



14 DIC 1970

386442

P.-46.423
Dossier No. 778/70

Memoria descriptiva

386442

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION	
CLASE COL	COL
SUBCLAS D	F

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de EDUARD MIKHAILOVICH MITKEVICH, VLADIMIR NIKOLAEVICH KOROBANOV, VERA JURIEVNA BABKINA, ALEXANDRA PHILIPPOVNA SHAKHOVA, VLADIMIR NIKOLAEVICH MEFODIEV, NIKOLAI IVANOVICH GAIDASH

todos ~~antiguos~~ de nacionalidad soviética

con domicilio en Ulitsa Inzhenernaya, 9/13, kv.63, Ulitsa Darvina, 19, kv. 35, Ulitsa Ekomonicheskaya, 1, kv. 36, Ulitsa Chaikovskogo, 25, kv. 23, Pereulok Zernovoi, 6/1, kv. 101, Pereulok Zernovoi, 6/1, kv. 117, respectivamente, todos en Kharkov, U.R.S.S.

por: "UN METODO DE PRODUCCION DE CLORUROS DE CALCIO"
(Clase Internacional Colc, Cold)



14613

La presente invención se refiere a un método de producción de cloruros de calcio y de sodio a partir del líquido de destilación del procedimiento de producción de sosa calcinada al amoníaco.

5 En el estado presente de la técnica se conoce un método industrial de producción de cloruros de calcio y de sodio a partir del líquido de destilación del procedimiento de producción de sosa calcinada al amoníaco, resultando dicho líquido de la destilación de las aguas madres de bicarbonato sódico y encontrándose usualmente que contiene como componentes principales (en % en peso): cloruro de calcio, aproximadamente 8-11; cloruro de sodio, 5-9; sulfato de calcio, 0,1-0,15; hidróxido de calcio, 0,1; siendo el resto agua.

15 La producción de cloruros de calcio y de sodio a partir de dicho líquido se efectúa por clarificación seguida de una concentración por evaporación consecutiva en cierto número de etapas desde la concentración inicial de cloruro de calcio de 8-11 hasta 38-40% en peso.

20 El procedimiento se lleva a cabo en una instalación evaporadora de efecto múltiple en la que los evaporadores están interconectados en serie a lo largo del flujo de vapor de agua utilizado para efectuar el procedimiento de evaporación, y del líquido que se vaporiza. Durante la etapa inicial de evaporación, el procedimiento se lleva hasta una concentración de cloruro de calcio de aproximadamente 14-15% en peso a una temperatura del orden de 104°C, a continuación el líquido que contiene cloruro de calcio a la concentración arriba in-

386442

14 DIC 70



5 dicada se hace pasar a un segundo evaporador, en el que
progresa la evaporación hasta que se obtiene la concen-
tración de cloruro de calcio de aproximadamente 17-18%
en peso a una temperatura de aproximadamente 90°C, des-
pués de lo cual el líquido pasa a un tercer evaporador
en el que el proceso de evaporación progresa hasta al-
canzar una concentración de cloruro de calcio del orden
de 38-40% en peso a una temperatura de aproximadamente
75°C bajo vacío. A una tal concentración de cloruro de
10 calcio se precipita el cloruro de sodio, el cual se se-
para luego del líquido y se lava. Esta solución de clo-
ruro de calcio que es esencialmente cloruro de calcio
líquido, o bien se utiliza como producto comercial, o
el cloruro de calcio líquido se concentra por evaporación
15 a vacío a 80-100°C hasta la precipitación de los cris-
tales de cloruro de calcio en forma de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (com-
párese, por ejemplo, "Work on soda ash technology",
Research Institute for Basic Chemistry, 1961, Goskhimiz-
dat Publishers, vol. XIII, págs. 10-19).

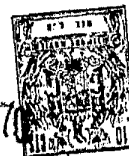
20 Una desventaja de dicho método conocido
reside en la formación de depósitos de yeso sobre las
superficies de calentamiento de los evaporadores debi-
do a la presencia de ion sulfato (SO_4) en el líquido
de destilación.

