



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21		
	22	FECHA DE PRESENTACION	
			26-3-76

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
75 10 687	27 de marzo de 1975	FRANCIA
75 29 461	19 de septiembre de 1975	FRANCIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C01B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE HIPOCLORITO DE CALCIO NEUTRO DE ELEVADO TITULO SIN RESIDUO CONTAMINANTE.

71 SOLICITANTE (S)
POTASSE ET PRODUITS CHIMIQUES

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
95, rue du Général de Gaulle, 68800 THANN, Francia.

72 INVENTOR (ES)
Jean Oscar HOFFER, Jean Claude GUELEN, Pierre Jacques PORTES,
Jean Paul HALLER.

73 TITULAR (ES)

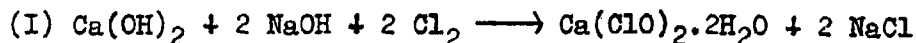
74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

La presente invención se refiere a un procedimiento no contaminante para la fabricación de hipoclorito de calcio neutro de elevado título de cloro activo, que incluye una recirculación de todas las aguas madres con una recuperación de los constituyentes sólidos.

Los procedimientos recientes de fabricación de hipoclorito cálcico son numerosos, pero todos ellos tienen puntos comunes importantes; utilizan las mismas materias primas de partida, tales como la cal, la sosa caústica, el cloro, y a veces ciertos derivados de estas materias, como el hipoclorito sódico, el cloruro cálcico, o, más raramente, la potasa caústica, la litina u otros. La mayoría de estos procedimientos han sido concebidos para reducir al máximo o suprimir los residuos debidos a las aguas madres que contienen fundamentalmente materias inertes, cloruros, hipocloritos o cloratos, silicatos y carbonatos. Algunos procedimientos preconizan la utilización de materias primas puras o aplican un procedimiento de purificación de éstas, especialmente para la cal.

En general, la cloruración por introducción de cloro en los álcalis se realiza en forma de variantes que son:

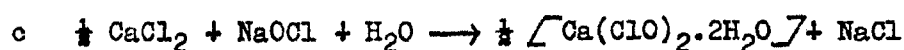
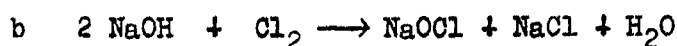
a) los procedimientos que efectúan la cloruración simultánea de los dos álcalis: son los procedimientos de una cadena de fabricación. La reacción global es bien conocida:



Entre los inconvenientes de estas técnicas, se observará la necesidad de evaporar en vacío cantidades importantes de aguas, lo que aumenta los riesgos de descomposición. Ejemplo: la patente de los Estados Unidos 3.251.647 de Olin Corp.

b) Los procedimientos basados en la cloruración se-
parada de los álcalis: estos implican la fabricación en dos
cadenas en donde se realizan las operaciones simbolizadas por
las ecuaciones siguientes:

5



10



Los inconvenientes de estos procedimientos son al
mismo tiempo de orden económico y técnico:

15

- Necesidad de instalar dos cadenas de cloruración,
- producción de hipoclorito sódico concentrado en evapora-
dores en vacío, donde se pierde cloro activo,
- separación difícil del cloruro de sodio contenido en la
suspensión viscosa de hipoclorito sódico concentrado,
- evaporación de agua.

20

Estos procedimientos preconizados pueden igualmen-
te inducir a reacciones secundarias parásitas que disminuyen
los rendimientos; por ejemplo, descomposición de hipoclorito
por la cloruración, y a concentraciones que llevan a la for-
mación de clorato y cloruro de calcio, de allí una pérdida
de cloro: Patente francesa 2.114.896 de Nippon Soda, y paten-
te francesa 2.186.425 de Olin Corp.

25

30

La presente invención no presenta estos inconvenien-
tes: se refiere al procedimiento de fabricación de hipoclori-
to de calcio neutro de alto título de cloro activo en cadena
única con separación de cloruro de sodio en estado puro y cris-

talizado, con recirculación total de las aguas madres, sin re-
sídúos contaminantes, sin evaporación y sin adición de agua
para los lavados. La presente invención presenta igualmente
ventajas indudables, entre las que pueden citarse la inver-
5 sión reducida que se deriva del principio de la cloruración
simultánea, la separación y recuperación fáciles del cloruro
sódico, la economía de materias primas y de energía y la me-
jora de la calidad del hipoclorito.

El procedimiento de preparación del hipoclorito
10 cálcico neutro conforme a la invención puede ser continuo o
parcialmente discontinuo. Consiste en preparar un hipoclori-
to cálcico bibásico $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ por adición de cal a
las aguas madres recirculadas del procedimiento; a una suspen-
sion de cristales de hipoclorito cálcico neutro y cloruro só-
15 dico preformados en operaciones anteriores, se añade la sus-
pension de bibásicos decantados y sosa cáustica que se clora
simultaneamente; se separan por un procedimiento, bien de flo-
tación o bien de decantación, los cristales de hipoclorito
neutro $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formados por el cloruro sódico cristali-
20 zado; el agua madre del hipoclorito flotado se separa por es-
currido y se hace recircular en la célula de flotación de don-
de sale con la suspension de cloruro sódico; de esta suspen-
sion se extraen los cristales de cloruro sódico que se some-
ten a lavados metódicos utilizando el agua madre de bibási-
25 cos de aguas arriba del procedimiento. Sale unicamente de
la cadena del hipoclorito escurrido y después secado y del
cloruro sódico cristalizado.

El procedimiento según la invención se distinguen
en particular por la nueva característica de la aplicación
30 de la flotación o decantación para realizar la separación del

hipoclorito cálcico del cloruro sódico cristalizados. Estas operaciones de flotación y de decantación son simples y fáciles de realizar.

5 En esta primera sección se explicará la invención, incorporando la variante de separación por flotación.

Según un modo de realización preferida de la invención, la flotación se realiza en una célula que contiene la suspensión de cristales donde se introduce un gas a través de un difusor que provoca la formación de una espuma que
10 arrastra los cristales de hipoclorito cálcico a la parte superior. Separando la espuma de la suspensión, se separan también los cristales de hipoclorito de los cristales de cloruro sódico que no flotan. Esta operación se efectúa de la forma siguiente:

15 a) La introducción de gas dividido en la célula de flotación se efectúa en presencia o no de un agente de flotación compatible con el hipoclorito cálcico y el cloro libre.

b) El hipoclorito cálcico neutro cristalizado es arrastrado selectivamente por la espuma de flotación que
20 tiene poco NaCl y esta espuma que sale de la célula se enjuga directamente, volviendo a la célula el agua madre separada.

c) La mayor parte de cloruro sódico que queda en la parte no flotada, por debajo de la espuma, sólo retiene muy
25 pocos cristales de hipoclorito cálcico y se escurre después de haber sufrido aclarados y lavados metódicos con el agua madre de bibásicos procedentes de aguas arriba del ciclo.

