

415310



P.- 54.344

D 340.121-G

Cl. Int: COB // C11D; C02B
----------------------------

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de OLIN CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en 275 Winchester Avenue, New Haven,  
Connecticut 06504, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA PREPARAR HIPOCLORITO  
DE CALCIO"

(Clase Internacional CO1b)

415330



Esta invención se refiere a la producción de hipoclorito de calcio por medio de un procedimiento continuo mejorado, que tiene la ventaja de producir hipoclorito de calcio de alta pureza y alto contenido de cloro disponible. El hipoclorito de calcio es un agente blanqueante e higienizador comercial, que se usa particularmente en la desinfección de aguas de piscinas.

Se conoce en la técnica una variedad de procedimientos y modificaciones en la técnica para producir hipoclorito de calcio.

En la Patente de los EE.UU. Nº 1.713.669, expedida a Robert B. Macmillin y otros el 21 de mayo de 1929, se describe un procedimiento en el que una suspensión acuosa de cal (óxido de calcio) es clorada, se eliminan las impurezas sólidas, y se añaden sosa cáustica y cloro para producir hipoclorito de calcio y cloruro de metal alcalino. La concentración de la mezcla de hipoclorito de calcio-cloruro de metal alcalino se mantiene diluida de modo que el cloruro de metal alcalino queda en disolución, mientras es precipitado el hipoclorito de calcio. Después de la separación del hipoclorito de calcio sólido, el producto de filtración puede ser tratado con cal para formar hipoclorito básico de calcio, o para ser usado como líquido blanqueante.

En la Patente de los EE.UU. Nº 1.718.284, expedida

415330



a Anthony George y otros el 25 de junio de 1929, se describe un procedimiento en el que se añaden cal y sosa cáustica a una disolución eutéctica de cloruro de sodio e hipoclorito de calcio, la mezcla es clorada y el cloruro de sodio es precipitado rápidamente y separado de una disolución inestable de hipoclorito de calcio. Después es precipitado el hipoclorito de calcio. En una realización alternativa, se cloran hipoclorito de calcio y cal en una disolución eutéctica de cloruro de sodio e hipoclorito de calcio, siendo precipitados y separados sucesivamente el cloruro de sodio y el hipoclorito de calcio como se ha descrito anteriormente.

En la Patente de los EE.UU. Nº 1.718.285, expedida a Anthony George el 25 de junio de 1929, se describe un procedimiento para clorar una suspensión acuosa de cal en presencia de una disolución de hipoclorito de sodio, para formar una suspensión de hipoclorito de calcio. La suspensión es evaporada hasta sequedad para recuperar hipoclorito de calcio, o, alternativamente, el hipoclorito de calcio es precipitado a partir de una disolución diluida de  $ClNa$ , y después se separa y se seca.

En la Patente de los EE.UU. Nº 3.572.989, expedida a Seiji Tatara y otros el 30 de marzo de 1971, se describe un procedimiento para la producción de hipoclorito de calcio, en el que se añade hidróxido de sodio concentrado a una di-

415330



solución acuosa saturada con hipoclorito de calcio y cloruro de sodio, y, en una primera operación, la mezcla es clorada y se retiran cristales de cloruro de sodio. En una segunda operación, se añaden cal apagada y agua a la mezcla de reacción, y la mezcla es clorada. Los cristales de hipoclorito de calcio resultantes son separados, y las aguas madres son recirculadas a la primera operación.

En todos los procedimientos anteriores, la separación de hipoclorito de calcio de cloruro de sodio tiene lugar o bien por

- a) precipitación de cloruro de sodio a partir de una disolución metaestable de hipoclorito de calcio, teniendo que efectuarse rápidamente la separación para que sea efectiva, o bien por
- b) precipitación de hipoclorito de calcio a partir de cloruro de sodio en disoluciones que tienen que ser muy diluídas para mantener el cloruro de sodio en disolución.

Tanto en a) como en b), antes indicados, hay una pérdida de producto por coprecipitación o precipitación incompleta, y en b) es necesario tratar o desechar grandes volúmenes de una disolución diluída de cloruro de sodio.

Los procedimientos anteriores requieren en general cal de alta pureza (94-95% de  $\text{Ca(OH)}_2$ ) para dar un producto comercialmente aceptable, y además requieren temperatu-

415330



ras relativamente bajas, de 10-20°C, durante las operaciones de cloración.

5 Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento continuo mejorado para la producción de hipoclorito de calcio.

10 Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento mejorado para obtener hipoclorito de calcio, en el que se forman grandes cristales de hipoclorito de calcio dihidratado, que se separan fácilmente de la disolución y son secados con facilidad.

15 Un objeto adicional de esta invención es proporcionar un procedimiento mejorado o para obtener hipoclorito de calcio, que permite el uso de cal impura o de baja pureza, lo que determina una reducción considerable en el costo de materias primas.

20 Otro objeto más de esta invención es proporcionar medios de poner en práctica las operaciones de cloración de un procedimiento de obtención de hipoclorito de calcio con requerimientos reducidos de enfriamiento, reduciendo así los costos para equipos de refrigeración.

25 Otro objeto de esta invención es proporcionar medios para hacer la contaminación de los recursos de agua en un procedimiento de obtención de hipoclorito de calcio, recirculando sustancialmente todas las corrientes del proceso y eliminando la necesidad de eliminar líquidos conta-

415330



minantes a los sistemas de alcantarillados o corrientes de uso público.

Otro objeto más de esta invención es proporcionar un procedimiento mejorado para preparar hipoclorito de calcio, en el que las operaciones de filtración con las que se eliminan los materiales insolubles se efectúan en disoluciones estables en las que los tiempos de tratamiento no son críticos para la composición del producto final.

Estos y otros objetos de la invención se consiguen en un procedimiento continuo para preparar hipoclorito de calcio, que comprende las operaciones de:

a) mezclar cal, un hipoclorito de metal alcalino y agua en una zona de mezclado, para formar una suspensión de la zona de mezclado;

b) hacer reaccionar esta suspensión de la zona de mezclado con cloro para causar la precipitación de hipoclorito de calcio en la misma, y formar así una pasta de partículas sólidas de hipoclorito de calcio en suspensión en un líquido pastoso que se compone de una disolución acuosa en que predomina el cloruro de dicho metal alcalino y que contiene algo de hipoclorito de calcio disuelto;

c) retirar continuamente una parte de dicha pasta y dividirla en

- (1) dicho líquido pastoso, y
- (2) una torta húmeda de partículas de hipoclorito de calcio;

419530



d) hacer reaccionar dicho líquido pastoso con un hidróxido de dicho metal alcalino, para formar una suspensión de cal haciendo precipitar cal en unas aguas madres que contienen el cloruro y el hipoclorito de dicho metal alcalino;

5 e) separar al menos una parte de dichas aguas madres de dicha suspensión de cal, y

f) recircular dicha cal precipitada a dicha zona de mezclado.

10 En una realización preferida de la invención, la torta húmeda de partículas de hipoclorito de calcio es calentada para reducir el contenido de agua a los niveles deseados, y las partículas secas son almacenadas luego en recipientes adecuados para su uso en el tratamiento de agua. A causa del tamaño relativamente grande de las partículas de  
15 hipoclorito de calcio preparado por el procedimiento de esta invención, éstas son separadas fácilmente del líquido pastoso y secadas fácilmente, como se describe con detalle más adelante.

20 En otra realización preferida de la invención, las aguas madres separadas de la cal precipitada se hacen reaccionar con un hidróxido de un metal alcalino y cloro, y se evapora suficiente agua para causar la precipitación de la sal de cloruro del metal alcalino en una disolución acuosa del hipoclorito del metal alcalino. La sal sólida de cloruro es  
25 separada para su uso en la preparación de salmuera para cu-

415330



bas electrolíticas de cloro, y la disolución acuosa resul-  
tante de hipoclorito de metal alcalino es recirculada a la  
zona de mezclado. Como resultado, todas las corrientes líqui-  
das son recirculadas en esta realización del procedimiento,  
5 y no hay ninguna corriente impura de desecho que haya que eli-  
minar, evitando con ello problemas graves de contaminación.

Los hipocloritos de metales alcalinos y los hidróxi-  
dos de metales alcalinos se emplean como reaccionantes en la  
presente invención, y uno de los productos es cloruro de me-  
tal alcalino. Para simplificar la exposición, la invención se  
10 describirá en adelante en términos de "hipoclorito de sodio"  
"hidróxido de sodio" y "cloruro de sodio". No obstante, los  
expertos en la técnica admitirán que cualquier otro hipoclo-  
rito de metal alcalino adecuado, tal como hipoclorito de po-  
tasio, o cualquier otro hidróxido de metal alcalino, tal como  
15 hidróxido de potasio, puede servir como sustituto total o  
parcial de los correspondientes compuestos de sodio. En este  
caso, uno de los productos será cloruro de potasio. Con el  
fin de simplificar las condiciones del proceso, es preferi-  
ble emplear, o bien sólo compuestos de sodio o sólo compues-  
tos de potasio. No obstante, el procedimiento puede realizar-  
se también con una mezcla de estos compuestos de metales al-  
calinos si el rendimiento de la separación de productos no  
es importante para la operación.

25 En las Figuras 1 a 3 se ilustran varias realizacio-

415330



nes de la presente invención.

La Figura 1 es un diagrama de flujo de una realización de la presente invención, que muestra la separación de hipoclorito de calcio y la recirculación de cal precipitada.

5 La Figura 2 es un diagrama de flujo de otra realización de la invención, que incluye la realización de la Figura 1, y también las operaciones de hacer reaccionar aguas madres, agotadas en cal, con sosa cáustica y cloro, para formar una suspensión de cloruro de sodio sólido en disolución de hipoclorito de sodio, y separar cloruro de sodio sólido antes de  
10 la recirculación de la disolución a la zona de mezclado.

La Figura 3 es un diagrama de flujo que muestra otra realización de la invención que incluye las realizaciones de la Figura 2, así como operaciones que incluyen la purificación de la cal, y la recirculación de una parte del líquido  
15 que queda después de la separación de la torta húmeda de hipoclorito de calcio.

De modo más detallado, en el procedimiento de la Figura 1, se mezclan cal (tanto cal de nueva aportación como cal  
20 de recirculación del tipo descrito de modo más completo más adelante), agua e hipoclorito de sodio en una zona de mezclado 1, para formar una suspensión de la zona de mezclado. La zona de mezclado 1 es un depósito de mezclado u otro recipiente adecuado, con medios de agitación, para mezclar los  
25 diversos componentes introducidos en el mismo.

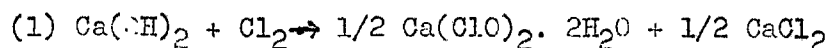
415330



5 Puede haber un cierto grado de reacción entre los diversos componentes introducidos en la zona de mezclado 1, especialmente en la realización descrita más adelante en la Figura 3. Sin embargo, una función importante de la zona de mezclado 1 es mezclar los componentes, y por lo tanto se denomina "zona de mezclado", aún cuando puede tener lugar alguna "reacción" en algunas realizaciones de la invención.

10 La suspensión de la zona de mezclado resultante es conducida a un clorador 2 de la suspensión, y se hace reaccionar con cloro. El clorador 2 de la suspensión es cualquier aparato adecuado de cloración provisto de medios de agitación para lograr un contacto máximo entre el cloro y la suspensión. Como clorador 2 de la  
15 suspensión se prefiere emplear un clorador evaporador en que se emplea la técnica de cloración descrita en la Patente de los EE.UU. Núm. 3.241.912, expedida a Bernard H. Nicolaisen el 22 de Marzo de 1966. La temperatura en el interior del clorador 2 de la suspensión  
20 es mantenida en el intervalo de desde aproximadamente 0 a aproximadamente 35°C, y preferiblemente desde aproximadamente 20 a aproximadamente 30°C.