25 Los depósitos de yeso dan por resultado
una eficiencia reducida de los evaporadores e implican
una limpieza mecánica periódica y laboriosa de las su-
perficies de calentamiento del evaporador.

30 Aún cuando una tal limpieza es practica-
ble para evaporadores que poseen tubos de calentamiento

386442

14 DIC. 1970



cortos de gran diámetro, en los modernos evaporadores que poseen tubos muy largos (del orden de 5 metros) de pequeño diámetro (aproximadamente 30 mm) la limpieza mecánica se hace casi impracticable.

5 Con objeto de impedir la formación de depósitos de yeso en las superficies de calentamiento de los evaporadores, el líquido de destilación antes de la evaporación se purifica del ion sulfato (SO_4) por adición al mismo de cloruro de bario para precipitar el ion sulfato en forma de sulfato de bario.

10 No obstante, una tal modificación del procedimiento anterior hace que éste sea muy costoso.

15 Además, por ser el cloruro de bario una sustancia tóxica, esto excluye el uso del cloruro de sodio aislado en el procedimiento anterior, como sal común y, por tanto, hace el procedimiento de producción de cloruro de calcio menos ventajoso de lo que podría ser si estuviese acompañado por el aislamiento de un producto valioso tal como la sal común. Así, la modificación arriba mencionada destinada a evitar la formación de depósitos de yeso, conduce "per ser" a efectos indeseables. Los numerosos intentos realizados para resolver o contrarrestar esta contradicción han resultado fallidos.

20 Es, por consiguiente, un objeto esencial de la presente invención proporcionar un tal método de producción de cloruros de calcio y de sodio a partir del líquido de destilación del procedimiento de producción de sosa calcinada al amoníaco, que evitaría prácticamente la formación de depósitos de yeso en las superficies de calentamiento de los evaporadores o al menos retarda-

30

386442

14 DIC.



ría considerablemente dicha formación, sin necesidad de recurrir a un refino previo del líquido de destilación mediante bario, lo cual haría posible obtener sal común como resultado del mismo procedimiento.

5 Dicho objeto y otros se consiguen debido al hecho de que el líquido de destilación de partida, de acuerdo con la invención, se mezcla con una solución con centrada por evaporación de cloruro de calcio en tal pro porción que durante la evaporación de dicha solución mez
10 clada la concentración de cloruro de calcio en la misma debería mantenerse en 28-45% en peso en cada uno de los evaporadores de la instalación.

15 El mezclado del líquido de destilación de partida con la solución de cloruro de calcio previamente concentrada por evaporación se lleva a cabo convenientemente vertiendo dicho líquido separadamente en cada uno de los evaporadores que contienen ya la solución de cloruro de calcio concentrada por evaporación.

20 Se ha demostrado que cuando se lleva a cabo el procedimiento de tal manera no se provoca la formación de depósitos de polvo de yeso al evaporar el líquido de destilación que contiene ion sulfato en una can
25 tidad tan alta como 1,5 g/lit. El mezclado de un líquido de destilación de baja concentración (con respecto a clo ruro de calcio) tomado en una cantidad de 8-11% en peso, con una solución de cloruro de calcio altamente concentrada por evaporación (28-45% en peso) conduce a que el sulfato de calcio, de acuerdo con las condiciones de so
30 lubilidad del mismo, no pueda permanecer ya en estado disuelto en tal solución mixta y se separe como sal pre-

386442

14 DIC.



cipitada en fase sólida en el volumen del líquido que está siendo concentrado por evaporación.

5 El porcentaje en peso del sulfato de calcio precipitado en fase sólida asciende al 80-90 de su contenido inicial en el líquido de destilación.

10 El sulfato de calcio así precipitado no puede depositarse en las superficies de calentamiento de los evaporadores, mientras que el ion sulfato que queda en la solución que se evapora está contenido en ella en una proporción tan despreciable que no se producen depósitos de yeso dentro de un período de operación de los evaporadores bastante prolongado.