La puesta en práctica del procedimiento es simple y económica ya que realiza la operación de separación en una
30 etapa y sin recirculación de los sólidos.

La calidad del cloruro sódico separado es tal que puede utilizarse en electrólisis.

El procedimiento según la invención comprende la sucesión de unas 10 operaciones esenciales que pueden seguirse fácilmente en cualquiera de los esquemas I y II, pudiendo dividirse el mismo procedimiento en 5 partes principales A, B, C, D, E con subdivisiones correspondientes a las operaciones indicadas. El resumen siguiente permite distinguir mejor el orden de las operaciones y de los tratamientos.

- 10 A FORMACION DE HIPOCLORITO DE CALCIO BIBASICO
1. Lechada de cal,
 2. Precipitación de hipoclorito bibásico,
 3. Espesamiento de la suspensión de hipoclorito bibásico.
- 15 B CLORURACION
1. Transformación de los álcalis en
 - hipoclorito cálcico neutro cristalizado,
 - cloruro de sodio cristalizado.
- 20 C FLOTACION
1. Formación y separación de la espuma rica en hipoclorito cálcico de la suspensión restante rica en cloruro sódico.
- 25 D SEPARACION DEL AGUA MADRE
1. Separación del agua madre del hipoclorito neutro del cloruro sódico,
 2. Aclarado y lavado del cloruro sódico por el agua madre del bibásico,
 3. Escurrido del cloruro sódico.
- 30 E TRATAMIENTOS COMPLEMENTARIOS
1. Escurrido del hipoclorito cálcico y terminación (granulación, secado).

A continuación, se describe el procedimiento general de fabricación del hipoclorito cálcico según la invención e ilustrados en las Figuras 1 y 2, a las que corresponden las siguientes leyendas.

5

FIGURA 1

- 1) Cal
- 2) Lechada de cal al 25 % de Ca(OH)_2
- 2') Precipitación de bibásicos sobre lecho de cristales preformados
- 10 3) Precipitación de bibásicos sobre el lecho de cristales preformados
- 3') Agua madre de bibásicos
- 4) Aguas madres de enjuague, lavado y aclarado
- 5) Agua madre neutro
- 15 6) Agua madre de bibásicos
- 7) Agua madre neutro recirculado
- 8) Decantación
- 9) Bibásico espesado
- 10) Cloruración en hipoclorito neutro sobre lecho de cristales preformados
- 20 11) Cloro
- 12) Aportación de agente de flotación
- 13) Suspensión de neutros
- 14) Espuma cargada de cristales de $\text{Ca(ClO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con poco NaCl
- 25 15) Descarga de espuma
- 16) Flotación
- 17) Escurrido del hipoclorito neutro
- 18) Agua madre recirculada
- 30 19) NaCl sólido no flotado con poco $\text{Ca(ClO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- 20) Aire
 - 21) Suspensión de NaCl en el agua madre de nuestro
 - 22) Hipoclorito neutro escurrido
 - 23) Hipoclorito seco
 - 5 24) Separación del agua madre neutro del NaCl sólido
 - 24') Aclarado y lavado metódicos
 - 25) Agua madre neutro
 - 26) Agua madre de lavado y de aclarado
 - 27) Agua madre de escurrido
 - 10 28) Escurrido de NaCl
 - 29) NaCl escurrido
 - 30) NaOH, 59,5 %
- FIGURA 2
- 31) Cal
 - 15 32) Lechada de cal al 25 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$
 - 33) Agua madre de bibásicos
 - 34) Precipitación del bibásico en lecho de cristales prefor-
mados
 - 35) Decantación dinámica
 - 20 36) Bibásico espesado
 - 37) Cloruración en hipoclorito neutro sobre lecho de crista-
les preformados
 - 38) Agua madre de neutro recirculada
 - 39) Aguas madres de escurrido de lavado y de aclarado recir-
25 culadas
 - 40) Agua madre neutro recirculada
 - 41) Agua madre de bibásicos
 - 42) Suspensión neutra
 - 43) Adición de agente de flotación
 - 30 44) Flotación

- 45) Descarga de espuma
 - 46) Espuma cargada de cristales de $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con poco NaCl
 - 47) NaCl sólido no flotado con poco $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 - 48) Aire
 - 5 49) Escurrido del hipoclorito neutro
 - 50) Agua madre recirculada
 - 51) Suspensión del NaCl en el agua madre de neutro
 - 52) Hipoclorito neutro escurrido
 - 53) Hipoclorito seco
 - 10 54) Separación del agua madre neutro del NaCl sólido
 - 55) NaCl a lavar
 - 56) Aclarado y lavado metódico del NaCl
 - 57) NaCl a escurrir
 - 58) Escurrido del NaCl
 - 15 59) NaCl escurrido
 - 60) NaOH , 59,5 %
 - 61) Cloro
- A₁ Lechada de cal: en una cubeta se introduce agua madre de hipoclorito bibásico procedente de aguas abajos del procedimiento A₃ y de la flor de cal a un mínimo del 97 %. Se obtiene después de agitación una lechada de cal con un 25 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- 20
- A₂ Esta lechada de cal alimenta en continuo el reactor A₂ que recibe simultaneamente el agua madre neutro procedente de D₁ o una mezola de esta última con las aguas madres de aclarado y lavado del cloruro sódico D₂ y D₃. La cubeta A₂ contiene inicialmente una cierta cantidad de cristales de hipoclorito bibásico procedente de operaciones anteriores que favorecen la buena cristalización del bibásico formado. La cubeta
- 25
- 30 funciona por rebose y alimenta la instalación de separación A₃.

A₃ Este aparato puede ser un decantador tipo estático o dinámico. El agua madre decantado alimenta la cubeta A₁ y el sistema de aclarado de cloruro sódico D₂. El decantado, que contiene esencialmente bibásico, se envía al clorurador B₁.

5 B₁ Este clorurador B₁, que contiene la partida un pie de cubeta de operaciones anteriores recibe igualmente sosa cáustica con un 59 % de NaOH y del cloro gaseoso; al mismo tiempo, se diluye por una recirculación de agua madre que procede de D₁ ó de D₁, D₂ y D₃. La temperatura debe ser inferior a 20°C. Se mantiene el porcentaje de alcalinidad libre entre 0,2 y 10 0,4 % expresado en Ca(OH)₂, por ejemplo, por regulación electrométrica. La suspensión de hipoclorito neutro y cloruro sódico se retira poco a poco de forma que se alimente el puesto de flotación C₁.

15 C₁ La célula o las células de flotación incluye en su parte inferior un inyector difusor de gas y eventualmente un dosificador de agente de flotación espumante y selectivo del tipo de sulfato de alcohol graso neutralizado, preferentemente láurico, y estable ante el hipoclorito.