Durante la cloración de la suspensión en el clorador 2 de la suspensión, la cal reacciona con cloro para  
25 formar hipoclorito de calcio, según la Ecuación (1):

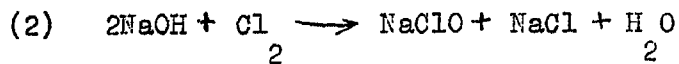


415330



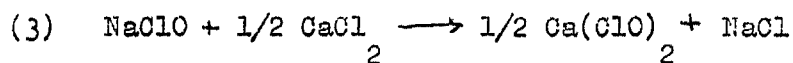
Puede haber presente algo de hidróxido de sodio en la suspensión de la zona de mezclado, como resultado de la introducción de hidróxido de sodio (que no se muestra) en la zona de mezcla 1, o aquel puede estar presente en la suspensión de cal de recirculación introducida en la zona de mezclado 1. Cualquier cantidad de hidróxido de sodio presente en el clorador 2 de la suspensión se hace reaccionar con cloro para formar hipoclorito de sodio según la Ecuación (2):

10



El hipoclorito de sodio presente en el clorador 2 de la suspensión reacciona con cloruro de calcio para formar cloruro de sodio y más hipoclorito de calcio, según la Ecuación (3):

15



20

Los productos primarios del clorador 2 de la suspensión son hipoclorito de calcio, cloruro de sodio y agua. En la iniciación del procedimiento, se prefiere llenar el clorador 2 de la suspensión con una suspensión o "pasta" de sólidos de hipoclorito de calcio en suspensión en una disolución acuosa de cloruro de sodio e hipoclorito de calcio,

25



415330



de cloruro de sodio e hipoclorito de calcio.

La torta húmeda procedente del separador de la torta 3 contiene en general desde aproximadamente 40 a aproximadamente 60 por ciento en peso de hipoclorito de calcio  
5 dihidratado, de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 por ciento en peso de cloruro de sodio, y de aproximadamente 40 a aproximadamente 50 por ciento en peso de agua. La torta húmeda es conducida en general al secador 4, en donde es calentada para eliminar la mayoría del agua. El secador 4  
10 es cualquier unidad o unidades adecuadas de secado, capaz de reducir el contenido de humedad de la torta de hipoclorito de calcio al nivel deseado, sin causar una descomposición excesiva de las partículas de hipoclorito de calcio.

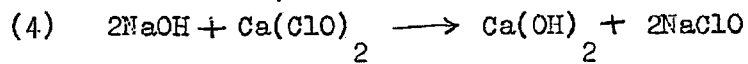
En general, el contenido de agua del hipoclorito de calcio es reducido en el secador 4 a menos de aproximadamente 10 por ciento en peso, y preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 por ciento en peso. El contenido en hipoclorito de calcio del hipoclorito de calcio seco varía en general desde aproximadamente 65 a aproximadamente 80, y preferiblemente de aproximadamente 70 a  
15 aproximadamente 80, por ciento en peso. El resto del hipoclorito de calcio seco es predominantemente cloruro de sodio. El producto seco es colocado después en recipientes adecuados, con o sin una previa clasificación por tamaños, u otro  
20 tratamiento tal como granulación o noculización, antes de  
25

415330



su uso en el tratamiento de aguas u otro servicio.

El "líquido pastoso" (o el "filtrado pastoso", cuando el separador 3 de la torta es un filtro) es una disolución acuosa de cloruro de sodio procedente del separador 3, que contiene también hipoclorito de calcio. Este líquido pastoso es conducido al reactor de sosa cáustica 5, que es cualquier reactor de depósito de mezclado adecuado provisto con medios de agitación, en el que se hace reaccionar con hidróxido de sodio. La proporción de hidróxido de sodio es al menos suficiente para aportar la proporción estequiométrica para reaccionar con todo el hipoclorito de calcio presente en el líquido pastoso, según la Ecuación (4):



15

No obstante, se emplea preferiblemente un ligero exceso de hidróxido de sodio, por ejemplo un exceso de aproximadamente 1 a 5 por ciento de hidróxido de sodio en peso, por encima de la proporción estequiométrica. Esta reacción en el reactor 5 de sosa cáustica forma una suspensión de cal precipitada en una disolución acuosa de cloruro de sodio e hipoclorito de sodio, o "aguas madres". La suspensión de cal resultante es transportada al separador 6 de cal, que es un aparato de separación de sólido-líquido, tal como un filtro, una centrifuga u otro aparato adecuado. En el

25

40530



5  
10  
15  
20  
25

separador 6 de cal, al menos es separada una parte de las aguas madres desde la suspensión de cal, para formar una suspensión de cal más concentrada o una torta de cal húmeda, que es recirculada a la zona 1 de mezclado. Los cristales de cal en la torta húmeda o en la suspensión concentrada separada en el separador 6 de cal son generalmente cristales amorfos finamente divididos, que son clorados fácilmente en el clorador 2 de la suspensión.

10  
15  
20

Las aguas madres, que son la disolución acuosa de cloruro de sodio e hipoclorito de sodio recuperada en el separador 6 de cal, pueden emplearse como líquido blanqueante. Estas aguas madres no contienen esencialmente nada de cantidades útiles de hipoclorito de calcio. Por lo tanto, un tanto por ciento mucho mayor de la cal introducida en el sistema es recuperado en forma de cristales grandes de hipoclorito de calcio, en lugar de en forma de una impureza en líquido blanqueante, menos costoso. Sin embargo, las aguas madres procedentes del separador 6 de cal son recirculadas preferiblemente al procedimiento como se describe con más detalle más adelante.

25

En la Figura 2 se muestra otra realización de la invención, que incluye la realización descrita en la Figura 1 anteriormente, así como una técnica para tratar la disolución acuosa de cloruro de sodio e hipoclorito de sodio (aguas madres) separada de la suspensión de cal en el sepa-

4.5330



5 rador 6 de cal. En la Figura 2, la disolución acuosa de cloruro de sodio e hipoclorito de sodio procedente del separador 6 de cal es llevada a un evaporador-clorador 7, donde la disolución acuosa es concentrada por evaporación y es hecha reaccionar con hidróxido de sodio y cloro, para formar una suspensión de cloruro de sodio sólido en una disolución acuosa de hipoclorito de sodio.

10 Esta evaporación y esta reacción son efectuadas en cualquier aparato de evaporación adecuado y en cualquier reactor-clorador adecuado provisto de medios de agitación. La evaporación y cloración simultáneas pueden efectuarse en un clorador evaporador, usando la técnica de cloración antes descrita, explicada en la Patente de los EE.UJ. No 3.241.912, expedida a Bernard H. Nicolaisen el 22 de marzo de 1966.

15 En una realización preferida de la invención, las aguas madres son concentradas primero por evaporación con vapor de agua, en un evaporador (que no se muestra), y las aguas madres concentradas resultantes se hacen reaccionar después con cloro e hidróxido de sodio en el evaporador-clorador 7, empleando el calor de cloración para completar la evaporación de las aguas madres, y efectuar la precipitación de la sal en las aguas madres.

20 La evaporación antes de la reacción en el evaporador-clorador 7 es generalmente más económica, ya que la

4-5330



5 velocidad de evaporación de agua es más elevada a partir de las aguas madres diluidas antes de reaccionar, y por lo tanto pueden usarse evaporadores más pequeños, menos costosos que los que se requieren para la suspensión, más concentrada, de sal y aguas madres.

10 En otra realización de la invención, no se añade nada de cloro ni hidróxido de sodio al evaporador-clorador 7, y sólo tiene lugar una evaporación en el evaporador-clorador 7 para efectuar la precipitación de sal en las aguas madres. El grado de evaporación depende de la concentración inicial de las aguas madres.

15 Cuando se usa la cloración, la temperatura durante la cloración se mantiene generalmente en el intervalo de desde aproximadamente 0 a aproximadamente 35, y preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 30°C.

20 En la realización de la Figura 2 se añaden cloro e hidróxido de sodio suficientes, y se elimina agua suficiente desde las aguas madres introducidas en el evaporador-clorador 7, para mantener en la parte en disolución de la suspensión resultante una concentración de hipoclorito de sodio en el intervalo de desde aproximadamente 15 a aproximadamente 40, y preferiblemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 35 por ciento en peso. Además, la concentración de cloruro de sodio soluble en la parte en disolución  
25 de la suspensión del evaporador-clorador 7 se mantiene en

425720



desde aproximadamente 4 a aproximadamente 14, y preferible-  
mente de aproximadamente 4,8 a aproximadamente 7,7 por  
ciento en peso. La concentración de cloruro de sodio sólido  
en la suspensión procedente del evaporador-clorador 7 está  
5 comprendida entre aproximadamente 15 y aproximadamente  
35, y preferiblemente entre aproximadamente 20 y aproxima-  
damente 25 por ciento en peso. La suspensión resultante  
es llevada al separador 8 de sal, que es un filtro, una  
centrífuga o un aparato similar adecuado de separación  
10 de sólido-líquido. En el separador 8 de sal, se separan  
cristales de cloruro de sodio relativamente puros desde la  
disolución acuosa de hipoclorito de sodio. Estos cristales  
pueden usarse en la preparación de salmuera, que se usa co-  
mo material de alimentación para cubas electrolíticas usa-  
15 das en la preparación de cloro e hidróxido de sodio.

La disolución acuosa de hipoclorito de sodio, que  
se separa también del separador, 8 de sal, es recirculada  
a la zona de mezclado 1 para su posterior mezclado con cal  
de nueva aportación y cal recirculada.

20 La realización de la invención descrita en la  
Figura 2 no sólo da como resultado cristales grandes de hi-  
poclorito de calcio y una utilización más eficaz del conte-  
nido de cantidades valiosas de calcio en forma de hipoclorito  
de calcio, como en la realización de la Figura 1, sino que  
25 también produce cloruro de sodio relativamente puro en for-

415330



ma sólida, que tiene utilidad en la preparación de material de alimentación de salmuera para cubas electrolíticas. No hay ninguna disolución acuosa impura de cloruro de sodio, hipoclorito de calcio o similar que haya que desechar en la realización descrita en la Figura 2, evitando así un problema grave de contaminación.

En la Figura 3 se presenta otra realización de la invención, que incluye las realizaciones de la Figura 2, así como también una técnica para purificar al menos una parte de la cal de nueva aportación introducida en el proceso antes de mezclarla con hipoclorito de sodio en la zona de mezclado 1, y recircular al menos una parte del líquido pastoso a la zona de mezclado 1.

En la realización de la Figura 3, una suspensión acuosa de cal de nueva aportación es clorada en el clorador 9 de cal, para formar una suspensión acuosa de hipoclorito de calcio y cloruro de calcio, según la Ecuación (1). Las impurezas de la cal de nueva aportación comprenden impurezas insolubles tales como sílice, sales de aluminio, sales de hierro, sales de magnesio, óxido de magnesio, piedra caliza no calcinada (carbonato de calcio y carbonato de magnesio), y otros compuestos en cantidades muy pequeñas. Estas impurezas presentes en la cal de nueva aportación permanecen insolubles en la disolución acuosa formada en el clorador 9 de cal, y forman una suspensión con la diso-

415330



lución acuosa de hipoclorito de calcio y cloruro de calcio. Esta suspensión es conducida al separador 10 de impurezas, que es un separador adecuado de sólido-líquido, tal como un filtro, una centrífuga, o similar, en el que son separadas las impurezas sólidas. Las impurezas sólidas procedentes del separador 10 de impurezas son desechadas en general en forma de desechos sólidos, terraplenes, o similares. La disolución acuosa de cloruro de calcio e hipoclorito de calcio procedente del separador 10 de impurezas es llevada a la zona de mezclado 1. Como se ha indicado anteriormente, la función primaria de la zona de mezclado 1 es efectuar un mezclado de los componentes introducidos en la misma. Sin embargo, en la realización de la Figura 3, el componente de cloruro de calcio de la disolución acuosa procedente del separador 10 de impurezas se hace reaccionar, en la zona de mezclado 1, con hipoclorito de sodio, para formar una disolución acuosa de hipoclorito de calcio y cloruro de sodio, según la ecuación (3).

