a 95°C a la presión atmosfé-  
rica.

La salmuera efluente de las cubas es bombeada a  
un aparato para la eliminación de cloro, apropiadamente  
revestido de caucho, y es descargada a través de un tubo  
de descarga barométrico. Al mismo tiempo, salmuera de de-  
15 volución alcalinizada a la temperatura ambiente, usualmen-  
te por debajo de 40°C, es bombeada a un condensador baro-  
métrico y es descargada a través del tubo. Ordinariamente  
no se requiere agua de enfriamiento en el condensador pe-  
ro es utilizada apropiadamente cuando se desea un vacío  
20 más alto. El vacío es aumentado apropiadamente, cuando es  
necesario, ayudando al condensador barométrico con un cho-  
rro de vapor de agua pero esto es usualmente innecesario  
y el gasto añadido es evitado ventajosamente. El vacío es  
ajustado apropiadamente, cuando es demasiado alto, por  
25 insuflación de aire dentro del sistema entre el aparato  
de eliminación de cloro y el condensador y esto es contro-  
lado ventajosamente de forma automática. Sin embargo se ha  
de evitar generalmente una fuga de aire dentro del sistema.  
Preferiblemente el vacío es controlado dentro del margen  
30 de 375 a 500 mm de mercurio para asegurar una separación



a fondo y completa del cloro disuelto de la salmuera diluída sin destilar grandes cantidades de agua desde la salmuera diluída caliente a la salmuera alcalina fría.

5 Todas las partes de acero del sistema en contacto con salmuera ácida, diluída que contiene cloro disuelto son protegidas por un revestimiento de caucho, por un recubrimiento de resina de poliéster resistente al cloro o con otro recubrimiento apropiado. Esto evita la corrosión de las partes metálicas y la contaminación metálica de la salmuera. Las partes en contacto solo con salmuera alcalina no necesitan una protección especial.

15 La figura adjunta constituye un ejemplo del procedimiento del presente invento. La salmuera es electroliada en cubas 11, produciendo gas cloro, retirado a través de la conducción 12 para lavado, secado y licuación (no mostrados). La amalgama, producida en las cubas 11, circula por la conducción 13 al aparato de descomposición 14 en el que se introduce agua por la conducción 15. Gas hidrógeno y material cáustico abandonan el aparato de descomposición 14 por las conducciones 16 y 17, respectivamente. El mercurio despojado es devuelto a las cubas 11 por la conducción 18.

25 La salmuera diluída efluente pasa desde las cubas 11 a través de la conducción 19 al aparato de eliminación de cloro 20 y cae por el tubo de descarga barométrico 21 a las operaciones 22 de tratamiento de la salmuera. Allí la salmuera es nuevamente saturada con sal añadida por la conducción 23 y alcalinizada por la adición de material cáustico por la conducción 24. Salmuera alcalina purificada es llevada por la conducción 25 al almacenamien-

322972

26 MA



to 26 de salmuera alcalina. La salmuera alcalina es bombeada por las conducciones 27 y 28 al depósito principal 29 donde es acidificada a un pH controlado por adición de ácido clorhídrico por la conducción 30. La salmuera acidificada es dosificada a las cubas 11 por la conducción 31.

Se produce vacío en el aparato de eliminación de cloro 20 bombeando salmuera alcalina por la conducción 32 al condensador 33. La salmuera cae por el tubo de descarga barométrico 34 al almacenamiento 26 de salmuera alcalina. El vacío retira gases disueltos, principalmente cloro y dióxido de carbono de la salmuera diluida en el aparato de eliminación de cloro 20 por las conducciones 35 y 36 donde estos gases se disuelven en la salmuera alcalina en el condensador 33. Entre las conducciones 35 y 36 está intercalado un separador 37 para eliminar la humedad pulverizada de los gases y devolverla por la conducción 38 a la salmuera desclorada en el tubo barométrico 21. El separador 37 está equipado también con una conducción 39 con válvula con lo que puede ser admitido aire en la medida necesaria para ajustar y controlar el vacío en el aparato de eliminación de cloro 20.