20 En la parte espumosa sobrenadante se encuentra el hipoclorito cálcico neutro con poco cloruro sódico. Después de enjuagarse se obtiene una torta que contiene, por ejemplo un 52 % de Ca(ClO)₂, un 12 % de ClNa y un 32 % de agua. El agua madre de este escurrido vuelve a la célula de flotación. La fase no flotada, rica en cloruro sódico, con poco hipoclorito no flotado, se separa de su agua madre en D₁ y después 25 sufre en D₂ un aclarado y lavado metódico con el agua madre de bibásicos procedente de A₃.

30 En D₃ se enjuaga el cloruro sódico que contiene en general un 94 % de ClNa y un 1 % de Ca(ClO)₂ máximo.

Con relación a los procedimientos conocidos, el procedimiento según la invención presenta numerosas ventajas técnicas que derivan de la puesta en práctica del procedimiento. Así, se consigue una economía importante en materias primas solo por el hecho de la transformación directa en hipoclorito cálcico neutro de un hipoclorito cálcico bibásico preparado previamente sin reacción de cloruración. Por otra parte, no hay introducción directa de lechada de cal en la cloruración ni tampoco adición de cal libre a una agua madre neutra como en algunos procedimientos conocidos. Las demás ventajas esenciales son las siguientes:

a) La separación del hipoclorito cálcico neutro con ayuda de una célula de flotación simplifica el proceso de fabricación. Evita, en particular:

- utilizar el principio de los dos lechos de fluidización superpuestos que contienen los dos sólidos a separar: cloruro sódico e hipoclorito cálcico. Este último método supone siempre la evaporación en vacío para el acondicionamiento de los cristales.

- utilizar dos cadenas de fabricación pesadas de explotación, una para la salida del cloruro sódico y la otra para la salida del hipoclorito.

b) La fácil incorporación de la cal al agua madre de bibásicos.

c) El lavado del cloruro sódico, sin aportación de agua, con una agua madre pobre en hipoclorito y que sólo disuelve muy poco cloruro sódico.

d) Las reacciones parásitas se reducen al máximo porque las operaciones se efectúan a baja temperatura, sin superar los 20°C.

e) Las cristalizaciones se realizan por siembra, lo que conduce a la obtención de cristales fácilmente separables de las aguas madres.

5 f) La única aportación de agua procede de la sosa en un 59 % y se elimina en forma de agua madre retenida en las tortas de hipoclorito y en el cloruro sódico.

g) Nunca se está en presencia de soluciones o suspensiones inestables, tales como el hipoclorito sódico.

h) No hay residuos contaminantes.

10 Los ejemplos siguientes ayudarán a comprender el procedimiento de la invención y su interés con relación a los procedimientos anteriormente utilizados. Describiremos en particular dos variantes que, aunque llevan a los mismos resultados, difieren en la distribución de las aguas madres recirculadas.

15

Las cantidades indicadas corresponden a la fabricación de 10 Tm de hipoclorito cálcico neutro y seco. Los ejemplos que ilustran la invención no son en absoluto limitativos.

20 EJEMPLO 1

Podemos referirnos al esquema I. Se introducen 4,45 t de cal al 97,1 % en 12,5 t de una agua madre de bibásicos para obtener 17 t de una lechada de cal a 25 % (A₁). Se hace reaccionar esta lechada de cal con 26,7 t de agua madre que procede de D₂-D₃ y 46,7 t de agua madre neutra procedente de D₁, lo que da una suspensión aproximadamente de 90 t de hipoclorito bibásico precipitado (A₂). El espesamiento de la suspensión por decantación natural (A₃) produce, por una parte, 37,5 t de agua madre clara, que se hace recircular en A₁ (12,5 t) y en D₂ (25 t) y, de otra parte, a 52,9 t de una sug

25

30

pensión espesa de bibásicos aproximadamente con 8 % de Ca(OH)_2 .

5 Esta suspensión se introduce en un clorurador B_1 a la vez que 7,4 t de sosa cáustica al 59,5 %, 7,7 t de cloro, y 25 t de agua madre neutra procedente de D_1 .

10 El clorurador contiene dos salidas, un pié de cubeta que sirve de lecho de siembra de aproximadamente 93 t de suspensión de cristales de hipoclorito cálcico neutro y de cloruro sódico. La temperatura del reactor se mantiene por debajo de los 20°C por refrigeración. En el clorurador B_1 se mantiene una alcalinidad libre correspondiente a 0,2 - 0,4 % de Ca(OH)_2 . La masa de sólidos formados en el clorurador es aproximadamente igual a la del lecho de siembra, es decir, de unas 93 t. El tiempo de permanencia media de la masa en el

15 lecho de cloruración es entre 2 y 6 h.

La suspensión pasa enseguida a la célula de flotación C_1 . Se añade a la suspensión 0,005 % de un agente de flotación que es un agente tenso-activo fundamentalmente a base de laurilsulfato sódico con una estabilidad suficiente en

20 medio hipoclorito concentrado. En la célula de flotación se hace llegar aire por medio de un difusor. El conjunto de sólidos recogidos en la espuma sobrenadante contiene de 90 a 95 % de hipoclorito sódico y de 28 a 30 % del cloruro sódico sólido, inicialmente presentes en la suspensión. Bajo la capa de espuma queda la suspensión de cloruro sódico que contiene poco hipoclorito sódico.

25

Los sólidos recogidos por la espuma se escurren en E_1 . Este escurridor, por una parte, la torta de hipoclorito, y por la otra, un agua madre que vuelve a la célula de

30 flotación C_1 .

La suspensión de cloruro sódico que sale de la flotación, sobre en $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es de aproximadamente 78 t. Se separa de su agua madre en D_1 , después se aclara y se lava en D_2 con 25 t de agua madre de bibásicos procedente de A_3 . La torta se escurre a continuación en D_3 , lo que produce 4,8 t de cloruro sódico.

Por otra parte, la torta de 14,7 t de hipoclorito cálcico que sale de E_1 se trata y seca según las técnicas conocidas.

Los análisis de las aguas madres de las suspensiones y de los sólidos se recogen en la tabla nº 1.