Como se indica en la Figura 3, al menos una parte de la cal de nueva aportación es purificada en el clorador 9 de cal y en el separador 10 de impurezas, antes de su introducción en la zona de mezclado 1, y una parte de la cal de nueva aportación introducida en la zona de mezclado 1 puede estar sin tratar. La proporción de cal de nueva aportación en cada una de estas corrientes de alimentación depende

41530



de la pureza inicial y de la actividad de la cal de nueva  
aportación introducida en el proceso, así como de las es-  
pecificaciones en cuanto a impurezas requeridas para el  
producto de hipoclorito de calcio. Así, si la cal de nueva  
5 aportación es relativamente pura, y las normas de pureza  
del hipoclorito de calcio no son exigentes, hay que puri-  
ficar poca o ninguna cal de nueva aportación antes de su  
introducción en la zona de mezclado 1. No obstante, si la  
cal es relativamente impura, se purifica una gran fracción  
10 o la totalidad de la cal de nueva aportación en el clora-  
dor 9 de cal y en el separador 10 de impurezas, antes de  
su introducción en la zona de mezclado 1.

En las realizaciones de las Figuras 1-3, y con  
el fin de mantener en la suspensión de la zona de mezclado  
15 la concentración de cal (tanto cal de nueva aportación, si  
se añade, como cal recirculada) dentro del intervalo desea-  
do, y la concentración de hipoclorito de sodio dentro del  
margen deseado puede añadirse más hidróxido de sodio a la  
zona de mezclado 1. Además, para mejorar el control de la  
20 cloración y la transmisión de calor en el clorador 2 de la  
suspensión, una parte del líquido pastoso procedente del  
separador 3 de la torta puede ser recirculada a la zona de  
mezclado 1.

Las materias primas primarias para el procedimien-  
25 to de esta invención son cal, hidróxido de sodio, cloro y

415330



agua.

Se añade cal de nueva aportación al proceso en la zona de mezclado 1 (Figuras 1-3) y/o en el clorador 9 de cal (Figura 3). Una de las ventajas de esta invención es que puede utilizarse cal relativamente impura para preparar un producto de hipoclorito de calcio relativamente puro. Por ejemplo, según el procedimiento de esta invención y tal como se describe en la Figura 3, al clorador 9 de cal puede añadirse una cal que tenga un contenido de cal activa tan pequeño como 85 por ciento en peso o menos. y puede prepararse un producto relativamente puro de hipoclorito de calcio. Generalmente, el contenido de cal activa de la cal introducida en el clorador 9 de cal y/o en la zona de mezclado 1 está comprendido entre aproximadamente 85 y aproximadamente 100 por ciento, y preferiblemente de aproximadamente 90 a aproximadamente 97 por ciento en peso de cal activa. Las impurezas de la cal del tipo descrito anteriormente pueden variar entre aproximadamente 0 y aproximadamente 15 por ciento, y generalmente de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 por ciento del peso de la cal.

Unas especificaciones ilustrativas típicas de un material de alimentación de piedra caliza de nueva aportación preferida, y de un material de alimentación de piedra caliza aceptable son las siguientes:

25



6.5730

	<u>Componente</u>	<u>Preferida</u>	<u>Aceptable</u>
	Ca(OH) <sub>2</sub> , % min.	95,0	85
	CaCO <sub>3</sub> , % máx.	1,0	3,0
5	MgO, % máx.	0,5	3,5
	SiO <sub>2</sub> , % máx.	0,5	2,5
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % máx.	0,5	1,5
	CaSO <sub>4</sub> , % máx.	0,5	1,5
10	En general, de 0 a menos de aproximadamente 1/2		
	de la alimentación de cal que satisface las especificaciones		
	preferidas ilustrativas anteriores no precisa ser tratada		
	según la realización de purificación de cal de la Figura 3. No obstante, cuando se somete a tratamiento una		
15	alimentación de cal que cumple las especificaciones aceptables		
	ilustrativas anteriores, una parte principal, hasta la		
	totalidad de la alimentación, tiene que ser tratada según		
	la realización de purificación de cal de la Figura 3. El		
	tamaño medio de partículas de la cal de nueva aportación		
20	añadida al procedimiento es, en general, sustancialmente en		
	su totalidad menor de 44 micras (análisis granulométrico		
	en húmedo), pero pueden emplearse, si se desea, partículas		
	hasta de 74 micras.		
	Cuando el contenido de impurezas de la cal en el		
25	material de alimentación de cal es mayor de aproximadamente		

45340



5 por ciento en peso, puede ser deseable añadir al clorador 9 de cal, un agente carbonatante, tal como dióxido de carbono o carbonato de sodio, para aumentar la precipitación y la eliminación de las impurezas en forma sólida del separador 10 de impurezas.

Como se ha indicado anteriormente, se introduce cal de nueva aportación en el sistema, bien a través del clorador 9 de cal, o de la zona de mezclado 1, o de una combinación de ambos. Se prefiere introducir desde aproximadamente 25 a aproximadamente 100 por cien de la cal de nueva aportación en el clorador 9 de cal, siendo alimentado cualquier resto de cal de nueva aportación en la zona de mezclado 1. Cuando toda la cal de nueva aportación se ha introducido en el clorador 9 de cal, entonces sustancialmente toda la cal introducida en la zona de mezclado 1 está en forma de suspensión de cal de recirculación, la suspensión concentrada de cal precipitada. Se añade cal de nueva aportación al clorador 9 de cal y a la zona de mezclado 1 en forma de una suspensión acuosa que contiene de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 por ciento, y preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 45 por ciento en peso de cal activa.

La cal añadida a la zona de mezclado 1, en forma de suspensión de cal de recirculación procedente del separador 6 de cal, es cal sustancialmente pura, que tiene un

443300



5 contenido de cal activa de desde aproximadamente 95 a aproximadamente 100 por ciento en peso. El contenido de sólidos de la suspensión de cal de recirculación está comprendido en general desde aproximadamente 25 a aproximadamente 50, y preferiblemente desde aproximadamente 35 a aproximadamente 45 por ciento en peso de sólidos, que predominantemente son cal.

10 Se añade hidróxido de sodio al reactor 5 de sosa cáustica, al evaporador clorador 7, y si se desea a la zona de mezclado 1, en forma de una disolución acuosa concentrada, que generalmente contiene de aproximadamente 40 a aproximadamente 60 por ciento en peso de hidróxido de sodio. Sin embargo, puede añadirse hidróxido de sodio en forma anhidra al reactor 5 de sosa cáustica y al evaporador-clorador 7, y, si se desea, a la zona de mezclado 1.

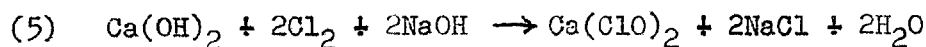
15 Además, el hipoclorito de sodio añadido a la zona de mezclado 1 en la Figura 1 puede ser preparado clorando una disolución acuosa de hidróxido de sodio en un reactor clorador adecuado provisto con sistema de agitación (que no se muestra). La concentración de hidróxido de sodio en la disolución acuosa usada para preparar hipoclorito de sodio para introducirlo en la zona de mezclado 1 de la Figura 1, está comprendida entre aproximadamente 20 y aproximadamente 75, y preferiblemente entre aproximadamente 35 y aproximadamente 55 por ciento en peso. Como se indica

415330



en las Figuras 2 y 3, se añade disolución de hipoclorito de sodio a la zona de mezclado en forma de una corriente de recirculación procedente del separador 8 de sal. La concentración de esta corriente de recirculación por evaporación en el evaporador-clorador 7 es suficiente, en general, para mantener la concentración deseada de hipoclorito de sodio en la zona de mezclado 1. Si se desea, sin embargo, cualquier cantidad adicional necesaria de hidróxido de sodio puede añadirse directamente a la zona de mezclado 1, o puede prepararse hipoclorito de sodio adicional clorando una disolución acuosa de hidróxido de sodio, y añadirse después a la zona de mezclado 1, como se ha descrito anteriormente con relación a la Figura 1, o puede añadirse a las aguas madres antes de la cloración en el evaporador-clorador 7, o simultáneamente con ella.

La reacción global del procedimiento de esta invención puede ilustrarse por medio de la Ecuación (5):



20

Así pues, la proporción estequiométrica de hidróxido de sodio de nueva aportación introducido en el proceso es equivalente a dos moles de hidróxido de sodio por mol de cal activa presente en el material de alimentación de cal de nueva aportación introducida en el proceso. Como se

25

4.5340



ha indicado en la realización de la Figura 1, se introduce hidróxido de sodio en el reactor 5 de sosa cáustica, y puede usarse para formar hipoclorito de sodio introducido en la zona de mezclado 1. En la realización de la Figura 2, se añade hidróxido de sodio al reactor 5 de sosa cáustica y al evaporador-clorador 7. En la realización de la Figura 3 se añade hidróxido de sodio al reactor 5 de sosa cáustica, o bien al evaporador-clorador 7 o bien a la zona de mezclado 1, o a ambos. La proporción relativa de proporciones de hidróxido de sodio añadido a las diferentes unidades de las diferentes realizaciones puede variar en un amplio intervalo. En general, al reactor 5 de sosa cáustica se añade más de aproximadamente 20, y preferiblemente de aproximadamente 22 a aproximadamente 35 por ciento de la proporción estequiométrica de hidróxido de sodio requerida en la Ecuación (5), para precipitar cal a partir del líquido pastoso. El resto de la proporción estequiométrica de hidróxido de sodio se añade en la realización de la Figura 1, en forma de hipoclorito de sodio a la zona de mezclado 1. El resto del hidróxido de sodio se añade al evaporador-clorador 7 en la realización de la Figura 2. En la realización de la Figura 3, el resto de hidróxido de sodio se añade enteramente al evaporador-clorador 7, o bien hasta aproximadamente 70 por ciento del resto de la proporción estequiométrica puede añadirse a la zona de mezclado 1.

415330



En las realizaciones de las Figuras 1 y 2, en las que se añaden cal (tanto de nueva aportación como recirculada) y disolución de hipoclorito de sodio en la zona de mezclado 1, la suspensión de la zona de mezclado resultante tiene una concentración de cal comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 25, y preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 por ciento, y una concentración de hipoclorito de sodio comprendida entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 25, y preferiblemente desde aproximadamente 2 a aproximadamente 20 por ciento en peso. En la realización de la Figura 3, cuando toda la cal de nueva aportación, o parte de ella, es purificada en el clorador 9 de cal y el separador 10 de impurezas, para formar una disolución acuosa de hipoclorito de calcio y cloruro de calcio que es introducida en la zona de mezclado 1, la suspensión de la zona de mezclado resultante tiene una concentración de cal y una concentración de hipoclorito de sodio comprendidas en los intervalos anteriores, así como una concentración de hipoclorito de calcio comprendida entre aproximadamente 0 y aproximadamente 30, y preferiblemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 26 por ciento en peso. Sustancialmente todo el cloruro de calcio introducido en la zona de mezclado 1 reacciona con hipoclorito de sodio, para formar hipoclorito de calcio y cloruro de sodio según la Ecuación (3).

