

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	449125	10	A1
21		22	FECHA DE PRESENTACION	23-6-1976		

P.- 63.233

PATENTE DE INVENCION

CASE: USSN
590.230

80	PRIORIDADES:	82	FECHA	83	PAIS
81	NUMERO				
	590.230 (Parcial)		25-6-75		E.U.A.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			CO1F		

54	TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA RECUPERAR CAL DE UNA SOLUCION ACUOSA DE HIPOCLORITO DE CALCIO"	

71	SOLICITANTE (ES)
OLIN CORPORATION	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
275 Winchester Avenue, New Haven, Connecticut 06504, Estados Unidos de América	

72	INVENTOR (ES)
Walter John Sakowski	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ	

P.- 63.233

Este invento se refiere a la recuperación de cal desde soluciones de hipoclorito de calcio.

Se conocen una variedad de procedimientos y modificaciones en la técnica para la fabricación de hipoclorito de calcio.

5

En la patente de EE.UU. n.º 1.713.669, expedida a Robert B. Macmullin y otros el 21 de Mayo de 1.929, se describe un procedimiento en el cual se clora una suspensión acuosa de cal, se separan las impurezas sólidas y se añaden sosa caústica y cloro para producir hipoclorito de calcio y cloruro alcalino. La concentración de la mezcla de hipoclorito de calcio y cloruro alcalino se mantiene diluida de modo que el cloruro alcalino permanezca en solución mientras es precipitado el hipoclorito de calcio dihidratado. Después de la separación del hipoclorito de calcio dihidratado sólido, el filtrado puede tratarse con cal para formar hipoclorito de calcio básico o emplearse como lejía blanqueadora.

10

15

20

La patente de EE.UU. n.º 1.718.284, expedida a Anthony George y otros el 25 de Junio de 1.929, describe un procedimiento en el que se añaden cal y sosa caústica a una solución eutéctica de cloruro de sosa e hipoclorito de calcio, se clora la mezcla y el cloruro de sodio es precipitado rápidamente y se separa de una solución inestable de hipoclorito de calcio. A continuación es precipitado el hipoclorito de calcio dihidratado. En una realización alternativa, se cloran el hipoclorito de sodio y la cal en una solución eutéctica de cloruro de sodio e hipoclorito de calcio precipitándose cloruro de sodio y hipoclorito de calcio dihidratado y separándose sucesivamente como se ha

25

30

descrito antes.

La patente de EE.UU. nº 1.718.285, expedida a Anthony George el 25 de Junio de 1929, describe un procedimiento para clorar una suspensión acuosa de cal en presencia de una solución de hipoclorito de sodio formando una suspensión de hipoclorito de calcio dihidratado. La suspensión se evapora hasta sequedad para recuperar el hipoclorito de calcio o se precipita alternativamente el hipoclorito de calcio desde una solución de NaCl diluida y luego se separa y seca.

Un procedimiento para fabricar hipoclorito de calcio dihidratado está descrito en la patente de EE.UU. nº 3.572.989, expedida a Seiji Tatara y otros el 30 de Marzo de 1.971, en el que se añade hidróxido de sodio concentrado a una solución acuosa saturada con hipoclorito de calcio y cloruro de sodio y en una primera etapa, la mezcla se clora y se separan los cristales de cloruro de sodio. En una segunda etapa, se añaden cal apagada y agua a la mezcla de reacción y se clora la mezcla. Se separan cristales de hipoclorito de calcio dihidratado resultantes y las aguas madres se recirculan a la primera etapa.

En todo el procedimiento anterior la separación de hipoclorito de calcio del cloruro de sodio tiene lugar por

a) precipitación del cloruro de sodio desde una solución metaestable de hipoclorito de calcio en el que la separación debe llevarse a cabo rápidamente para que sea eficaz, o

b) precipitación de hipoclorito de calcio dihidratado del cloruro de sodio en soluciones que deben estar muy diluidas para mantener el cloruro de sodio en solución.

Tanto en a) como en b) anteriores, hay una pérdida de producto por coprecipitación o precipitación incompleta y en b) es necesario tratar o desechar grandes volúmenes de una solución de cloruro de sodio diluida que contenga cantidades valiosas de hipoclorito de calcio.