T A B L A 1

12) Agua madres	1	2	3
$\text{Ca}(\text{ClO})_2$	9,70	3,755	5,605
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,029	0,06	0,071
$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	0,70	0,77	0,721
CaCl_2	0,49	0,52	0,483
NaCl	19,86	22,11	23,252
CaCO_3	0,017	0,01	0,03
Otros constituyentes	-	-	-
H_2O	69,204	72,725	69,838
d_{15}	1,262	1,208	1,238

T A B L A 1 (continuación)

2º) Suspensiones	4	5	6	7	8	9
Ca(ClO) ₂	2,77	7,19	9,62	16,37	8,36	9,66
Ca(OH) ₂	25,47	4,82	8,20	0,263	0,24	0,07
Ca(ClO ₃) ₂	0,55	0,70	0,65	0,58	-	0,62
CaCl ₂	0,37	0,47	0,44	0,40	-	0,43
NaCl	16,32	20,20	18,84	22,90	6,51	24,89
CaCO ₃	0,48	0,11	0,18	0,20	0,18	0,07
Otros componentes	0,15	0,03	0,05	0,06	0,06	0,02
H ₂ O por diferencia	53,89	66,48	62,02	59,23	17,46	64,24
Agua madre retenida	73,82	91,34	85,20	22,539	0	91,56
d ₁₅	1,372	1,274	1,321	1,37		

3º) Sólidos	10	11	12	13	14	
Ca(ClO) ₂	52,10	43,41	9,20	1,00	73,18	
Ca(OH) ₂	1,30	55,10	0,5	0,60	3,10	
Ca(ClO ₃) ₂	0,35	-	0,08	0,10	1,11	
CaCl ₂	0,25	-	0,07	0,10	1,95	
NaCl	12,28	-	79,40	93,80	18,35	
CaCO ₃	0,90	1,15	0,6	0,70	1,34	
Otros componentes	0,30	0,34	0,2	0,27	0,45	
H ₂ O por diferencia	32,52	-	9,95	3,43	0,52	
Agua madre retenida	29,07	-	11,42	3,1	-	

EXPLICACION DE LAS TABLAS 1 y 2

1^a) Aguas madres

Columna 1: Agua madre neutra

Columna 2: Agua madre de bibásicos

5

Columna 3: Agua madre de aclarado del NaCl

2^a) Suspensiones

Columna 4: Lechada de cal

Columna 5: Suspensión de hipoclorito cálcico bibásico antes de decantación

10

Columna 6: Suspensión de hipoclorito cálcico bibásico espesado

Columna 7: Suspensión del clorurador

Columna 8: Sólidos reales en suspensión en el clorurador

Columna 9: Suspensión de NaCl empobrecida en $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por la flotación

15

3^a) Sólidos

Columna 10: Hipoclorito neutro escurrido

Columna 11: Hipoclorito bibásico sin agua madre

Columna 12: Cloruro de sodio antes de aclarado

20

Columna 13: Cloruro sódico después de escurrido

Columna 14: Hipoclorito neutro seco

EJEMPLO 2

Se puede consultar el esquema II. Se introducen 4,45 t de cal al 97 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en 13 t de agua madre de bi-
básico para obtener 17,5 t de lechada de cal (A_1). Se hace
reaccionar esta lechada de cal con 56 t de agua madre de neutro recirculada que procede de D_1 lo que produce una suspensión de bibásico de unos 74 t (A_2). El espesamiento de la suspensión por decantación dinámica (A_3) lleva, por una parte, a 35,8 t de bibásico espesado al 12 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y por

25

30

la otra a 37,7 t de agua madre de bibásico.

Esta suspensión de bibásico (35,8 t) se introduce en un clorurador B₁, al mismo tiempo que:

7,4 t de NaOH a 59,5 %;

5

7,7 t de cloro gaseoso;

15,7 t de agua madre de neutro procedente de D₁, y

26,4 t de agua madre de aclarado y de lavado procedente de D₂ y D₃.

10

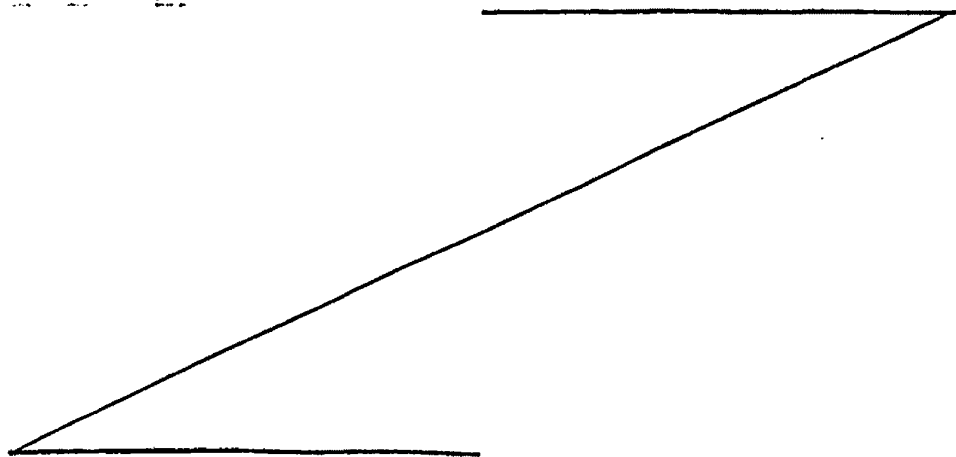
Las operaciones de cloruración, flotación, escurrido del hipoclorito neutro, separación del agua madre del NaCl sólido, aclarado, lavado y escurrido son idénticas a las del Ejemplo 1.

15

La ventaja esencial de este ejemplo reside en el hecho de que los volúmenes utilizados en A₂ y sobre todo en A₃ son menores que en el Ejemplo 1; la decantación se efectúa en un decantador dinámico que permite recuperar el volumen de agua madre necesaria para el lavado del NaCl, pasando el porcentaje de cal del decantado de bibásico de 8 a 12 % en Ca(OH)₂.

20

La Tabla 2 da los análisis correspondientes.



T A B L A 2

1ª) Aguas madres		1	2	3				
5	Ca(ClO) ₂	9,70	3,77	5,64				
	Ca(OH) ₂	0,029	0,07	0,08				
	Ca(ClO ₃) ₂	0,70	0,72	0,67				
	CaCl ₂	0,49	0,53	0,49				
	NaCl	19,86	21,14	22,36				
	CaCO ₃	0,017	0,018	0,038				
	Otros componentes	-	-	-				
	H ₂ O por diferencia	69,204	73,752	70,714				
	d ₁₅	1,262	1,204	1,231				
2ª) Suspensiones		4	5	6	7	8	9	
15	Ca(ClO) ₂	2,808	8,06	12,58	16,37	8,36	9,66	
	Ca(OH) ₂	24,83	5,92	12,08	0,264	0,24	0,07	
	Ca(ClO ₃) ₂	0,536	0,66	0,60	0,58	-	0,62	
	CaCl ₂	0,39	0,47	0,40	0,42	-	0,45	
	NaCl	15,75	18,88	16,51	22,92	6,51	24,91	
	CaCO ₃	0,48	0,13	0,24	0,19	0,18	0,05	
	Otros componentes	0,15	0,04	0,07	0,04	0,06		
	H ₂ O por diferencia	55,056	65,84	57,52	59,22	17,46	64,22	
	Agua madre retenida	74,489	89,30	78,04	82,539	0	91,6	
20	d ₁₅	1,350	1,282	1,376	1,37			
	3ª) Sólidos		10	11	12	13	14	
	25	Ca(ClO) ₂	52,10	43,88	9,20	1,0	73,18	
		Ca(OH) ₂	1,30	54,75	0,5	0,6	3,10	
		Ca(ClO ₃) ₂	0,35	-	0,08	0,1	1,11	
		CaCl ₂	0,25	-	0,07	0,1	1,95	
		NaCl	12,28	-	79,4	93,8	18,35	
		CaCO ₃	0,90	1,03	0,6	0,7	1,34	
		Otros componentes	0,30	0,34	0,2	0,27	0,45	
H ₂ O por diferencia		32,52	-	9,95	3,43	0,52		
Agua madre retenida		29,07	0	11,42	3,1	-		

En esta segunda sección de la memoria se detalla la invención con la incorporación de la variante de decantación para la separación del hipoclorito cálcico.