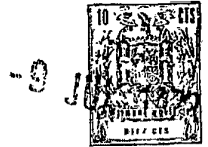
415330



El contenido final de agua en la suspensión de la zona de mezclado es controlado ajustando el contenido de agua de las varias corrientes de alimentación que van a la zona de mezclado 1. Por ejemplo, se controlan el contenido en agua de la disolución acuosa de hipoclorito de calcio y cloruro de calcio (cuando se usa la purificación de cal de la Figura 3), el contenido en agua de cualquier suspensión de cal añadida (tanto cal de nueva aportación como recirculada), el contenido en agua del hipoclorito de sodio (tanto hipoclorito de sodio de nueva aportación como recirculado), y, si se desea, la cantidad de líquido pastoso recirculado desde el separador 3 de la torta, para obtener una suspensión de la zona de mezclado con el intervalo de concentración deseado, descrito anteriormente.

Como se ha indicado antes, el clorador 2 de la suspensión, en el momento de ponerse en marcha, es llenado preferiblemente con una suspensión de sólidos de hipoclorito de calcio en suspensión en una disolución acuosa de cloruro de sodio. El exceso de cal u otro álcali en la suspensión es mantenido por debajo de aproximadamente 1,0, y preferiblemente menor de aproximadamente 0,5 por ciento en peso de la suspensión. La velocidad de alimentación de la suspensión de la zona de mezclado y de cloro para mezclar en el clorador 2 de la suspensión, y la velocidad de retirada de la pasta de hipoclorito de calcio resultante se

41300



ajustan de modo que se consiga una cloración sustancialmente completa de las cantidades de calcio utilizables introducidas en el clorador 2 de la suspensión en la suspensión de la zona de mezclado, manteniendo al mismo tiempo la concentración de cal o álcali libre en el clorador 2 de la suspensión por debajo, preferiblemente, de aproximadamente 1,0 por ciento del peso de la suspensión.

Se añade cloro al clorador 2 de la suspensión, así como al evaporador-clorador 7 y al clorador 9 de cal, en forma gaseosa o en forma líquida. Las reacciones de cloración son efectuadas preferiblemente en un clorador del tipo de evaporador, del tipo descrito anteriormente.

La pasta procedente del clorador 2 de la suspensión es, predominantemente, una suspensión de hipoclorito de calcio en una disolución acuosa de cloruro de sodio e hipoclorito de calcio. La pasta contiene cristales de hipoclorito de calcio dihidratado en una concentración de desde aproximadamente 10 a aproximadamente 35, y preferiblemente de desde aproximadamente 15 a aproximadamente 30 por ciento en peso. Estos cristales son predominantemente plaquitas rectangulares que sólo tienen un espesor de unas pocas micras, pero tienen aristas laterales sustancialmente iguales de una longitud comprendida entre aproximadamente 50 y aproximadamente 300 micras, teniendo la mayor parte de ellas aristas laterales de una longitud desde aproximada-

415520



mente 100 micras hasta aproximadamente 250 micras. En general, menos de aproximadamente 10 por ciento de los cristales son "cristales dobles" que arrastran líquido pastoso, que son difíciles de separar del líquido pastoso, y que son difíciles de secar. Dado que más de aproximadamente 90 por ciento de los cristales de hipoclorito de calcio dihidratado obtenidos por el procedimiento de esta invención pueden ser plaquitas grandes o aglomerados coherentes, hay una cantidad mínima de líquido pastoso retenido en los cristales durante la separación en el separador 3 de la torta, incluso cuando se filtren en un filtro de tambor. Los cristales son más fáciles de separar del líquido pastoso en el separador 3 de torta y son más fáciles de secar en el secador 4 que los cristales producidos por técnicas convencionales de preparación de hipoclorito de calcio. En los procedimientos de la técnica anterior, son necesarias centrífugas de titanio de alta velocidad, más costosas, para obtener cristales de pureza equivalente.

La torta húmeda del separador 3 de la torta contiene de aproximadamente 40 a aproximadamente 60 por ciento en peso de  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , desde aproximadamente 2 a aproximadamente 15 por ciento en peso de  $\text{NaCl}$ , y desde aproximadamente 40 a 50 por ciento en peso de agua. Esta torta húmeda puede usarse directamente en el tratamiento de sistemas de aguas tales como piscinas y similares, pero en gene-

475330



5           ral es secada y almacenada antes de su uso. La torta húme-  
da es secada por medios conocidos, usando por ejemplo un  
secador por pulverización, un turbosecador o un secador  
por vacío, en los que se emplean los intervalos apropiados  
de temperatura para reducir el contenido de agua hasta el  
nivel deseado. En el procedimiento de la presente inven-  
ción, la torta es secada, por ejemplo, en un turbosecador  
con aire caliente, manteniendo al mismo tiempo la tempera-  
tura del producto en el intervalo de desde aproximadamente  
10       35 a aproximadamente 110°C, y preferiblemente de desde  
aproximadamente 40 a aproximadamente 95°C, para dar un  
producto que tiene un contenido de hipoclorito de calcio  
de desde aproximadamente 65 a aproximadamente 85, un conte-  
nido de agua inferior a aproximadamente 10 por ciento en  
15       peso, siendo la mayor parte de lo que queda cloruro de sodio.

          El líquido pastoso procedente del separador 3  
de la torta tiene en general una concentración de cloruro  
de sodio comprendida entre aproximadamente 15 y aproxima-  
mente 22 por ciento, y preferiblemente de aproximadamente  
20       17 a aproximadamente 20 por ciento en peso, una concentra-  
ción de hipoclorito de calcio comprendida entre aproxima-  
mente 7 y aproximadamente 15 por ciento, y preferiblemente  
de aproximadamente 8 a aproximadamente 12 por ciento en  
peso, y un contenido de agua comprendido entre aproxima-  
25       mente 60 y aproximadamente 75 por ciento, y preferiblemente



de aproximadamente 68 a aproximadamente 73 por ciento en peso.

5 Como se indica en la Figura 3, una parte del líquido pastoso puede ser recirculada a la zona de mezclado 1, si se desea, para mejorar el control de la cloración y de la transmisión de calor en el clorador 2 de la suspensión. En general, se recircula a la zona de mezclado de 0 a aproximadamente 40, y preferiblemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 por ciento en peso del líquido pastoso, siendo conducido el resto al reactor 5 de sosa cáustica.

15 Como se ha discutido anteriormente, el líquido pastoso se hace reaccionar con hidróxido de sodio en el reactor 5 de sosa cáustica para precipitar cal, y la suspensión de cal resultante es llevada al separador 6 de cal. La suspensión de cal es concentrada en el separador 6 de cal para formar unas aguas madres que contienen de aproximadamente 7 a aproximadamente 20, y preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 15 por ciento en peso de hipoclorito de sodio, y desde aproximadamente 15 a aproximadamente 22, y preferiblemente de desde aproximadamente 17 a aproximadamente 20 por ciento en peso de cloruro de sodio. Estas aguas madres pueden venderse como líquido blanqueante, pero preferiblemente son transportadas al evaporador-clorador 7 como se ha descrito anteriormente, en el que se ha

20

25

415330



cen reaccionar con cloro e hidróxido de sodio y se evaporan para efectuar la precipitación de cloruro de sodio. El cloruro de sodio es separado de la disolución resultante en el separador 8 de sal, y puede usarse para preparar una alimentación de salmuera para cubas electrolíticas. La disolución acuosa resultante procedente del separador 8 de sal contiene de aproximadamente 15 a aproximadamente 40, y preferiblemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 35 por ciento en peso de hipoclorito de sodio, y desde aproximadamente 4 a aproximadamente 14, y preferiblemente de aproximadamente 4,8 a aproximadamente 7,7 por ciento en peso de cloruro de sodio.

La suspensión concentrada de cal recuperada del separador 6 de cal es recirculada en forma de suspensión de cal recirculada a la zona de mezclado 1. La suspensión de cal recirculada contiene de aproximadamente 25 a aproximadamente 50, y preferiblemente de aproximadamente 35 a aproximadamente 45 por ciento en peso de cal sólida, que tiene una pureza de desde aproximadamente 95 por ciento a aproximadamente 100 por ciento en peso de cal activa. No obstante, pueden recuperarse suspensiones o tortas de cal más concentradas a partir del separador 6 de cal, si se desea.

El procedimiento de la presente invención es efectuado preferiblemente sobre una base continua, que permita mayores velocidades de cloración, y por lo tanto más altas



velocidades de producción. La cloración continua produce también cristales de hipoclorito de calcio dihidratado que son separados más fácilmente por el método de separación de sólido-líquido empleado, y que son más fáciles de secar.

5 Las condiciones de reacción durante las operaciones de cloración han sido descritas anteriormente. En general, las operaciones de evaporación se efectúan a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 18 y aproximadamente 40°C, y a presiones comprendidas entre aproximada-  
10 mente 15 y aproximadamente 35 mm de Hg. Todas las demás operaciones del procedimiento se efectúan en condiciones ambientales de temperatura y presión.

Los ejemplos siguientes se presentan para ilustrar la invención de modo más completo. Todas las partes  
15 y tantos por ciento son en peso, a no ser que se especifique otra cosa.

#### EJEMPLO 1

20 Usando el procedimiento ilustrado en la Figura 1, 100 partes por hora de una disolución que contenía 31,33 por ciento de NaClO fueron mezcladas en la zona de mezclado 1, que es un recipiente con agitación, con 81 partes por hora de una suspensión acuosa de cal que contenía 39 por  
25 ciento de cal activa. La suspensión fué preparada a partir

415330



de 28 partes por hora de cal bruta que contenía 92 por  
ciento de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (siendo el resto sílice, óxido de hierro,  
óxido de aluminio y similares), y 12,5 partes por hora de  
cal precipitada recirculada procedente del separador 6 de  
5 cal, en forma de una torta con 40 por ciento de cal. La  
mezcla fué mezclada en la zona de mezclado para formar una  
suspensión, que fué transferida al clorador 2 de la sus-  
pensión, en el que se añadieron 29 partes por hora de clo-  
ro gaseoso, mientras la suspensión era agitada en toda su  
10 masa y la temperatura se mantenía a aproximadamente  $30^\circ\text{C}$ .  
La pasta de hipoclorito de calcio que se formó en el clo-  
rador 2 de la suspensión contenía cristales de hipoclorito  
de calcio dihidratado en una disolución acuosa de  $\text{NaCl}$ .  
Esta pasta fué retirada del clorador de la suspensión a una  
15 velocidad de aproximadamente 210 partes por hora. La pasta  
contenía 28,6 por ciento de  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , 14,9 por ciento de  
 $\text{NaCl}$  y 56,6 por ciento de  $\text{H}_2\text{O}$ .

La velocidad de alimentación de suspensión de la  
zona de mezclado y cloro, y la velocidad de retirada de pas-  
20 ta del clorador 2 de la suspensión fueron ajustadas para  
mantener la concentración de álcali libre en el clorador  
2 de la suspensión en menos de aproximadamente 0,5 por  
ciento.

La pasta resultante fué llevada al separador 3  
25 de la torta, que era un filtro, en el que la pasta fué se-



parada en una torta húmeda y en un líquido pastoso. Los  
cristales del hipoclorito de calcio dihidratado en la tor-  
ta húmeda eran plaquitas planas de unas pocas micras de es-  
pesor, y aristas laterales de longitud comprendida entre  
5 aproximadamente 50 y aproximadamente 300 micras, teniendo  
aproximadamente el 70 a aproximadamente el 90 por ciento  
de los cristales una longitud superior a 100 micras.