El procedimiento descrito en la patente de EE.UU. 3.895.099 es otro procedimiento para preparar hipoclorito de calcio en el que el filtrado, después de la separación de los cristales de hipoclorito de calcio dihidratado se hace reaccionar con un hidróxido de metal alcalino para formar una suspensión de cal, se separa la cal y se recircula al reactor de hipoclorito de calcio. Aunque esta técnica permite la recuperación de cantidades valiosas de calcio que se pierden normalmente en los procedimientos de hipoclorito de calcio definidos anteriormente, uno de los problemas que se presentan es la dificultad para separar las partículas de cal de la suspensión de cal resultante.

Es necesario en la técnica en el momento actual mejorar la recuperación de cantidades valiosas de calcio en los procedimientos de hipoclorito de calcio y mejorar la velocidad de separación de la cal de la suspensión de cal formada en un esfuerzo para recuperar las cantidades valiosas de calcio.

Es un objeto principal de este invento proporcionar un procedimiento mejorado para separar cal de la suspensión de cal.

Otro objeto de este invento es proporcionar un procedimiento mejorado para preparar hipoclorito de calcio a partir de cal, hidróxido de metal alcalino y cloro.

Otro objeto adicional de este invento es proporcionar un procedimiento mejorado para preparar hipoclorito de calcio en el que la proporción de las impurezas en las corrientes residuales se reduce sustancialmente.

5 Estos y otros objetos del invento se consiguen en un procedimiento para precipitar cal en una reacción de un hidróxido de metal alcalino con una solución acuosa de hipoclorito de calcio para formar una suspensión de cal, y separar la cal de la suspensión resultante, utilizando
10 una mejora que comprende mantener un pH en el intervalo de aproximadamente 11 a aproximadamente 13,5 durante dicha reacción, con lo que se forman cristales de hipoclorito de calcio semibásico en dicha suspensión de cal y ayudan a la separación de la cal de la suspensión. Además, el
15 lavado de las partículas de cal para separar las impurezas se efectúa fácilmente debido al contacto mejorado entre las aguas de lavado y las partículas de cal y la facilidad de separación de las aguas de lavado de las partículas de cal que se efectúa por la presencia de cristales de hipoclorito de calcio semibásico en las partículas de cal.
20

Más en detalle, puede tratarse cualquier solución acuosa que contenga hipoclorito de calcio de acuerdo con el procedimiento de este invento. Los filtrados tratados en los procedimientos de hipoclorito de calcio después de la
25 separación del producto de hipoclorito de calcio, son particularmente útiles como material de partida en el procedimiento de este invento. Generalmente, estos filtrados son soluciones acuosas que contienen cantidades valiosas de hipoclorito de calcio soluble, así como subproductos de reacción tales como cloruro de sodio e hipoclorito de sodio
30

o cloruro cálcico. Un filtrado típico obtenido en los procedimientos de hipoclorito de calcio comerciales tendrá los análisis siguientes:

	<u>Componentes</u>	<u>% en peso</u>	
		<u>Intervalo amplio</u>	<u>Intervalo estrecho</u>
5	Hipoclorito de calcio	5-12	9,5-10,5
	Hipoclorito de sodio	0-3,0	0-0,5
	Cloruro de sodio	16-20	17-18
	Cloruro de calcio	0-2	0-0,5
10	Agua	68-75	69-73

Aunque el análisis anterior es un análisis típico de una solución de hipoclorito de calcio de partida, se reconocerá por los expertos en la técnica que la composición del filtrado de hipoclorito de calcio dependerá del tipo de procedimiento empleado en la preparación del hipoclorito de calcio. Por ejemplo, en algunos procedimientos comerciales, se separa cloruro de sodio en forma de sólido antes de que se separe el hipoclorito de calcio, y el filtrado resultante contendrá sustancialmente menos cloruro de sodio. En otros procedimientos, no se emplean componentes de sodio y la impureza principal es el cloruro de calcio en lugar del cloruro de sodio. En los sistemas de calcio, un filtrado típico puede tener el análisis siguiente:

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>	
		<u>Intervalo amplio</u>	<u>Intervalo estrecho</u>
25	Hipoclorito de calcio	1-10	1-8
	Cloruro de calcio.	15-40	18-35
	Hidróxido de calcio	0,1-1,0	0,4-0,6
	Agua	50-85	60-80

30 Los beneficios del procedimiento mejorado de esta

solicitud se pueden también aplicar a dichos filtrados.