15 En lo que sigue, se ilustra la presente invención por la descripción de las realizaciones de la misma que han de considerarse en conjunción con el dibujo que se adjunta, en el que se representa diagramáticamente un evaporador de efecto múltiple.

20 El líquido de destilación del procedimiento de producción de sosa calcinada al amoníaco, antes de ser concentrado por evaporación, se libera de sólidos por sedimentación. Cuando surge la necesidad de purificar el líquido del hidróxido de calcio disuelto, se somete adicionalmente a carbonización.

25 De acuerdo con la presente invención, el líquido así purificado y exento de sólidos se introduce en evaporadores 1, 2 y 3 de una instalación de evaporación de efecto múltiple como se indica por la flecha "a", conteniendo ya dichos evaporadores una solución de cloruro de calcio concentrada por evaporación a 28-45% en peso.
30

386442

14 DIC.



El líquido de destilación fresco se mezcla en cada uno de los evaporadores 1, 2, 3 con una solución concentrada de cloruro de calcio.

5 La cantidad de líquido de destilación fresco introducida en cada evaporador se mantiene en un nivel tal que la concentración de cloruro de calcio en una solución mixta durante el procedimiento de evaporación esté comprendida entre 28 y 45% en peso. El mezclado y la evaporación de líquido dan por resultado que se precipiten en cada uno de los evaporadores cloruro de sodio, sulfato de calcio e hidróxido de calcio. Las sustancias precipitadas se retiran continuamente de los evaporadores como una pasta cuya fase líquida es esencialmente una solución de cloruro de calcio.

15 La pasta se separa por precipitación y se centrifuga.

Una solución clarificada de cloruro de calcio con una concentración de 28-45% en peso es utilizable como producto comercial, es decir, como cloruro de calcio líquido, o bien se somete a un nuevo tratamiento para convertirla en cloruro de calcio sólido por evaporación hasta una concentración del orden de 70-72% en peso seguida por la cristalización de la torta resultante sobre la superficie enfriada.

25 El precipitado de cloruro de sodio aislado de la pasta por centrifugación, es utilizable como producto comercial, recuperable durante el procedimiento de producción de sosa calcinada, o bien puede refinarse por la técnica convencional, es decir, por lavado a fin de dejarlo exento de impurezas, y suministrarse

30

386442



14 DEC 1970

como sal común.

El procedimiento de concentración del líquido de destilación por evaporación puede llevarse a la práctica en un intercambiador de calor tubular, introduciéndose el vapor de agua por el exterior de los tubos del mismo a lo largo de la flecha "b" del dibujo.

Las características ventajosas del método arriba descrito de producción de cloruros de sodio y de calcio reside en el hecho de que prácticamente no se producen depósitos de yeso sobre las superficies de calentamiento de los evaporadores, con lo que puede evitarse el costoso procedimiento de purificación del líquido de destilación con cloruro de bario y se hace considerablemente más barato el procedimiento global de producción.

Además, la eliminación del uso de cloruro de bario, por ser éste un agente tóxico, hace que sea posible obtener sal común como subproducto del proceso, sumándose esto a los efectos económicos del mismo.

EJEMPLO 1

El líquido de destilación del procedimiento de producción de sosa calcinada al amoníaco, clarificado por alimentación y conteniendo (en % en peso): cloruro de calcio, 11; cloruro de sodio, 6; sulfato de calcio, 0,1; hidróxido de calcio, 0,1; agua, 82,8, se introduce en los evaporadores 1, 2 y 3 que caracterizan la zona de ebullición exterior, a un ritmo de 250 kg por hora en cada evaporador que contiene 600 litros de una

386442



14 DIC. 1970

solución concentrada de cloruro de calcio. Para efectuar la evaporación se introduce vapor de agua en el espacio intertubular del primer evaporador (a lo largo de las flechas "b") a una presión de 7 kg/cm^2 , en tanto que la alimentación a los dos evaporadores restantes (a lo largo de las flechas "c") es vapor de agua que resulta de la ebullición de la solución en el evaporador precedente.