La torta húmeda fué retirada del filtro a una  
velocidad de 116 partes por hora. La torta húmeda, que conte-  
10 nía 43,3 por ciento de  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , 10,4 por ciento de  $\text{NaCl}$   
y 46,3 por ciento de  $\text{H}_2\text{O}$ , fué transferida a un secador, y  
secada con aire caliente, manteniendo al mismo tiempo la  
temperatura del producto en el intervalo de 45 a 90°C. Se  
recuperó del secador un producto de hipoclorito de calcio  
15 seco a una velocidad de 58 partes por hora, el cual conte-  
nía aproximadamente 74 por ciento de  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , 19 por cien-  
to de  $\text{NaCl}$ , y que tenía un contenido de agua de menos de 1  
por ciento, siendo el resto cloruro de calcio (3,0%), clo-  
rato de calcio (0,7%), hidróxido de calcio (1,5%) y carbo-  
nato de calcio (0,7%). Del filtro se recuperaron 95 partes  
20 por hora de líquido pastoso que contenía aproximadamente  
10,1 por ciento de  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , 20,2 por ciento de  $\text{NaCl}$ , y  
69,6 por ciento de  $\text{H}_2\text{O}$ , y se transfirieron al reactor 5 de  
sosa cáustica. En el reactor 5 de sosa cáustica, el líquido  
25 pastoso se hizo reaccionar con 10,8 partes por hora de una

415350



disolución acuosa de NaOH al 50 por ciento. Se hizo precipitar cal en unas aguas madres, para dar 105,4 partes por hora de suspensión al 4,7 por ciento de cal activa que contenía 99 por ciento de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Esta suspensión fué concentrada en un separador 6 de cal, para dar 12,5 partes por hora de una suspensión concentrada de cal de recirculación que contenía 40 por ciento en peso de cal, que fué recirculada a la zona de mezclado 1.

Se recuperaron aguas madres clarificadas del separador 6 de cal, a una velocidad de aproximadamente 82,1 partes por hora, y se almacenaron para su uso como blanqueante líquido.

EJEMPLO 2

Usando el procedimiento ilustrado en la Figura 2, 2739 partes por hora de una disolución de hipoclorito de sodio que contenía 31,5 por ciento de  $\text{NaClO}$ , 6,9 por ciento de  $\text{NaCl}$  y 62 por ciento de  $\text{H}_2\text{O}$  se añadieron a la zona de mezclado 1. Una suspensión acuosa de cal, que contenía 33 por ciento de cal activa, preparada a partir de cal que tenía un contenido de cal activa de aproximadamente 90 por ciento, se añadió, a una velocidad de 700 partes por hora, juntamente con 148 partes por hora de cal recirculada en forma de suspensión al 40 por ciento que contenía 99 por



ciento de cal activa. La mezcla fué agitada para dar 5000 partes por hora de una suspensión que contenía 17,71 por ciento de  $\text{Ca(OH)}_2$ , 17,25 por ciento de  $\text{NaClO}$ , 4,43 por ciento de  $\text{NaCl}$  y 60,61 por ciento de  $\text{H}_2\text{O}$ . Esta suspensión fué  
5 bombeada al clorador 2 de la suspensión, donde se hizo reaccionar con cloro al mismo tiempo que la temperatura se mantenía en aproximadamente  $25^\circ\text{C}$ . El exceso de álcali en la pasta resultante del clorador 2 de la suspensión se mantuvo por debajo de aproximadamente 0,50 por ciento. Del clorador  
10 2 de la suspensión se retiró pasta, a una velocidad de 5814 parte por hora, y se condujo a un filtro. La pasta contenía 28,21 por ciento de  $\text{Ca(ClO)}_2$ , 0,42 por ciento de  $\text{Ca(OH)}_2$ , 0,42 por ciento de  $\text{CaCl}_2$ , 14,75 por ciento de  $\text{NaCl}$ , y 56,20 por ciento de  $\text{H}_2\text{O}$ . En el filtro se separaron del líquido  
15 pastoso 3074 partes por hora de una torta húmeda que contenía 44,05 por ciento de  $\text{Ca(ClO)}_2$ , 10,17 por ciento de  $\text{NaCl}$  y 45,78 por ciento de  $\text{H}_2\text{O}$ . Esta torta húmeda fué transferida a un secador, en el que el contenido de agua fué reducido para dar 1680 partes por hora de un producto que contenía  
20 73 por ciento de  $\text{Ca(ClO)}_2$ , 19 por ciento de  $\text{NaCl}$  y aproximadamente 1 por ciento de  $\text{H}_2\text{O}$ .

El líquido pastoso se bombeó al reactor de sosa cáustica a una velocidad de 2748 parte por hora. En el reactor de sosa cáustica, la adición de 320 partes por hora de  
25 una disolución de  $\text{NaOH}$  al 50 por ciento precipitó cal, que

415330



fué concentrada en una centrífuga hasta formar una suspensión al 40 por ciento, y fué recirculada a la zona de mezclado 1. Se recuperaron aguas madres a una velocidad de 2700 partes por hora, que contenían 10,19 por ciento de NaClO, 18,68 por ciento de NaCl y 71,13 por ciento de H<sub>2</sub>O, y se bombearon al evaporador-clorador 7, en el que se añadieron 1496 partes por hora de una disolución de NaOH al 50 por ciento juntamente con cloro gaseoso. La disolución fué concentrada por cloración con evaporación a una temperatura de 25°C y bajo un vacío de 18 mm. de Hg de presión. La disolución concentrada fué centrifugada para retirar 890 partes por hora de cristales de NaCl. Se obtuvo disolución de hipoclorito de sodio a una velocidad de 2739 partes por hora, y se recirculó a la zona de mezclado 1.

15

### EJEMPLO 3

Empleando el procedimiento mostrado en la Figura 3, una suspensión que contenía 18 por ciento de cal y 82 por ciento de agua fué bombeada al clorador 9 de cal, y se introdujo cloro, manteniendo al mismo tiempo un exceso de álcali de 0,05 a 0,75 por ciento y a una temperatura de 30°C. La suspensión clorada producida fué centrifugada para eliminar las impurezas insolubles, y se recuperaron 320 partes por hora de la disolución resultante, que contenía 14,54

25

415330



por ciento de  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , 11,96 por ciento de  $\text{CaCl}_2$ , 0,07 por  
ciento de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , y 73,43 por ciento de  $\text{H}_2\text{O}$ . Esta disolu-  
ción fué bombeada a la zona de mezclado 1, juntamente con  
150 partes por hora de líquido pastoso de recirculación,  
5 que tenía un análisis de  $\text{Ca}(\text{ClO})_2 = 10,35$  por ciento,  $\text{CaCl}_2 =$   
0,35 por ciento,  $\text{NaCl} = 17,13$  por ciento, y  $\text{H}_2\text{O} = 72,12$  por  
ciento. Se añadió disolución de hipoclorito de sodio (137  
partes por hora) que contenía 31,33 por ciento de  $\text{NaClO}$ , jun-  
tamente con 32 partes por hora de  $\text{NaOH}$  al 50 por ciento y  
10 7 partes por hora de cal recirculada, para producir una sus-  
pensión que contenía aproximadamente 2,5 por ciento en peso  
de sólidos, en la zona de mezclado 1. Una cloración con eva-  
poración de esta suspensión en un clorador a  $30^\circ\text{C}$  y a una  
presión de 25 mm., manteniendo al mismo tiempo un exceso de  
15 álcali de 0,25 a 0,5 por ciento en peso, dió 600 partes por  
hora de una pasta que contenía aproximadamente 15 por ciento  
en peso de sólidos. La pasta fué filtrada, para dar 199 par-  
tes por hora de torta húmeda que contenía 81,25 por ciento  
de  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  sobre base seca, y 40 por ciento de  $\text{H}_2\text{O}$ . La tor-  
20 ta húmeda fué secada para dar 94 partes por hora de un pro-  
ducto que contenía 72,08 por ciento de  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  que tenía  
un contenido de cloruro de sodio de 17 por ciento. Del total  
de 379 partes por hora de líquido pastoso recuperado del  
filtro, 150 partes por hora de líquido pastoso fueron devuel-  
25 tas al reactor en forma de líquido pastoso de recirculación.

415330



El producto de filtración restante de la pasta (247 partes por hora) se hizo reaccionar con hidróxido de sodio, para formar una suspensión de cal que contenía aproximadamente 5,35 por ciento de sólidos en disolución diluída de hipoclorito de sodio. Esta suspensión de cal fué espesada para formar una suspensión que contenía aproximadamente 40 por ciento de sólidos, fué filtrada y recirculada a la zona de mezclado 1. Las aguas madres restantes fueron tratadas con hidróxido de sodio y cloro en un clorador con evaporación a 27°C y 15 mm. de Hg de presión absoluta. La suspensión resultante fué filtrada después para eliminar los cristales de NaCl, y se recircularon 137 partes de disolución de hipoclorito de sodio a la zona de mezclado 1.

15

#### EJEMPLO 4

Siguiendo el procedimiento de la Figura 1, a la zona de mezclado 1 se añadieron 105 partes por hora de cal (95 por ciento de cal activada), 370 partes por hora de disolución de hipoclorito de sodio al 32%, y 195 partes por hora de agua. La suspensión resultante fué conducida al clorador 2 de la suspensión a la velocidad de 683 partes por hora, y fué clorada allí con cloro a la velocidad de 114 partes de cloro por hora. La pasta resultante de hipoclorito de calcio fué retirada a la velocidad de 797 partes por hora.

25

La velocidad de alimentación de la suspensión de

415330



la zona de mezclado y de cloro, y la velocidad de retirada de pasta de hipoclorito de calcio, se ajustaron para mantener una concentración de álcali libre en el clorador 2 de la suspensión de menos de aproximadamente 0,50 por ciento.

5                   La pasta resultante del clorador 2 de la suspensión fué conducida al separador 3 de la torta, en el que la pasta fué filtrada para formar una torta húmeda y un líquido pastoso. La torta húmeda fué retirada del filtro a la velocidad de 436 partes por hora y conducida al secador 4, que  
10                   era un horno de solera horizontal que empleaba aire caliente en flujo en contracorriente con la torta húmeda para efectuar el secado de la misma. Se retiró agua del secador a la velocidad de 209 partes por hora, y se retiraron del secador  
15                   4 partículas secas de hipoclorito de calcio dihidratado que contenían aproximadamente 0,5 por ciento de agua, a la velocidad de 227 partes por hora. Los cristales de hipoclorito de calcio secos contenían aproximadamente 72 por ciento de hipoclorito de calcio.

                  El líquido pastoso, que fué retirado del filtro a  
20                   la velocidad de 361 partes por hora, fué llevado al reactor 5 de sosa cáustica, en el que se hizo reaccionar con 41,3 partes por hora de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 50 por ciento, para formar una suspensión precipitando partículas sólidas de cal en una disolución acuosa de hipoclorito de sodio y cloruro de sodio. La suspensión resul-  
25

415330



5        tante fué llevada, a la velocidad de 402 partes por hora,  
al separador 6 de cal, del que se retiró una suspensión de  
cal al 40 por ciento en disolución acuosa, y se recirculó  
a la zona de mezclado 1 a la velocidad de 47 partes por ho-  
ra.

Las aguas madres, que eran una disolución acuosa  
de cloruro de sodio e hipoclorito de sodio, fueron retiradas  
del separador 6 de cal a la velocidad de 355 partes por ho-  
ra, y almacenadas para su uso como líquido blanqueante.