5 En la presente variante, se propone separar los sólidos, formados por cloruración de mezcla de cal y de sosa cáustica por una operación de decantación en continuo. La realización de la fabricación de hipoclorito cálcico neutro es, por lo demás idéntica a la descrita en la patente principal.

10 Esta variante se ilustra en las Figuras 3 y 4, detallando a continuación la leyenda respecto a dichas Figuras.

FIGURA 3

- 62) Cal
- 63) Aguas madre de escurrido lavado y aclarado
- 15 64) Agua madre bibásica
- 65) Agua madre de neutro recirculada
- 66) Lechada de cal con 25 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- 67) Precipitación de bibásico
- 68) Decantación
- 20 69) Cloruración en hipoclorito neutro sobre lecho de cristales preformados
- 70) Agua madre de neutro recirculada
- 71) Agua madre de neutro recirculada
- 72) Cloro
- 25 73) Decantador
- 74) Agua madre de neutro recirculada
- 75) Escurrido del hipoclorito neutro
- 76) Decantador D_2
- 77) Separación del agua madre de neutro del NaCl sólido
- 30 78) Aclarado y lavado del NaCl

- 79) Escurrido del NaCl
- 80) NaCl escurrido
- 81) Hipoclorito neutro escurrido
- 82) Hipoclorito seco
- 5 83) NaOH, 59,5 %

FIGURA 4

- 84) Cal
- 85) Lechada de cal al 25 %
- 86) Precipitación del bibásico
- 10 87) Decantación
- 88) Cloruración en hipoclorito neutro en lecho de cristales preformados
- 89) Agua madre de aclarado
- 90) Agua madre bibásica
- 15 91) Agua madre de neutro recirculada
- 92) Cloro
- 93) Escurrido del hipoclorito neutro
- 94) Decantador D₁
- 95) Suspensión de NaCl
- 20 96) Escurrido de NaCl
- 97) NaCl escurrido
- 98) Hipoclorito neutro escurrido
- 99) Hipoclorito seco
- 25 100) NaOH, 59,5 %.

Para efectuar la separación de los cristales de hipoclorito cálcico de los cristales de cloruro sódico, se proponen dos opciones: La primera opción, ilustrada por la figura 3, consiste en hacer pasar la suspensión de cristales que hay que separar en una instalación de decantación de dos etapas. La segunda opción, representada en la figura 4, se

realiza utilizando solo un único decantador.

La operación de decantación propiamente dicha consiste en introducir la suspensión que sale del clorurador en un decantador D_1 de pequeño volumen, dotado de un dispositivo de agitación lenta que favorece la floculación del cloruro sódico. El rebose de D_1 , rico en hipoclorito cálcico neutro, se escurre en F. Lo que se obtiene por debajo de D_1 , rico en NaCl y conteniendo un poco de hipoclorito cálcico, puede ser bien diluido por adición de agua madre de neutro recirculada para sufrir una segunda decantación en D_2 (Figura 3), o bien mezclarse con agua madre de bibásico pobre en hipoclorito, con fuerte agitación, para alimentar la escurridora E (Figura 4). En el primer caso, el rebose de D_2 rico en hipoclorito cálcico se recupera en F, sufriendo el material situado en la parte inferior de D_2 , rico en cloruro sódico, después de escurrido, las operaciones de lavado y aclarado, indicadas en la patente principal.

En el segundo caso, el agua madre de aclarado procedente de E se hace recircular aguas arriba del procedimiento; el cloruro sódico escurrido no contiene más que un 1 a un 2 % de hipoclorito cálcico.

Las ventajas aportadas por la utilización de la técnica de decantación con relación a la flotación son de orden técnico y económico. El equipo es simple, menos voluminoso, necesita inversiones reducidas, evita la recirculación eventual de compuestos orgánicos en las aguas madres. Por otra parte, el procedimiento preconizado en la Figura 4 permite su primir una operación de escurrido del cloruro sódico antes de tratamiento con el agua madre de bibásico.

Los ejemplos siguientes facilitarán la comprensión

del procedimiento de la invención, poniendo de relieve las diferencias entre la técnica de decantación y la flotación.

Los ejemplos que se dan no son en absoluto limitativos y corresponden a una fabricación de 10 Tm/día de hipoclorito cálcico neutro de alto contenido de cloro activo.

5

EJEMPLO 3 (véase la figura 3).

4,5 Tm de cal a 97,1 % Ca(OH)_2 se deslian en 12,5 Tm de agua madre de bibásico conteniendo 3,75 % Ca(ClO)_2 , un 22,11 % de NaCl y un 72,78 % de H_2O para formar 17 Tm de lechada de cal al 25,47 % de Ca(OH)_2 (A₁). La lechada de cal formada se hace reaccionar con 26,7 Tm de agua madre procedente de E 2 y E 3, conteniendo un 5,61 % de Ca(ClO)_2 , 23,25 % NaCl y 46,7 Tm de agua madre de neutro procedente de F, que contiene un 9,70 % de Ca(ClO)_2 y un 19,86 % de NaCl. Se obtiene en A 2, 90,4 Tm de suspensión de hipoclorito bibásico al 7,19 % de Ca(ClO)_2 , 4,82 % de Ca(OH)_2 y 20,20 % de NaCl.

10

15

El espesamiento de la suspensión en A 3 conduce, por una parte a 37,5 Tm de agua madre de bibásico, recirculada en A 1 (12,5 Tm) y en E 2 (25 Tm), y de otra parte, a 52,9 Tm de suspensión espesada de bibásico con 8,2 % de Ca(OH)_2 , 9,62 % de Ca(ClO)_2 y un 18,84 % de NaCl. Esta suspensión alimenta el clorurador B. Se añade simultáneamente 7,3 Tm de sosa cáustica al 59,5 % de NaOH, 7,7 Tm de cloro, 19,1 toneladas de agua madre de neutro procedente de E 1; se obtienen también 93 Tm de suspensión a un 16,37 % de Ca(ClO)_2 , 22,90 % de NaCl y 59,23 % de N_2O .