Cualquier compuesto alcalino capaz de precipitar cantidades valiosas de calcio en forma de cal de las soluciones acuosas de hipoclorito de calcio puede emplearse en este procedimiento. Ejemplos típicos de compuestos alcalinos son los hidróxidos de metal alcalino tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio y sus mezclas. Sin embargo, otros hidróxidos alcalinos incluyen hidróxido de bario, hidróxido de cesio, hidróxido de rubidio e hidróxido de estroncio.

Se añade suficiente hidróxido alcalino a la solución acuosa de hipoclorito de calcio para ajustar el pH a un intervalo desde aproximadamente 11 a aproximadamente 13,5, y preferiblemente desde aproximadamente 12 a aproximadamente 12,5. Cuando se añade suficiente hidróxido alcalino para ajustar el pH de la solución de hipoclorito de calcio en los intervalos anteriores, se precipita una gran porción de cantidades valiosas de calcio soluble en forma de cal. Esto puede llevarse a cabo por tandas o de modo continuo, prefiriéndose esta última técnica. Además, una parte de las cantidades valiosas de la cal y de hipoclorito de calcio se coprecipita como cristales de hipoclorito de calcio semibásico que tiene la fórmula empírica:



Estos cristales semibásicos son sustancialmente mayores que las partículas de cal y varían desde aproximadamente 2 a aproximadamente 30 micras de diámetro. En contraste, las partículas de cal tienen un tamaño menor de aproximadamente 2 y generalmente, menor de aproximadamente 1 micra de diámetro. La estructura cristalina y el tamaño de partículas

de los cristales de hipoclorito de calcio semibásicos ayudan a la separación de las partículas de cal de la suspensión resultante. Las velocidades de filtración han aumentado en un factor de aproximadamente 10 a 20 cuando se compara con la velocidad de filtración de suspensiones de cal que no contienen los cristales de hipoclorito de calcio semibásicos de acuerdo con el procedimiento de este invento. Cuando se añade hidróxido alcalino a la solución de hipoclorito de calcio acuosa en una proporción suficiente para ajustar el pH por encima de aproximadamente 14, que es aproximadamente 4 a aproximadamente 5% de álcali en exceso, el hidróxido alcalino en exceso descompone los cristales semibásicos y la velocidad de filtración de la suspensión de cal disminuye drásticamente. Si la proporción de compuesto alcalino añadido a la solución de hipoclorito de calcio no es bastante para formar un pH por encima de aproximadamente 11,0 existe una disminución de la precipitación de las cantidades valiosas de calcio en forma de cal y un contenido sustancial de calcio permanece en el filtrado, dando como resultado que entren en el sistema de hipoclorito de sodio cantidades valiosas y sustanciales de calcio.

En una realización del invento, el hidróxido alcalino, generalmente como un 50% en peso de la solución acuosa de hidróxido de sodio, se añade a un depósito de dilución en el que una corriente de recirculación del filtrado en pasta precipitado se emplea para diluir el hidróxido de sodio a aproximadamente 10 a 20% de NaOH. Este hidróxido de sodio diluido rebosa a un reactor en el que reacciona con el filtrado en pasta de entrada que contiene hipoclorito de calcio.

Con más corrientes de NaOH concentrado, la reacción es difícil de controlar y la capacidad de filtración varía ampliamente. Si se empleara agua para diluir la sosa caústica hasta el 10 al 20% de NaOH, se debería añadir demasiada agua al procedimiento que requiere más evaporación en el evaporador del aparato de clorar. Por ejemplo, el 50% del hidróxido de sodio tiene solamente 1 kilogramo de agua por kilogramo de NaOH en comparación con 9 kilogramos de agua por kilogramo de NaOH a sosa caústica al 10%.