10

#### EJEMPLO 5

15        Siguiendo el procedimiento de la Figura 2, se aña-  
dieron a la zona de mezclado 1 104 partes por hora de cal  
(95 por ciento de cal activa) 368 partes por hora de disolu-  
ción de hipoclorito de sodio recirculada, y 192 partes por  
hora de agua. La suspensión resultante fué conducida al clo-  
rador 2 de la suspensión a la velocidad de 682 partes por  
hora, y fué clorada allí con cloro gaseoso a la velocidad de  
20        116 partes por hora de cloro. La pasta resultante de hipoclo-  
rito de calcio fué retirada a la velocidad de 798 partes por  
hora.

25        La velocidad de alimentación de la suspensión de  
la zona de mezclado y de cloro y la velocidad de retirada de  
pasta de hipoclorito de calcio se ajustaron para mantener

415330



una concentración de álcali libre en el clorador 2 de la suspensión de menos de aproximadamente 0,50 por ciento.

La pasta resultante procedente del clorador 2 de la suspensión fué conducida al separador 3 de la torta, en la que la pasta fué filtrada para formar una torta húmeda y un líquido pastoso. La torta húmeda fué retirada del filtro a la velocidad de 449 partes por hora y llevada al secador 4, que era un horno de solera horizontal que empleaba aire caliente en flujo en contracorriente con la torta húmeda, para efectuar su secado. Se retiró agua del secador a la velocidad de 215 partes por hora, y del secador 4 se retiraron partículas secas de hipoclorito de calcio dihidratado que contenían aproximadamente 0,5 por ciento de agua, a la velocidad de 234 partes por hora. Los cristales secos de hipoclorito de calcio contenían aproximadamente 72 por ciento de hipoclorito de calcio.

El líquido pastoso, que fué retirado del filtro a la velocidad de 349 partes por hora, fué transportado al reactor 5 de sosa cáustica, en el que se hizo reaccionar con 40 partes por hora de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 50 por ciento, para formar una suspensión precipitando partículas de cal sólida en una disolución acuosa de hipoclorito de sodio y cloruro de sodio. La suspensión resultante fué conducida, a la velocidad de 389 partes por hora, separador 6 de cal, del que se retiró una suspensión de cal

415330



en la disolución acuosa, y se recirculó a la zona de mezclado 1 a la velocidad de 18 partes por hora.

Las aguas madres, que eran una disolución acuosa de cloruro de sodio e hipoclorito de sodio, fueron retiradas del separador 6 de cal a la velocidad de 371 partes por hora, y llevadas al clorador evaporador 7. Al clorador evaporador 7 se añadió una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 50 por ciento a la velocidad de 188 partes por hora, y se añadió cloro gaseoso al evaporador clorador 7 a la velocidad de 84 partes por hora. Del evaporador clorador 7 se evaporó agua a la velocidad de 154 partes por hora. La suspensión resultante de cristales de cloruro de sodio en una disolución acuosa de hipoclorito de sodio fué retirada del evaporador clorador 7 a la velocidad de 489 partes por hora. Esta suspensión de cloruro de sodio fué llevada al separador 8 de sal, que era un filtro, en el que se separó cloruro de sodio de la disolución acuosa de hipoclorito de sodio. Se retiraron del filtro cristales de cloruro de sodio a la velocidad de 121 partes por hora, y se almacenaron para su uso en la preparación de una salmuera, que se usó como material de alimentación para una cuba electrolítica de mercurio, usada en la generación de cloro. Del separador 8 de sal se retiró disolución acuosa de hipoclorito de sodio a la velocidad de 368 partes por hora, y se recirculó a la zona de mezclado 1.

25

415330



EJEMPLO 6

5 Siguiendo el procedimiento de la Figura 3, se alimentó cloro gaseoso, a la velocidad de 33,6 partes por hora, al clorador 9 de cal, juntamente con 197 partes por hora de una suspensión acuosa que contenía 17,8 por ciento de cal activa. La cal usada para preparar la suspensión acuosa contenía aproximadamente 92 por ciento de hidróxido de calcio, siendo el resto sílice, sales de hierro y aluminio, y piedra caliza no calcinada. La suspensión resultante, que era una disolución acuosa de hipoclorito de calcio y cloruro de calcio que contenía impurezas solubles no disueltas, fué retirada del clorador 9 de cal a la velocidad de 230,6 partes por hora, y llevada al separador 10 de impurezas, que era un filtro. Las impurezas sólidas, que incluían sales de hierro y aluminio, sílice y sustancias similares, fueron separadas del filtro a la velocidad de 0,6 partes por hora, y llevadas para ser eliminadas como desecho sólido. Una disolución acuosa de hipoclorito de calcio y cloruro de calcio se retiró del filtro a la velocidad de 330 partes por hora, y se llevó a una zona de mezclado, en la que fué mezclada con 19 partes de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 50 por ciento, 109 partes de hipoclorito de sodio recirculado, 8 partes de una suspensión de cal recirculada, y 58 partes de un líquido pastoso recirculado.

415330



La suspensión resultante de la zona de mezclado fué llevada al clorador 2 de la suspensión a la velocidad de 424 partes por hora, y fué clorada allí con cloro gaseoso a la velocidad de 16 partes de cloro por hora. La pasta resultante de hipoclorito de calcio fué retirada a la velocidad de 370 partes por hora.

La velocidad de alimentación de la suspensión de la zona de mezclado y de cloro, y la velocidad de retirada de pasta de hipoclorito de calcio se ajustaron para mantener una concentración de álcali libre en el clorador 2 de la suspensión de menos de aproximadamente 0,50 por ciento.

La pasta resultante procedente del clorador 2 de la suspensión fué llevada al separador 3 de la torta, en el que la pasta fué filtrada para formar una torta húmeda y un líquido pastoso. La torta húmeda fué retirada del filtro a la velocidad de 152 partes por hora, y conducida al secador 4, que era un horno de solera horizontal en el que se empleaba aire caliente en flujo en contracorriente con la torta húmeda, para efectuar el secado de la misma. Del secador se retiró agua a la velocidad de 72 partes por hora, y de este secador 4 se retiraron partículas secas de hipoclorito de calcio dihidratado que contenían aproximadamente 0,5 por ciento de agua, a la velocidad de 79 partes por hora. Los cristales secos de hipoclorito de calcio contenían aproximadamente 72 por ciento de hipoclorito de calcio.



415330

El líquido pastoso, que era retirado del filtro a la velocidad de 160 partes por hora, fué llevado al reactor 5 de sosa cáustica, en el que se hizo reaccionar con 18 partes por hora de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 50 por ciento, para formar una suspensión precipitando partículas sólidas de cal en una disolución acuosa de hipoclorito de sodio y cloruro de sodio. La suspensión resultante fué conducida, a la velocidad de 178 partes por hora, al separador 6 de cal, en el que una suspensión de cal en la disolución acuosa fué retirada y recirculada a la zona de mezclado 1 a la velocidad de 8 partes por hora.

Las aguas madres, que eran una disolución acuosa de cloruro de sodio e hipoclorito de sodio, fueron retiradas del separador 6 de cal a la velocidad de 170 partes por hora y conducidas al evaporador clorador 7. Al evaporador clorador 7 se añadió una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 50 por ciento, a la velocidad de 39 partes por hora, y se añadió cloro gaseoso a dicho evaporador clorador 7 a la velocidad de 17 partes por hora. De este evaporador clorador 7 se evaporó agua a la velocidad de 77 partes por hora. La suspensión resultante de cristales de cloruro de sodio en una disolución acuosa de hipoclorito de sodio fué retirada del evaporador clorador 7 a la velocidad de 149 partes por hora. Esta suspensión de cloruro de sodio fué transportada al separador 8 de sal, que era un filtro, donde

415330



se separó cloruro de sodio de la disolución acuosa de hipoclorito de sodio. Del filtro se retiraron cristales de cloruro de sodio a la velocidad de 40 partes por hora, y se almacenaron para su uso en la preparación de una salmuera, que se usó como material de alimentación para una cuba electro-  
lítica de mercurio, usada en la generación de cloro. Del separador 8 de sal se retiró disolución acuosa de hipoclorito de sodio a una velocidad de 109 partes por hora, y se recirculó a la zona de mezclado 1.

10

#### EJEMPLO 7

Siguiendo el procedimiento de la Figure 3, se añadió cloro gaseoso, a la velocidad de 284 partes por hora, al clorador 9 de cal juntamente con 1682 partes por hora de una suspensión acuosa que contenía 17,8 por ciento de cal activa. La cal usada para preparar la suspensión acuosa contenía aproximadamente 95 por ciento de hidróxido de calcio, siendo el resto sílice y sales de hierro y aluminio. La suspensión resultante, que era una disolución acuosa de hipoclorito de calcio y cloruro de calcio que contenía impurezas solubles no disueltas, fué retirada del clorador 9 de cal a la velocidad de 1966 partes por hora, y llevada al separador 10 de impurezas, que era un filtro. Las impurezas sólidas, que incluían sales de hierro y aluminio, sílice y materiales similares, fueron separadas del filtro a la velocidad de 39

415330



partes por hora, y alimentadas para ser eliminadas en forma de desecho sólido. Una disolución acuosa de hipoclorito de calcio y cloruro de calcio fué retirada del filtro a la velocidad de 1927 partes por hora, y llevada a la zona de mezclado, donde fué mezclada con 429 partes de una cal con 95 por ciento de hidróxido de calcio activo, 2652 partes de hipoclorito de sodio recirculado, y 134 partes de una suspensión de cal recirculada con un contenido de 40 por ciento de cal activa.

10 La suspensión de la zona de mezclado resultante fué llevada a un clorador 2 de la suspensión a una velocidad de 5134 partes por hora, y clorada allí con cloro gaseoso, a la velocidad de 510 partes de cloro por hora. La pasta resultante de hipoclorito de calcio fué retirada a la velocidad de 5644 partes por hora.

15 La velocidad de alimentación de la suspensión de la zona de mezclado y de cloro, y la velocidad de retirada de pasta de hipoclorito de calcio, fueron ajustadas para mantener una concentración de álcali libre en el clorador 2 de la suspensión de menos de aproximadamente 0,50 por ciento.

20 La pasta resultante del clorador 2 de la suspensión fué conducida al separador 3 de la torta, en el que la pasta fué filtrada para formar una torta húmeda y un líquido pastoso. La torta húmeda fué retirada del filtro a la

415330



5 velocidad de 3052 partes por hora y llevada al secador 4, que era un horno de solera horizontal en que se empleaba aire caliente en flujo en contracorriente con la torta húmeda, para efectuar el secado de la misma. Se retiró agua del secador a la velocidad de 1378 partes por hora, y también del secador 4 se retiraron partículas secas de hipoclorito de calcio dihidratado que contenían aproximadamente 0,5 por ciento de agua, a la velocidad de 1666 partes, por hora. Los cristales secos de hipoclorito de calcio contenían aproximadamente 72 por ciento de hipoclorito de calcio.

10 El líquido pastoso, que fué retirado del filtro a la velocidad de 2589 partes por hora, fué llevado al reactor 5 de sosa cáustica, en el que se hizo reaccionar con 291 partes por hora de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 50 por ciento, para formar una suspensión precipitando partículas sólidas de cal en una disolución acuosa de hipoclorito de sodio y cloruro de sodio. La suspensión resultante fué llevada, a la velocidad de 2880 partes por hora, al separador 6 de cal, del que fué retirada una suspensión de cal en la disolución acuosa, y recirculada a la zona de mezclado 1 a la velocidad de 135 partes por hora.