Ejemplo 1: Una instalación de cloro y material cáustico estaba compuesta de un sistema de cubas electrolíticas de mercurio, de un sistema de salmuera y equipo auxiliar apropiado. El sistema de salmuera comprendía depósitos, agitadores, sedimentadores, tuberías y bombas apropiadas para concentrar la salmuera de devolución disolviendo sal en ella, para alcalinizar y purificar la salmuera por adición de álcalis apropiados y otros productos químicos de tratamiento, para sedimentar, filtrar y almacenar la salmuera



concentrada purificada y para ajustar el pH de la salmuera para devolver a las cubas electrolíticas. La instalación trabajaba esencialmente tal como se muestra en la figura aneja. La salmuera diluída o débil con un pH de 2,2 tal como salía de las cubas fue bombeada a una velocidad media de 2.486,75 litros por minuto hacia el aparato de eliminación de cloro. La salmuera alcalina a un pH de 10 fue bombeada al condensador barométrico a una velocidad media de 567,75 litros por minuto y esto mantuvo un vacío en el aparato de eliminación de cloro de 420 mm de mercurio. La concentración de la salmuera alcalina antes y después del condensador mostró que el cloro recuperado ascendía a 594 kg por día de 24 horas.

Ejemplo 2: Esencialmente en el mismo sistema descrito en el Ejemplo 1, la salmuera diluída tenía un pH de 2,3 y fue bombeada a una velocidad de 2.963,65 litros por minuto, hacia el aparato de eliminación de cloro. La salmuera alcalina a un pH de 10 fue bombeada al condensador barométrico a una velocidad media de 567,75 litros por minuto, manteniendo un vacío en el aparato de eliminación de cloro. La concentración de la salmuera alcalina antes y después del condensador mostró una recuperación de cloro de 407,3 kg por día de 24 horas.

El procedimiento de este invento es aplicado ventajosamente en la electrólisis de salmueras de cloruros de metales alcalinos, particularmente las de cloruro de litio, cloruro de sodio y cloruro de potasio, pero también las de cloruro de rubidio y cloruro de cesio.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 16 de febrero de 1965, ba-

322972

26



jo el número 433.077, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

10 1.- Un procedimiento de desclorar un efluente de salmuera ácida de cloruros de metales alcalinos de una cuba electrolítica de cátodo de mercurio, estando dicha salmuera ácida saturada con cloro a una temperatura de 50 a 95°C, caracterizado por hacer pasar dicha salmuera ácida a una zona de vacío en la cual el vacío es producido haciendo pasar salmuera alcalina de cloruro de metal alcalino a una temperatura por debajo de 40°C. a través de un tubo de  
15 descarga barométrico y devolviendo la salmuera descargada desde dicho tubo de descarga barométrico a dicha cuba electrolítica.

20 2.- El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha salmuera ácida es retirada desde dicha zona de vacío a través de un segundo tubo de descarga barométrico, alcalinizada, saturada nuevamente y devuelta a dicho primer tubo de descarga barométrico para producir dicho vacío.

25 3.- El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha salmuera ácida tie-



ne un pH comprendido entre 1 y 3.

4.- El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha salmuera alcalina tiene un pH comprendido entre 9,5 y 10,5.

5 5.- El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho vacío está comprendido entre 375 mm y 500 mm de mercurio.