La reacción entre el compuesto alcalino y la solución de hipoclorito de calcio se lleva a cabo a una temperatura entre aproximadamente 10° a aproximadamente 50° y preferiblemente desde aproximadamente 27 a 32°C. La reacción se lleva a cabo generalmente en un reactor continuo a una presión atmosférica, pero puede emplearse, si se desea, una presión ligeramente elevada o reducida.

El tiempo de permanencia en la zona de reacción o una zona de almacenamiento adecuada antes de la recuperación o de la separación de la mezcla de la cal y el hipoclorito de calcio semibásico de la masa de reacción varía generalmente desde aproximadamente 20 a aproximadamente 180 minutos y preferiblemente desde aproximadamente 25 a aproximadamente 45 minutos. Los períodos de almacenamiento prolongados de la masa de reacción, particularmente a concentraciones de sosa caústica elevadas, afectarán de modo adverso a la velocidad de filtración.

Después que se completa la reacción se emplea una técnica de separación adecuada, tal como filtración, centrifugación y similares para el producto de cal y los cristales

de hipoclorito de calcio semibásicos coprecipitados de la suspensión resultante. Cuando se emplean filtros a vacío, se obtienen generalmente velocidades de filtración de aproximadamente 844 a aproximadamente 1678 litros por hora por m² de superficie filtrante. El lavado de la torta del filtro para separar el líquido adherido que contiene impurezas se efectúa fácilmente debido a la velocidad de filtración mejorada impartida por las partículas de hipoclorito de calcio semibásico.

La torta de filtración lavada está constituida generalmente por los componentes siguientes.

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>	
	<u>Intervalo amplio</u>	<u>Intervalo estrecho</u>
Hipoclorito de calcio	0,5-8	1-3
Hidróxido de calcio (Alcali total)	25-40	30-34
Hipoclorito de sodio	0,1-2,5	0,4-0,8
Cloruro de sodio	0,2-2,0	0,5-1,0
Agua	50-75	60-70
Hipoclorito de calcio-semibásico	0,5-10,0	1-4
Cal libre	25-35	28-34

Puede verse del análisis anterior que, la relación en peso de la cal a hipoclorito de calcio semibásico cristalino en la torta de filtro varía generalmente desde aproximadamente 2,5:1 a aproximadamente 50:1 y preferiblemente desde aproximadamente 7:1 a aproximadamente 30:1.

El líquido recuperado después de la separación de la cal de la suspensión contiene generalmente los componentes siguientes en las proporciones siguientes.

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>	
	<u>Intervalo amplio</u>	<u>Intervalo estrecho</u>

	Hipoclorito de calcio	0-2,0	0-0,1
	Hidróxido de calcio	0,01-1,0	0,02-0,05
	Hipoclorito de sodio	8,50-12,0	9,5-10,0
	Cloruro de sodio	15,0-18	16,5-17,0
5	Agua	70-77	72-75
	NaOH	0-1,0	0,1-0,4
	pH	11-13,5	12,1-12,5

La torta de cal húmeda, particularmente si se produjo en un procedimiento de hipoclorito de calcio continuo, puede recircularse a la zona de mezcla y luego al aparato de clorar la suspensión. Debido al lavado, no hay sustancialmente recirculación de cloruro de sodio y otras impurezas en la cal, con lo cual se reduce el tamaño de las corrientes de recirculación y se mejora el rendimiento del hipoclorito de calcio basado en la cal inicial alimentada a la reacción. El líquido recuperado después de la separación de la cal puede tratarse posteriormente para recuperar las cantidades valiosas de sal por evaporación, adición de sosa cáustica y cloración. También puede emplearse en la preparación de una solución blanqueadora.

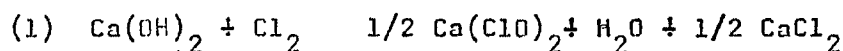
Como se ha indicado antes, la técnica para recuperar cal a partir de soluciones acuosas de hipoclorito de calcio de acuerdo con este invento puede aplicarse a los procedimientos virtualmente conocidos para preparar hipoclorito de calcio, en el que se pierden cantidades valiosas de calcio después de la separación de los cristales de hipoclorito de calcio dihidratado. El nuevo procedimiento de este invento es particularmente adecuado para empleo en el procedimiento para preparar hipoclorito de calcio descrito en la de patente de EE.UU. nº 3.895.099.