20

25

El clorurador contiene al principio 93 Tm de suspensión de cristales de hipoclorito cálcico y de cloruro sódico que sirven de lecho de siembra. La solución clorada alimenta en continuo el decantador D 1 cilíndrico. Este decantador lle

30

va un sistema de agitación lenta. El material que sale por la parte inferior de D 1, es decir, 13,3 Tm de 10,18 % de Ca(OH)_2 y 53,02 % de NaCl se recupera con 28,8 Tm de agua madre de neutro para ser introducido en el decantador secundario D 2. El rebosamiento de D 1 y D 2 reunidos, es decir, 109,3 Tm de suspensión con 15,40 % de Ca(ClO)_2 y 18,84 % de NaCl se escurren en F. Se obtienen 94,6 Tm de agua madre de neutro y 14,7 Tm de hipoclorito de calcio neutro escurrido con un 52,10 % de Ca(ClO)_2 y 12,18 % de NaCl. El agua madre de neutro recuperada se recircula en D 2 (28,8 Tm), B (19,1 Tm) y A 2 (46,7 Tm). El material que se retira por la parte inferior de D 2, es decir 12,5 Tm conteniendo 9,44 % de Ca(ClO)_2 y 51,11 % de NaCl alimenta la escurridora E 1. Se obtienen 6,5 Tm de NaCl escurrido a 9,20 % de Ca(ClO)_2 y 79,40 % de NaCl y 6 Tm de agua madre de neutro recirculada en el clorurador B.

La suspensión de cloruro sódico sufre entonces un lavado y aclarado con 25 Tm de agua madre de bibásico procedente de A 3. El hipoclorito cálcico contenido en el cloruro sódico se solubiliza con el agua madre para dar origen a 26,7 Tm de agua madre de aclarado conteniendo 5,61 % de Ca(ClO)_2 y 23,25 % de NaCl recirculado en A 2. Después de escurrido en E 3, se recupera 4,8 Tm de NaCl conteniendo un 1 % de Ca(ClO)_2 , 93,80 % de NaCl y 3,43 % de H_2O .

El hipoclorito cálcico neutro escurrido sufre las operaciones de granulación, secado y estabilización habituales. Se obtienen 10 Tm de hipoclorito cálcico con un 73,18% de Ca(ClO)_2 y 18,35 % de NaCl.

EJEMPLO 4

El presente objeto tiene como finalidad la de mos-

trar que el procedimiento de separación por decantación de los cristales de hipoclorito cálcico del cloruro sódico puede realizarse con un solo decantador que no necesita el escurrido previo de la suspensión rica en NaCl antes de su tratamiento con el agua madre de bibásico pobre en hipoclorito. Para ello nos remitimos al esquema de la figura 2.

4,5 Tm de cal con un 97,10 % de Ca(OH)_2 se diluyen en 12,5 Tm de agua madre de bibásico con un 3,75 % de Ca(ClO)_2 y un 22,11 % de NaCl. Se obtienen 17 Tm de lechada de cal con un 25,47 % de Ca(OH)_2 (A 1). 52,9 toneladas de agua madre de aclarado procedentes de E con un 5,61 % de Ca(ClO)_2 y 23,25 % de NaCl, así como un 36,5 % de agua madre de neutro procedente de F con un 9,70 % de Ca(ClO)_2 y un 19,86 % de NaCl, se hacen reaccionar con la lechada de cal en A 2. Se forman 106,4 Tm de suspensión de hipoclorito bibásico con un 6,56 % de Ca(ClO)_2 y un 20,98 % de NaCl.

La suspensión formada se concentra en A 3 por decantación. Se separan 49,5 Tm de suspensión de bibásico espesada con un 9,80 % de Ca(ClO)_2 , un 8,80 % de Ca(OH)_2 y un 19,67 % de NaCl de una parte, y 56,9 Tm de agua madre de bibásico recirculada en A 1 (12,5 Tm) y en C (44,4 Tm) por otra parte.

Al clorurador B se añade la suspensión de bibásico procedentes de A 3, 7,3 Tm de sosa cáustica a 59,5 % de NaOH, 7,7 Tm de cloro y 28,5 Tm de agua madre de neutro procedente de F para formar sobre un lecho de cristales preformados de hipoclorito cálcico y de cloruro sódico, 93 Tm de suspensión con un 16,47 % de Ca(ClO)_2 , 23,35 % de NaCl y 58,62 % de H_2O .

La suspensión procedente de B alimenta el decantador D 1 del mismo tipo que el del ejemplo 1. El rebosamiento de D 1, es decir, 79,7 Tm de 17,52 % Ca(ClO)_2 y un 18,46 % de

NaCl, sufre un escurrido en F.

5 Se obtienen 14,7 Tm de hipoclorito neutro escurrido con un 52,10 % de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ y 12,28 % de NaCl y 65 Tm de agua madre de neutro recirculada en B (26,5 Tm) y en A 2 (36,5 Tm). El material que se extrae por la parte inferior de D 1, es decir, 13,3 Tm con un 10,15 % $(\text{CaClO})_2$ y un 52,68 % de NaCl, se recupera bajo fuerte agitación en C, con 44,4 Tm de agua madre de bibásico procedente de A 3. El hipoclorito cálcico retenido por el cloruro sódico se disuelve en el
10 agua madre de bibásico. 4,8 Tm de NaCl conteniendo un 1,02% de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ son recuperadas después de escurrido en E. Se recircula en A 2 52,9 Tm de agua madre de aclarado procedentes de E.

15 El hipoclorito cálcico neutro escurrido se granula, se seca y estabiliza por los métodos habituales.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
20

REIVINDICACIONES

1º.- Procedimiento de fabricación de hipoclorito de calcio neutro de elevado título sin residuo contaminante, por cloruración simultánea de cal y de sosa cáustica, con separación de los cristales de cloruro sódico y de hipoclorito cálcico neutro y recirculación de las aguas madres, caracterizado porque comprende las operaciones fundamentales siguientes: a) formar el hipoclorito cálcico bibásico por adición de cal a las aguas madres recirculadas; b) clorar simultáneamente la sosa cáustica y el hipoclorito cálcico bibásico, sepa-
25
30


5 rados de sus aguas madres, y en presencia de cristales de cloruro sódico y de hipoclorito cálcico neutro preformados; c) separar opcionalmente por flotación o decantación el hipoclorito cálcico neutro del cloruro sódico; d) lavar y aclarar el cloruro sódico con el agua madre de bibásicos y e) escurrir la suspensión de cloruro sódico por una parte; e hipoclorito cálcico neutro por otra, con recirculación de las aguas madres en la cloruración y en la preparación del bibásico.

10 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hipoclorito cálcico bibásico se obtiene añadiendo la lechada de cal a aguas madres procedentes de la cloruración de los álcalis y del lavado y escurrido del cloruro sódico, siendo fabricada esta lechada de cal por adición de cal sólida a aguas madres de bibásico.