20 Las aguas madres, que eran una disolución acuosa de cloruro de sodio e hipoclorito de sodio, fueron retiradas del separador 6 de cal a una velocidad de 2745 partes por hora, y llevadas al clorador evaporador 7. Al clorador

415330



evaporador 7 se añadió una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 50 por ciento, a la velocidad de 1254 partes por hora, y se añadió cloro gaseoso al mismo clorador evaporador 7 a la velocidad de 556 partes por hora. Del clorador evaporador 7 se evaporó agua a la velocidad de 1086 partes por hora. La suspensión resultante de cristales de cloruro de sodio en una disolución acuosa de hipoclorito de sodio fué retirada del clorador evaporador 7 a la velocidad de 3470 partes por hora. Esta suspensión de cloruro de sodio fué transportada al separador 8 de sal, que era un filtro, en el que se separó de la disolución acuosa de hipoclorito de sodio. Se retiraron del filtro cristales de cloruro de sodio a la velocidad de 818 partes por hora, y se almacenaron para su uso en la preparación de una salmuera, que se usó como material de alimentación para una cuba electrolítica de mercurio, usada en la producción de cloro. Del separador 8 de sal se retiró disolución acuosa de hipoclorito de sodio a la velocidad de 2652 partes por hora, y se recirculó a la zona de mezclado 1.

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en los Estados Unidos de América, el día 30 de Mayo de 1972 bajo el N° 257.768 y el día 12 de Marzo de 1973 bajo el N° 340.121, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

415330



- REIVINDICACIONES -

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento continuo para preparar hipoclorito de calcio, que comprende: A. mezclar cal, hipoclorito de metal alcalino y agua en una zona de mezclado para formar una suspensión de la zona de mezclado; B. hacer  
10 reaccionar dicha suspensión de la zona de mezclado con cloro, para formar una pasta constituida por (1) partículas de hipoclorito de calcio sólido dihidratado en suspensión en (2) un líquido pastoso constituido por una disolución acuosa de (a) cloruro de metal alcalino y (b)  
15 hipoclorito de calcio disuelto; C. descargar continuamente una parte de dicha pasta y separarla en (1) dicho líquido pastoso, y (2) una torta húmeda de dichas partículas de hipoclorito de calcio sólido dihidratado; D. hacer reaccionar dicho líquido pastoso con un hidróxido de un metal  
20 alcalino para formar una suspensión de cal precipitada en unas aguas madres en las que predominan hipoclorito de metal alcalino y cloruro de metal alcalino; y E. recircular dicha cal precipitada a dicha zona de mezclado.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,  
25 en el que B. dicha suspensión de la zona de mezclado se hace reaccionar con cloro, manteniendo al mismo tiempo una

30.8.75

120

415330



concentración de álcali libre, en la suspensión clorada  
resultante inferior a aproximadamente 1,0 por ciento en  
peso, y en el que D. dicho líquido pastoso se hace reaccio-  
nar con hidróxido de metal alcalino suficiente para reac-  
5 cionar con sustancialmente todo dicho hipoclorito de calcio  
presente en dicha pasta en forma líquida para formar una  
suspensión de cal precipitada en unas aguas madres en que  
predominan hipoclorito de metal alcalino y cloruro de me-  
tal alcalino, y comprende (1) separar dicha cal precipita-  
10 da de una parte de dichas aguas madres, y (a) recircular  
dicha cal precipitada separada a dicha zona de mezclado.

3<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 2<sup>a</sup>,  
en el que dicha torta húmeda es calentada para secar las  
partículas de hipoclorito de calcio.

15 4<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 3<sup>a</sup>,  
en el que dicho metal alcalino es sodio.

5<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 4<sup>a</sup>,  
en el que dicha suspensión de la zona de mezclado tiene  
una concentración de cal comprendida entre aproximadamente  
20 1 y aproximadamente 25 por ciento en peso, y una concen-  
tración de hipoclorito de sodio comprendida entre aproxi-  
madamente 1 y aproximadamente 25 por ciento en peso.

6<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 5<sup>a</sup>,  
en el que la concentración de hipoclorito de calcio dihi-  
25 dratado sólido en dicha pasta está comprendida entre apro-

30.8.75

415330



ximadamente 10 y aproximadamente 30 por ciento en peso.

5 7<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 6<sup>a</sup>, en el que dicho líquido pastoso tiene una concentración de cloruro de sodio comprendida entre aproximadamente 15 y aproximadamente 22, y una concentración de hipoclorito de calcio comprendida entre aproximadamente 7 y aproximadamente 15 por ciento en peso.

10 8<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 7<sup>a</sup>, en el que dicha suspensión de cal precipitada en aguas madres contiene de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 por ciento en peso de cal precipitada, y dichas aguas madres son una disolución acuosa que contiene de aproximadamente 15 a aproximadamente 22 por ciento en peso de cloruro de sodio y de aproximadamente 7 a aproximadamente 20  
15 por ciento en peso de hipoclorito de sodio.

20 9<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 8<sup>a</sup>, en el que dichas partículas de hipoclorito de calcio contienen, después de secar, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 por ciento de agua, y de aproximadamente 65 a aproximadamente 85 por ciento en peso de hipoclorito de calcio, dihidratado y la mayor parte de lo restante es cloruro de sodio.

25 10<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 3<sup>a</sup>, en el que: D. dicha suspensión de cal precipitada en las aguas madres es separada en (1) una suspensión concentrada

*Bg*

41533



de cal precipitada, y en (2) unas aguas madres clarifica-  
das, E. dicha suspensión concentrada de cal precipitada es  
recirculada a dicha zona de mezclado, F. dichas aguas ma-  
dres clarificadas son evaporadas para efectuar la precipi-  
5 tación de dicho cloruro de dicho metal alcalino en dichas  
aguas madres clarificadas, G. dichas aguas madres clarifi-  
cadas se hacen reaccionar con cloro y un hidróxido de un  
metal alcalino para formar una disolución acuosa que con-  
tiene un hipoclorito y un cloruro sólido de dicho metal  
10 alcalino, H. dicho cloruro sólido es separado de dicha di-  
solución acuosa, y I. dicha disolución acuosa de dicho hi-  
poclorito de dicho metal alcalino es recirculada a dicha  
zona de mezcla.

11<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación  
15 10<sup>a</sup>, en el que dicho metal alcalino es sodio.

12<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación  
11<sup>a</sup>, en el que dicha suspensión de la zona de mezclado  
tiene una concentración de cal comprendida entre aproxima-  
damente 1 y aproximadamente 25 por ciento en peso, y una  
20 concentración de hipoclorito de sodio comprendida entre  
aproximadamente 1 y aproximadamente 25 por ciento en peso,

13<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación  
12<sup>a</sup>, en el que la concentración de hipoclorito de calcio  
dihidratado sólido en dicha pasta está comprendida entre  
25 aproximadamente 10 y aproximadamente 30 por ciento en peso.

20-6-73

415530



5 14<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 13<sup>a</sup>, en el que dicho líquido pastoso tiene una concentración de cloruro de sodio comprendida entre aproximadamente 15 y aproximadamente 22, y una concentración de hipoclorito de calcio comprendida entre aproximadamente 7 y aproximadamente 15 por ciento en peso.

10 15<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 14<sup>a</sup>, en el que dichas aguas madres clarificadas son una disolución acuosa que contiene de aproximadamente 15 a aproximadamente 22 por ciento en peso de cloruro de sodio, y de aproximadamente 7 a aproximadamente 20 por ciento en peso de hipoclorito de sodio.

15 16<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 15<sup>a</sup>, en el que dichas partículas de hipoclorito de calcio contienen, después de secar, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 por ciento de agua, de aproximadamente 65 a aproximadamente 85 por ciento en peso de hipoclorito de calcio dihidratado, y la mayor parte de lo restante es cloruro de sodio.

20 17<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 16<sup>a</sup>, en el que dicha suspensión concentrada de cal precipitada tiene una concentración de cal comprendida entre aproximadamente 25 y aproximadamente 50 por ciento en peso.

25 18<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 17<sup>a</sup>, en el que se hacen reaccionar suficientes cantidades de

*Be*

415330



hidróxido de sodio y de cloro con dichas aguas madres clarificadas, y se evapora suficiente agua desde dichas aguas madres clarificadas para formar una suspensión de sal que contiene de aproximadamente 15 a aproximadamente 35 por ciento en peso de sal sólida en una disolución acuosa que  
5 contiene de aproximadamente 15 a aproximadamente 40 por ciento en peso de hipoclorito de sodio, y de aproximadamente 4 a aproximadamente 14 por ciento en peso de cloruro de sodio soluble.

10 19<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 18<sup>a</sup>, en el que una parte de dicho líquido pastoso es recirculada a dicha zona de mezclado.

15 20<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 3<sup>a</sup>, en el que I. una suspensión acuosa de cal impura se hace reaccionar con cloro para formar una suspensión de impurezas insolubles en una disolución acuosa de productos solubles de reacción, que comprenden (a) hipoclorito de calcio, y (b) cloruro de calcio, II. dichas impurezas insolubles son separadas de dicha disolución acuosa de dichos  
20 productos de reacción, y III. dicha disolución acuosa de dichos productos de reacción se hace reaccionar con dicho hipoclorito de metal alcalino en dicha zona de mezclado.

25 21<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 20<sup>a</sup>, en el que dicho metal alcalino es sodio.

22<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación

30.8.75

1/20

415330



21<sup>a</sup>, en el que dicha suspensión de la zona de mezclado tiene una concentración de cal comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 25 por ciento en peso, una concentración de hipoclorito de sodio comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 25 por ciento en peso, y una concentración de hipoclorito de calcio comprendida entre aproximadamente 0 y aproximadamente 30 por ciento en peso.

23<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 10<sup>a</sup>, en el que: I. una suspensión acuosa de cal impura se hace reaccionar con cloro para formar una suspensión de impurezas insolubles en una disolución acuosa de productos solubles de reacción, que comprenden: (a) hipoclorito de calcio, y (b) cloruro de calcio, II. dichas impurezas insolubles son separadas de dicha disolución acuosa de dichos productos de reacción, y III. dicha disolución acuosa de dichos productos de reacción se hace reaccionar con dicho hipoclorito de metal alcalino en dicha zona de mezclado.

24<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 23<sup>a</sup>, en el que dicho metal alcalino es sodio.

25 25<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 24<sup>a</sup>, en el que dicha suspensión de la zona de mezclado tiene una concentración de cal comprendida entre aproximadamente 2 y aproximadamente 20 por ciento en peso, una concentración de hipoclorito de sodio comprendida entre aproximada-

A handwritten signature in dark ink, appearing to be the initials "AS" or similar, written in a cursive style.

415330



mente 2 y aproximadamente 20 por ciento en peso, y una concentración de hipoclorito de calcio comprendida entre aproximadamente 10 y aproximadamente 26 por ciento en peso.

5 26<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 25<sup>a</sup>, en el que la concentración de hipoclorito de calcio dihidratado sólido en dicha pasta está comprendida entre aproximadamente 20 y aproximadamente 25 por ciento en peso.

10 27<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 26<sup>a</sup>, en el que dicho líquido pastoso tiene una concentración de cloruro de sodio comprendida entre aproximadamente 17 y aproximadamente 20, y una concentración de hipoclorito de calcio comprendida entre aproximadamente 8 y aproximadamente 12 por ciento en peso.

15 28<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 27<sup>a</sup>, en el que dichas aguas madres clarificadas son una disolución acuosa que contiene de aproximadamente 17 a aproximadamente 20 por ciento en peso de cloruro de sodio, y de aproximadamente 8 a aproximadamente 12 por ciento en peso de hipoclorito de sodio.