La figura 1 es un diagrama de flujo de una realización preferida del presente invento, que muestra la separación del hipoclorito de calcio y la precipitación de la cal a partir de la lejía en pasta.

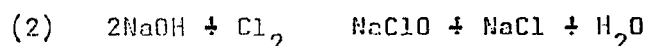
5 Con más detalle, en el procedimiento de la Figura 1, la cal (tanto cal de nueva aportación como cal recirculada del tipo descrito más completamente después), el agua y el hipoclorito de sodio se mezclan en la zona de mezcla 1 para formar una suspensión de la zona de mezcla. La zona de
10 mezcla 1 es un depósito de mezcla u otro recipiente adecuado con medios de agitación para mezclar los diversos componentes alimentados a ella. Puede haber varios grados de reacción entre los diversos componentes alimentados a la zona de mezcla 1, pero una función importante de la zona
15 de mezcla 1 es mezclar los componentes y por lo tanto se denomina una "zona de mezcla", aunque incluso pueda ocurrir alguna "reacción" en algunas realizaciones del invento.

La suspensión de la zona de mezcla resultante se transporta a un aparato de clorar la suspensión 2 y se hace
20 reaccionar con cloro. El aparato de clorar la suspensión 2 es cualquier aparato de cloración adecuado provisto de medios de agitación para un contacto máximo entre el cloro y la suspensión. Se prefiere emplear como aparato de clorar la suspensión 2 un aparato de clorar-evaporador que utiliza
25 la técnica de cloración descrita en la patente de EE.UU. nº 3.241.912, expedida a Bernard H. Nicolaisen el 22 de Marzo de 1.966. La temperatura en el aparato de clorar la suspensión 2 mantiene en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 50 y preferiblemente desde aproximadamen-
30 te 20 a aproximadamente 32°C.

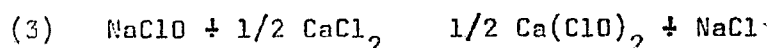
Durante la cloración de la suspensión en el aparato de clorar la suspensión 2, la cal reacciona con cloro para formar hipoclorito de calcio de acuerdo con la ecuación (1);



5 Puede estar presente algo de hidróxido de sodio en la suspensión de la zona de mezcla como resultado de la alimentación de hidróxido de sodio (no mostrada) a la zona de mezcla 1, o puede estar presente en la cal de recirculación alimentada a una zona de mezcla 1. El hidróxido de
10 sodio presente en el aparato de clorar la suspensión 2 se hace reaccionar con cloro para formar hipoclorito de sodio de acuerdo con la ecuación (2):



15 El hipoclorito de sodio presente en el aparato de clorar la suspensión 2 reacciona con el cloruro de calcio para formar cloruro de sodio e hipoclorito de calcio adicional de acuerdo con la ecuación 3:



20 Los productos principales del aparato de clorar la suspensión 2 son hipoclorito de calcio, cloruro de sodio y agua. En la puesta en marcha del procedimiento, se prefiere pero no es necesario llenar el aparato de clorar la suspensión 2 con una suspensión o "pasta" de sólidos de hipoclorito de calcio puestos en suspensión en una solución acuosa
25 de cloruro de sodio e hipoclorito de calcio, con una concentración de álcali en exceso en la suspensión, que es menor de aproximadamente 1,0 y preferiblemente menor de aproximadamente 0,50, en peso. El caudal de la alimentación
30 de la suspensión de la zona de mezcla y el cloro al aparato de clorar la suspensión 2 y la velocidad de evaporación del

agua, se ajustan para mantener la concentración del álcali sin reaccionar durante la reacción por debajo de aproximadamente 1,0%. La cloración continua de la suspensión de esta forma origina la formación de cristales más gruesos de hipoclorito de calcio dihidratado que son mucho más fáciles de separar de la lejía en pasta en el separador de torta 3, que lo son los cristales de hipoclorito de calcio dihidratado preparado en un procedimiento de triple sal convencional o en un procedimiento de tipo por tandas.