15 3º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hipoclorito cálcico bibásico se obtiene añadiendo a la lechada de cal aguas madres procedentes únicamente de la cloruración de los álcalis.

20 4º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la precipitación del hipoclorito cálcico bibásico se efectúa en presencia de cristales de bibásico preformados procedentes de operaciones precedentes.

25 5º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la separación del hipoclorito cálcico del cloruro sódico sólidos por flotación se realiza por admisión de la suspensión en al menos una célula de flotación donde se dispersa un gas que provoca la formación de una espuma que arrastra a la parte superior los cristales de hipoclorito cálcico.



cico que se separan facilmente de los cristales de cloruro sódico en las condiciones siguientes: a) se introduce un gas dispersado en la célula de flotación; y b) se introduce un gas en la suspensión que contiene un agente de flotación compatible con el hipoclorito cálcico.

5

6º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el cloruro sódico que contiene un poco de hipoclorito cálcico se separa del agua madre de neutro, por decantación, y después se trata con agua madre de bibásico antes de ser escurrido.

10

7º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la variante de separación por decantación se utiliza un decantador principal y un decantador secundario permitiendo la recuperación de NaCl por el agua madre de neutro procedente del escurrido de la suspensión, rica en hipoclorito cálcico.

15

8º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la variante de separación por decantación solo se utiliza un decantador principal y se efectúa un solo escurrido de la suspensión rica en NaCl.

20

9º.- Procedimiento de fabricación de hipoclorito de calcio neutro de elevado título sin residuo contaminante, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