20 29<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 25<sup>a</sup>, en el que dichas partículas de hipoclorito de calcio contienen, después de secar, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 por ciento de agua, de aproximadamente 70 a aproximadamente 80 por ciento en peso de hipoclorito de calcio, y la mayor parte de lo restante es cloruro de sodio.

25

419530



73

30<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 29<sup>a</sup>, en el que dicha suspensión concentrada de cal precipitada tiene una concentración de cal comprendida entre aproximadamente 35 y aproximadamente 45 por ciento en peso.

5 31<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 30<sup>a</sup>, en el que se hacen reaccionar suficientes cantidades de hidróxido de sodio y de cloro con dichas aguas madres clarificadas, y se evapora suficiente agua desde dichas aguas madres clarificadas, para formar una suspensión de sal que  
10 contiene de aproximadamente 20 a aproximadamente 25 por ciento en peso de sal sólida en una disolución acuosa que contiene de aproximadamente 25 a aproximadamente 35 por ciento en peso de hipoclorito de sodio, y de aproximadamente 4,8 a aproximadamente 7,7 por ciento en peso de cloruro  
15 sodio soluble.

32<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 31<sup>a</sup>, en el que se recircula a dicha zona de mezclado de 0 a 10 por ciento de dicho líquido pastoso.

20 33<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 32<sup>a</sup>, en el que toda dicha cal presente en dicha zona de mezclado es añadida como dicha suspensión concentrada de cal precipitada.

25 34<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 33<sup>a</sup>, en el que de aproximadamente 25 a aproximadamente 100 por ciento de la cal de nueva aportación añadida a dicho

415330



procedimiento es purificada primero por cloración y separación de productos insolubles antes de ser introducida en dicha zona de mezcla.

5           35<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 11<sup>a</sup>, en el que la evaporación y la reacción de dichas aguas madres clarificadas son efectuadas evaporando primero dichas aguas madres clarificadas y haciendo reaccionar después las aguas madres clarificadas concentradas resultantes.

10           36<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 11<sup>a</sup>, en el que dichas aguas madres clarificadas son evaporadas y hechas reaccionar simultáneamente, con dicho cloro e hidróxido de sodio.

15           37<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 24<sup>a</sup>, en el que dichas aguas madres clarificadas son evaporadas y hechas reaccionar simultáneamente con dicho cloro e hidróxido de sodio.

20           38<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 24<sup>a</sup>, en el que la evaporación y la reacción de dichas aguas madres clarificadas son efectuadas evaporando primero dichas aguas madres y haciendo reaccionar luego las aguas madres clarificadas concentradas resultantes.

          39<sup>a</sup>.- Un procedimiento continuo para preparar hipoclorito de calcio.

25           Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,

30.8.75

415330



representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de sesenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 1 SEP 1975

P. A.

Óscar de Elizaburu  
Director

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "Oscar de Elizaburu".

1  
29

415330



LEYENDAS DE LOS DIBUJOS NO EXPLICADAS EN EL TEXTO

Figura 1

- A.- Cal.
- B.- Suspensión de cal de recirculación.
- C.- Suspensión de la zona de mezclado.
- D.- Pasta.
- E.- Torta húmeda.
- F.- Suspensión de cal.
- G.- Aguas madres.



Figura 2

H.- Cal.

I.- Solución de NaOCl.

J.- Suspensión de cal de recirculación.

K.- Suspensión de la zona de mezclado.

L.- Pasta.

M.- Torta húmeda.

N.- Líquido pastoso.

O.- Aguas madres.



Figura 3

- P.- Cal.
- Q.- Impurezas.
- R.- Solución acuosa de  $\text{Ca}(\text{OCl}_2) - \text{CaCl}_2$ .
- S.- Cal.
- T.- Solución de  $\text{NaCl}$ .
- U. Suspensión de cal de recirculación.
- V. Suspensión de la zona de mezclado.
- X.- Pasta.
- Y.- Líquido pastoso de recirculación.
- Z.- Torta húmeda.
- A'.- Líquido pastoso.
- B'.- Aguas madres.



415330

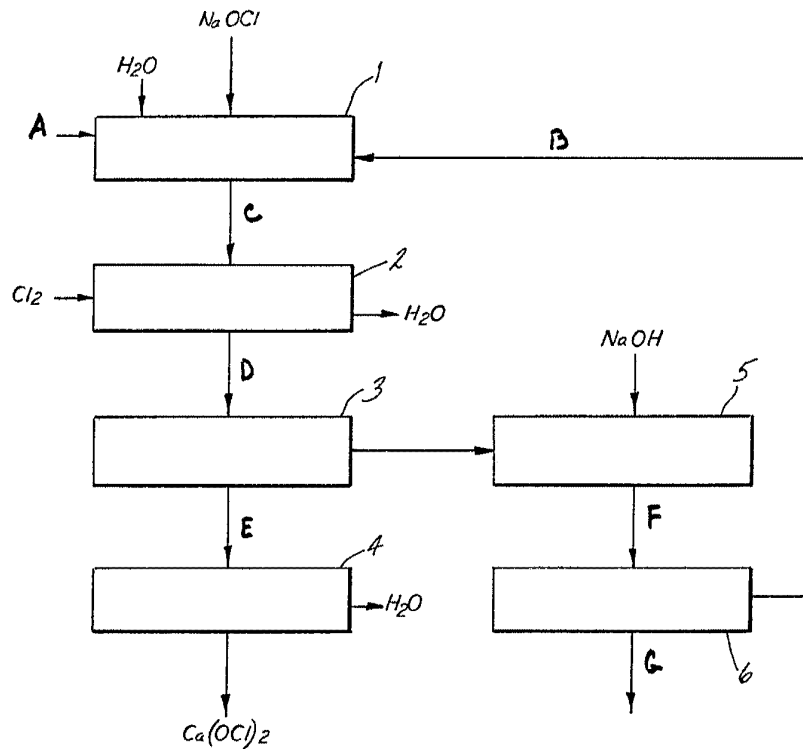


FIG-1

Oscar W. [Signature]  
For Recd.



415330

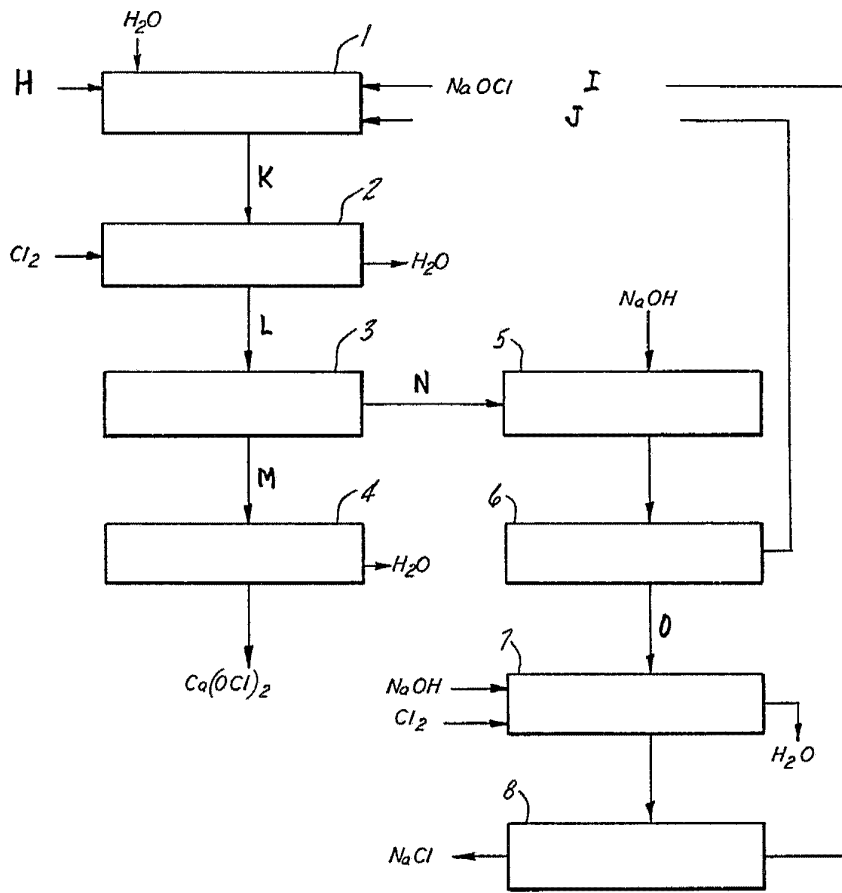


FIG-2

*Arwa*

415330

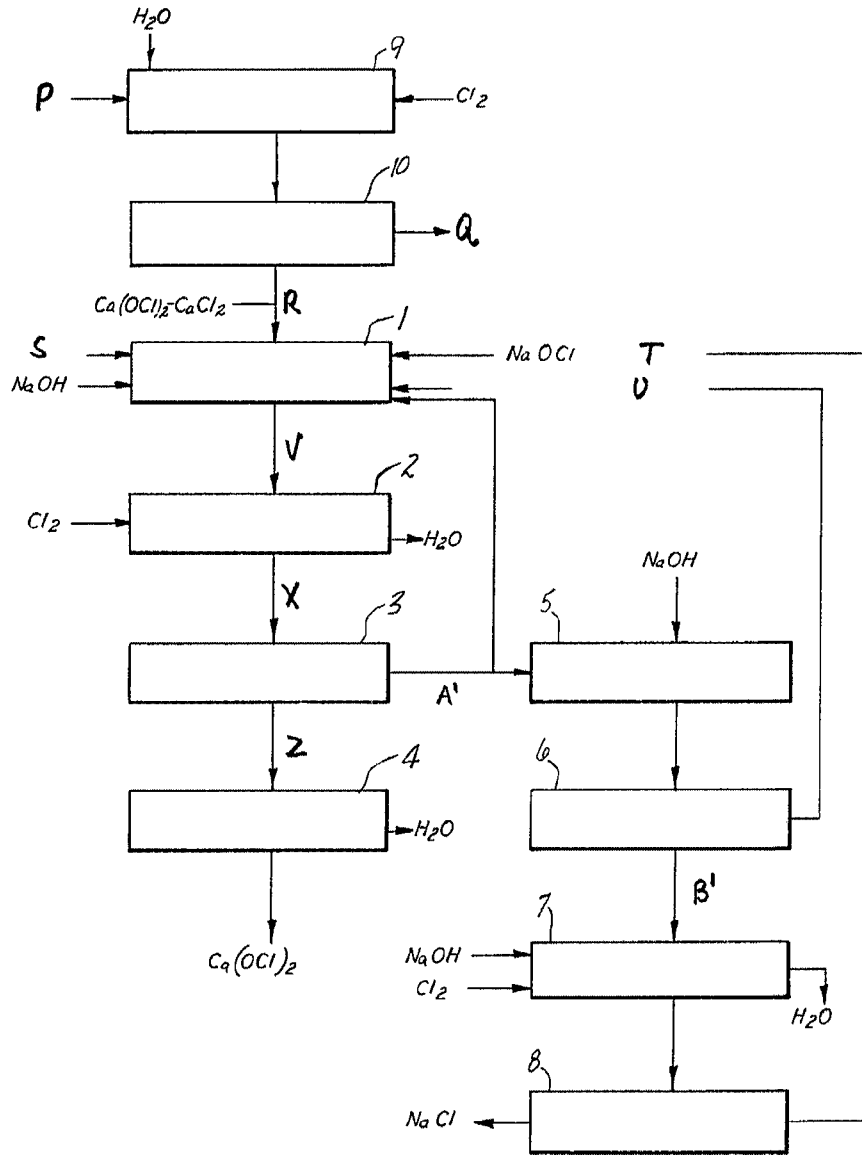


FIG-3

*Handwritten signature or mark.*