La cantidad del líquido de destilación alimentado para ser mezclado con la solución concentrada de cloruro de calcio se selecciona de tal manera que con el volumen dado de la solución continuamente evaporada ya existente en el evaporador, la concentración de cloruro de calcio en una solución mixta sea igual al 35%.

Se descargan continuamente de cada evaporador 90 kg de pasta por hora (a lo largo de las flechas "d" del dibujo), conteniendo dicha pasta aproximadamente 14 kg de precipitado de cloruro de sodio, después de lo cual se concentra la pasta por sedimentación.

El líquido clarificado que es esencialmente una solución de cloruro de calcio al 35-36%, se separa del precipitado de cloruro de sodio.

El precipitado se centrifuga y se lava para obtener sal común que contiene ión sulfato en una proporción que no excede de 0,1% en peso e ión Ca^{2+} en una proporción no mayor de 0,25% en peso.

No se ha encontrado en absoluto formación de depósitos de yeso sobre las superficies de calentamiento del evaporador al cabo de un período de dos meses de funcionamiento continuo de las instalaciones de eva-

386442



14 DIC. 1970

poración caracterizadas por unas dimensiones de los tubos de calentamiento de 38 x 2 mm de diámetro y 5 m de longitud, en tanto que cuando se hacen trabajar con arreglo a la técnica convencional se encuentra que se producen depósitos de yeso de 3-4 mm de espesor ya al acbo de 12 días de operación, de tal manera que las instalaciones de evaporación han de ser paradas para su limpieza.

EJEMPLO 2

El líquido de destilación clarificado por sedimentación del procedimiento de producción de sosa calcinada al amoníaco, que contenía (en % en peso): cloruro de calcio, 10,5; cloruro de sodio 5,5; sulfato de calcio, 0,15; hidróxido de calcio, 0,1; agua, 83,75, se introduce en dos evaporadores tubulares a un ritmo de 20 toneladas/hora por evaporador, conteniendo cada uno de estos 30 m³ de una solución concentrada de cloruro de calcio.

Para efectuar la evaporación, se alimenta vapor de agua de calentamiento a una presión de 4 kg/cm² en el espacio intertubular del primer evaporador, mientras que la alimentación al otro evaporador es vapor de agua resultante de la ebullición de la solución en el primero de aquéllos.

La concentración de cloruro de calcio en la solución resultante de la mezcla del líquido de destilación con la solución concentrada y alimentada al cambiador de calor del evaporador, se mantiene aproxima-

386442

14 DIC



damente en un 40% en peso.

5 Se descargan continuamente de cada evaporador 6,2 toneladas/hora de pasta, conteniendo dicha pasta 1 tonelada de precipitado de cloruro de sodio, después de lo cual la pasta se concentra por sedimentación.

El líquido clarificado, que es esencialmente una solución de cloruro de calcio al 39-40%, se separa del precipitado de cloruro de sodio.

10 El precipitado se centrifuga y se lava para obtener sal común que contiene 0,3% en peso de ión Ca^{2+} .

15 No hay riesgo de que se formen depósitos de yeso sobre las superficies de calentamiento dentro de un período de ocho meses de operación continua de los evaporadores caracterizados por tubos de calentamiento de 38 x 2 mm de diámetro y 5 m de longitud.

EJEMPLO 3

20 El líquido de destilación clarificado por sedimentación del procedimiento de producción de sosa calcinada al amoníaco que contiene (en % en peso): cloruro de calcio, 10,0; cloruro de sodio 5,5; sulfato de calcio, 0,1; hidróxido de calcio, 0,1; agua, 84,3, se introduce en dos evaporadores tubulares a un ritmo de
25 20 toneladas/hora por evaporador, conteniendo cada uno de éstos 30 m^3 de una solución concentrada de cloruro de calcio.

Para efectuar la evaporación, se intro-

386442



duce en el espacio intertubular del primer evaporador vapor de agua de calentamiento a una presión de 3 kg/cm², mientras que la alimentación al otro evaporador es vapor de agua resultante de la ebullición de la solución en el evaporador precedente.