25

Esta Memoria consta de 27 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

10 FEB. 1977

POTASSE ET PRODUITS CHIMIQUES

A. S. L. ACEVEDO Y CAÑADA
Por el fundador L. García Fernández

FIG. 1

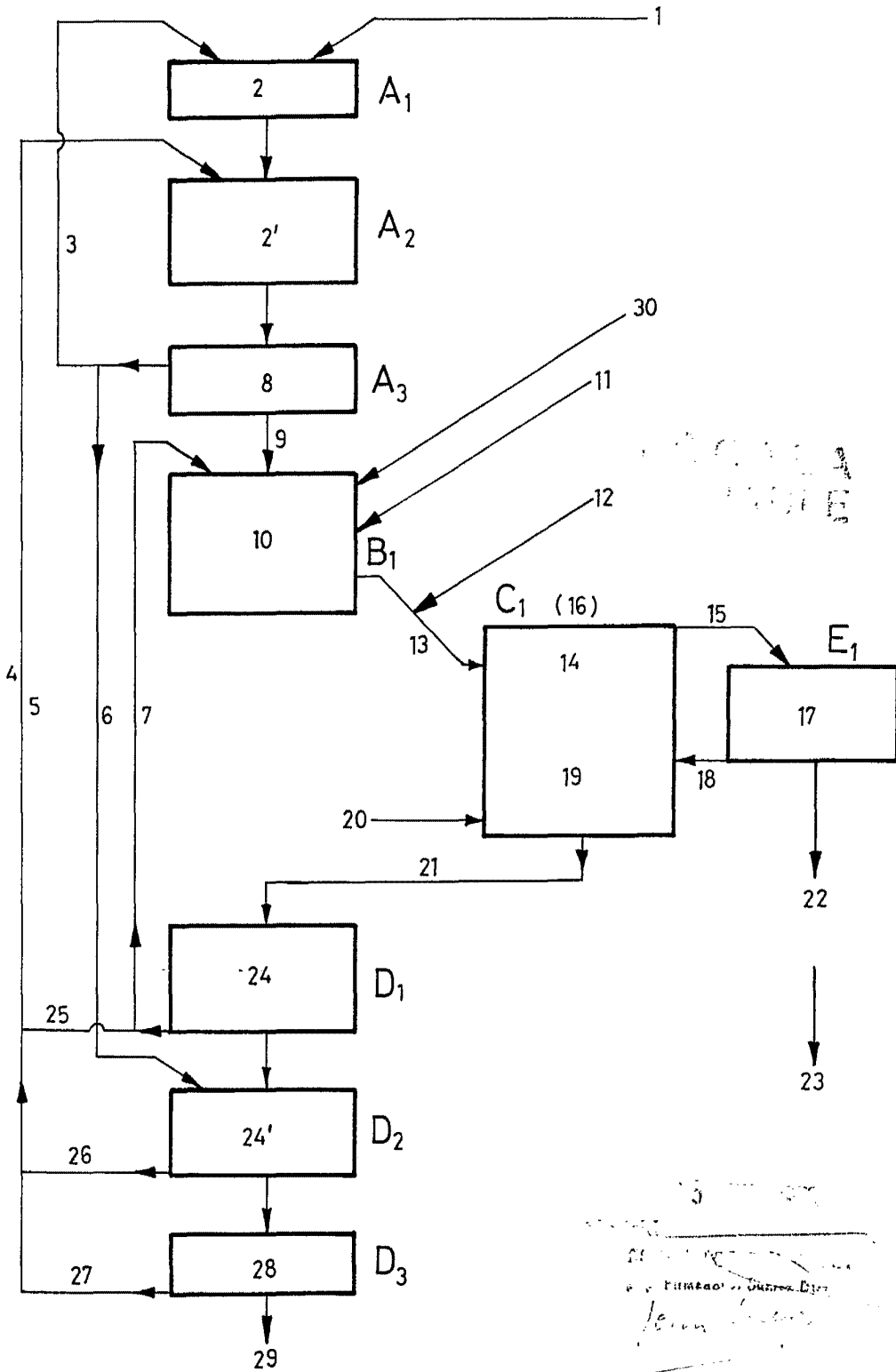


FIG. 2

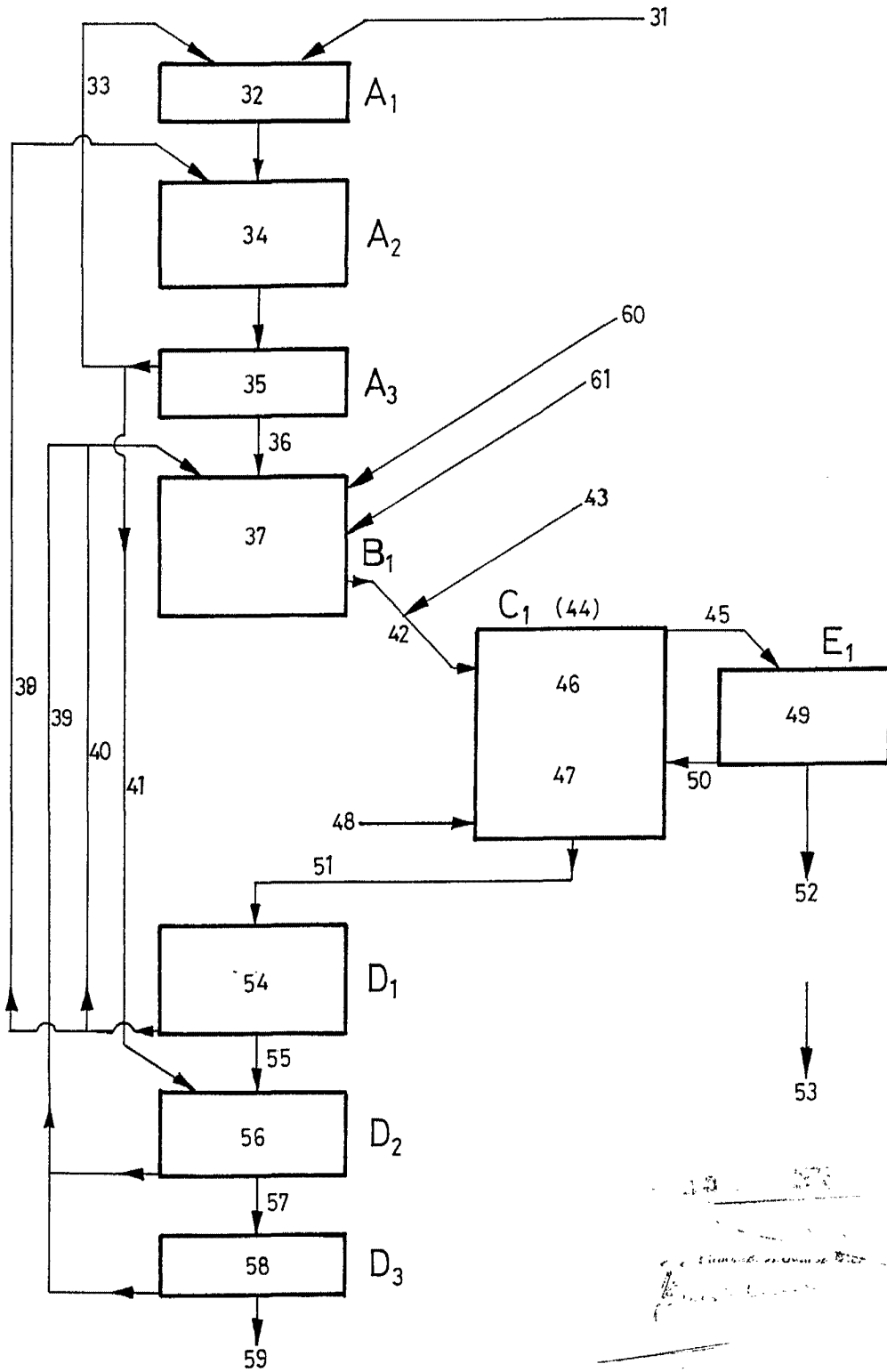


FIG. 3

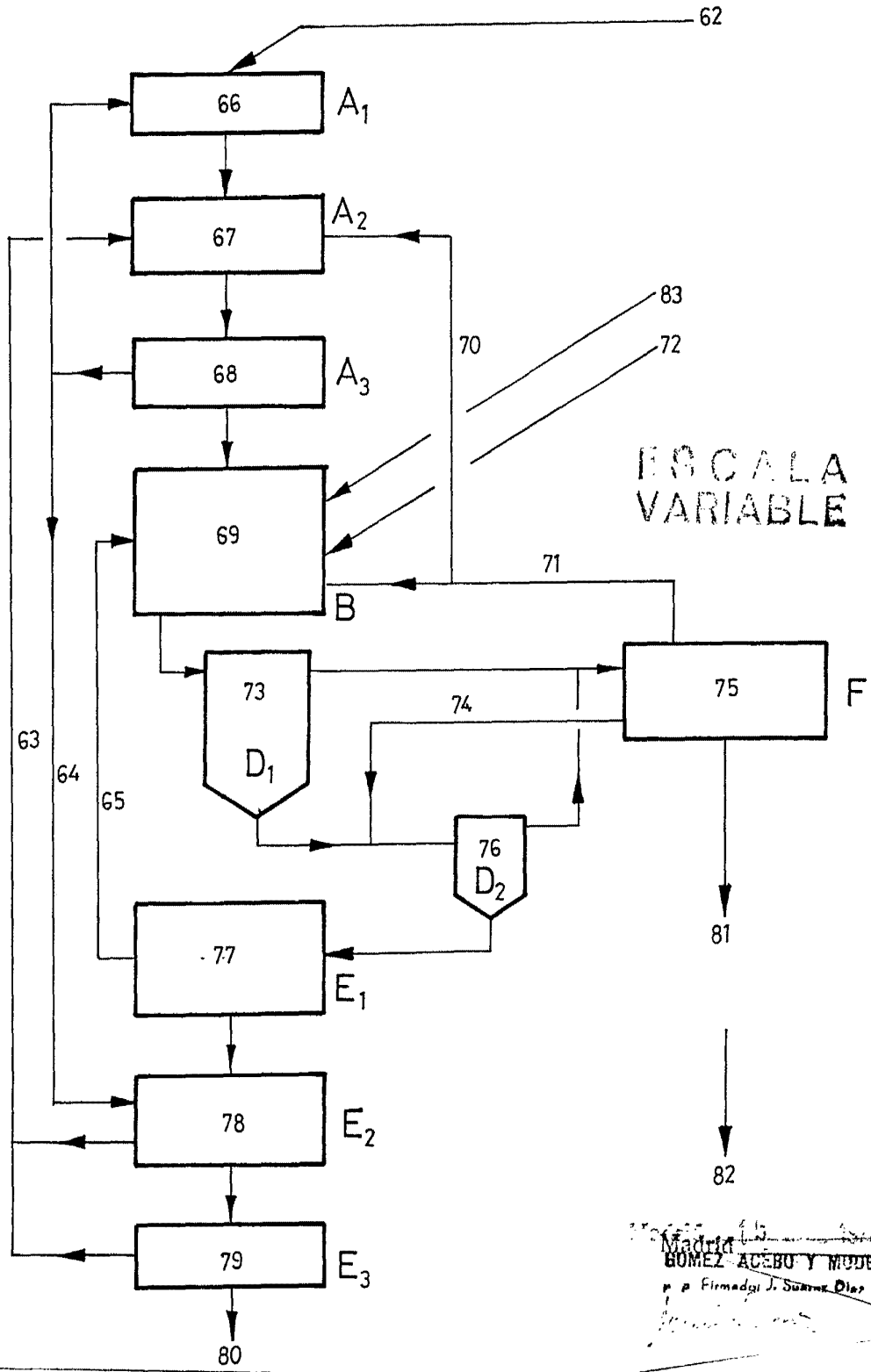


FIG. 4