6.- Un procedimiento de desclorar un efluente de salmuera ácida de cloruros de metales alcalinos de una cuba electrolítica de cátodo de mercurio.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

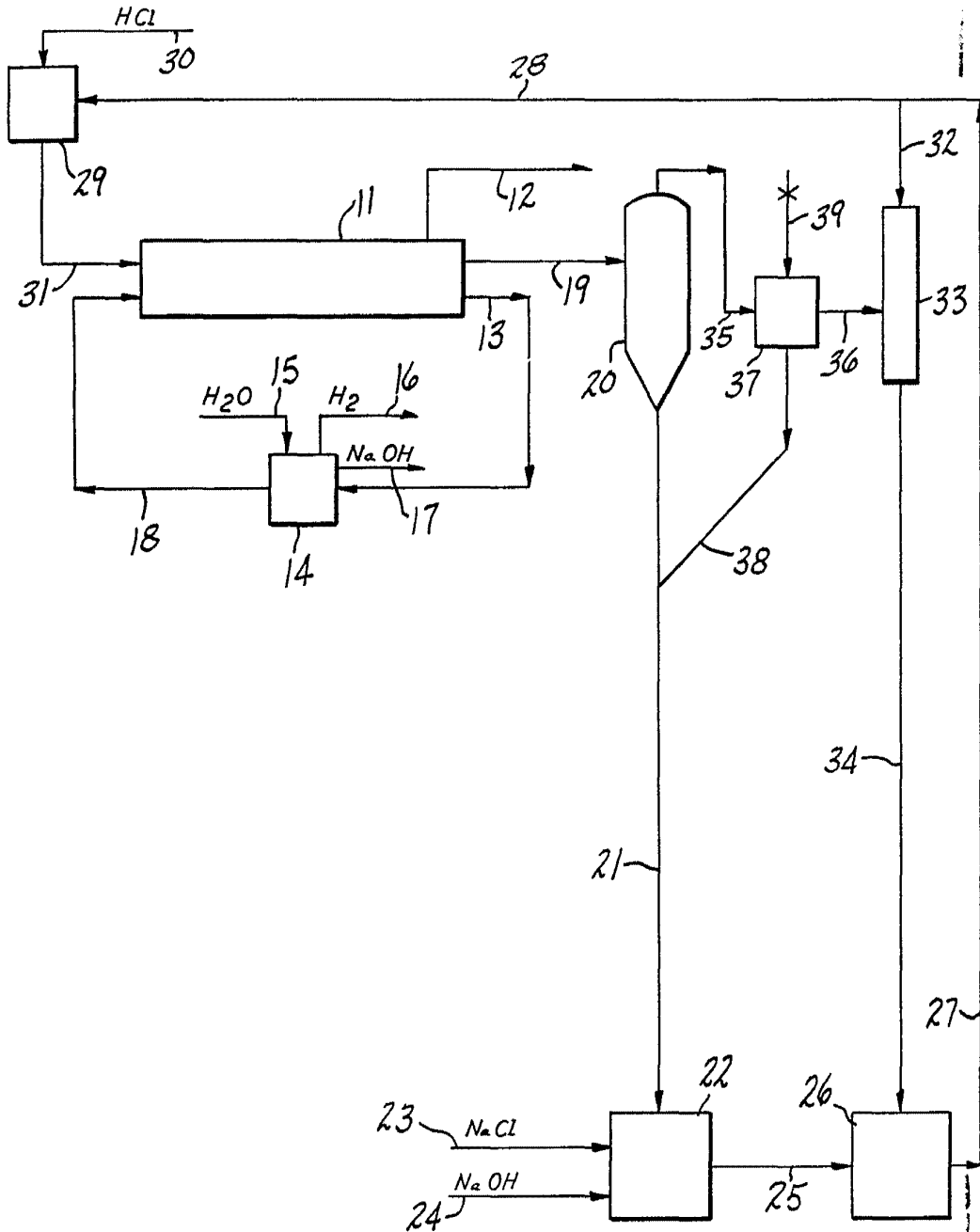
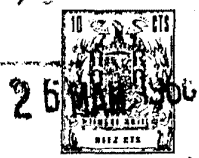
15 Esta Memoria consta de nueve hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 26 MAR 1966

P. A.

Albino de Ehabú  
Por Poder

BG/-



Alberto de Elizalde  
Per Roden