La concentración de cloruro de calcio en la solución resultante del mezclado del líquido de destilación con la solución concentrada y alimentada al cambiador de calor del evaporador, se mantiene aproximadamente en 28% en peso.

Se descargan continuamente de cada evaporador 8 toneladas/hora de pasta que contiene 0,8 toneladas de precipitado de cloruro de sodio, después de lo cual se concentra dicha pasta por sedimentación.

El líquido clarificado, que esencialmente es una solución de cloruro de calcio al 28-29%, se separa del precipitado de cloruro de sodio. El precipitado se centrifuga y se lava para obtener sal común que contiene 0,2% en peso de ion Ca²⁺.

No se ha encontrado que se produzcan en absoluto depósitos de hielo sobre las superficies de calentamiento de los evaporadores en el transcurso de un período de 30 días de operación continua de aquéllos, siendo los tubos de calentamiento de dichos evaporadores de 38 x 2 mm de diámetro y 5 m de longitud.

386442



14 DIC. 1970

REIVINDICACIONES

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

10 1.- Un método de producción de cloruros de calcio y de sodio a partir del líquido de destilación del procedimiento de producción de sosa calcinada al amoníaco por clarificación de dicho líquido seguida de concentración por evaporación en una instalación de evaporación de efecto múltiple, caracterizado por el hecho de que el líquido de destilación de partida se mezcla con una solución concentrada de cloruro de calcio en tal relación que durante la evaporación de dicha solución mezclada la concentración de cloruro de calcio en la misma se mantiene entre 28 y 45% en peso en cada uno de los evaporadores de la instalación.

15 2.- Un método como el reivindicado en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el líquido de destilación de partida se introduce por separado en cada uno de los evaporadores de la instalación.

20 3.- Un método de producción de cloruros de calcio.

25 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.

386442

14 DIC. 1970



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

Madrid, 14 DIC. 1970

P.A.

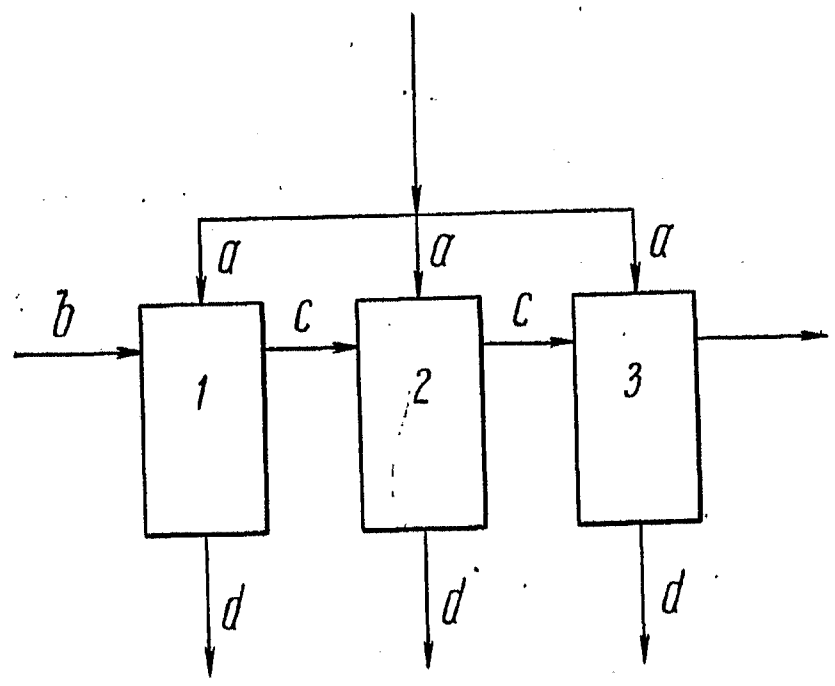
Foro

386442

2.12.70
JJV

386442

386442



[Handwritten signature]