Una parte de la "pasta" resultante comprendía hipoclorito de calcio dihidratado sólido y una lejía de "pasta", que es predominantemente una solución acuosa de cloruro de sodio e hipoclorito de calcio separada continuamente del aparato de clorar la suspensión 2 y transportada al separador de torta 3.

El separador de torta 3 es un filtro, centrífuga u otro aparato de separación sólido-líquido adecuado capaz de separar una torta húmeda de cristales de hipoclorito de calcio dihidratado de la solución acuosa de cloruro de sodio e hipoclorito de calcio.

La torta húmeda del separador de torta 3 contiene generalmente desde aproximadamente 40 a aproximadamente 60% en peso de hipoclorito de calcio dihidratado, desde aproximadamente 2 a aproximadamente 15% en peso de cloruro de sodio y desde aproximadamente 38 a aproximadamente 52% en peso de agua. La torta húmeda se transporta generalmente al secador 4 en el que se calienta para separar la mayor parte del agua. El secador 4 es cualquier unidad o unidades secadoras adecuadas capaces de reducir el contenido de humedad de la torta de hipoclorito de calcio al nivel deseado sin originar una

descomposición en exceso de las partículas de hipoclorito de calcio.

5
10
15
Generalmente el contenido de agua del hipoclorito de calcio se reduce en el secador 4 hasta por debajo de aproximadamente 10% en peso y preferiblemente desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 7,5% en peso. El contenido de hipoclorito de calcio del hipoclorito de calcio seco varía generalmente desde aproximadamente 65 a aproximadamente 85 y preferiblemente desde aproximadamente 70% a aproximadamente 80% en peso. El resto del hipoclorito de calcio seco es predominantemente cloruro de sodio. El producto seco se coloca luego en recipientes adecuados con o sin clasificación previa de tamaños u otro procedimiento tal como granulación antes de emplearlo en el tratamiento de aguas u otra utilidad.

20
25
La "lejía en pasta" (o "filtrado en pasta" cuando el separador de torta 3 es un filtro) es una solución acuosa de cloruro de sodio procedente del separador de torta 3 que contiene también hipoclorito de calcio soluble. Esta lejía en pasta se transporta al reactor cáustico 5, que es cualquier reactor de tipo depósito de mezcla adecuado provisto de medios de agitación, donde reacciona con una solución acuosa de un hidróxido de metal soluble, preferiblemente hidróxido de sodio, para formar una suspensión de cal.

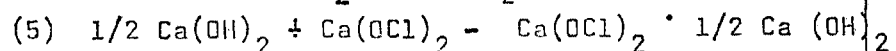
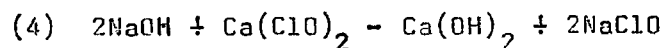
30
La solución acuosa de hidróxido de sodio se prepara mezclando hidróxido de sodio u otros compuestos alcalinos en un depósito de dilución 6 con una porción de la suspensión de cal procedente del reactor de sosa cáustica 5. La suspensión de la cal se transporta desde el reactor

de sosa cáustica 5 al depósito de dilución 6 por medio de una bomba para el reactor de cáustica 7. Se recircula suficiente suspensión de cal al depósito de dilución para formar una suspensión acuosa alcalina en la que la proporción de hidróxido de sodio u otro hidróxido de metal soluble está en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 20% en peso.

El flujo de recirculación de la suspensión de cal se mantiene preferiblemente uniforme, y como la reacción requiere más o menos álcali para mantener el pH deseado en el reactor 5, el sistema de control añade más o menos sosa cáustica al depósito de dilución dando como resultado una variación de la concentración de NaOH en el sistema de dilución. La suspensión del reactor de sosa cáustica 5 se mantiene a un pH de aproximadamente 11,0 a aproximadamente 13,5, y preferiblemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 12,5 aumentando o disminuyendo el flujo de sosa cáustica al depósito de dilución 6.

Una parte de la suspensión de cal se transporta al separador de cal 8 tal como un filtro, en el que las partículas de cal sólidas y los cristales de hipoclorito de calcio semibásico resultantes se separan de las aguas madres acuosas, en las que predomina cloruro de sodio.

La reacción entre el compuesto alcalino tal como hidróxido de sodio y el hipoclorito de calcio en la lejía en pasta transcurre de acuerdo con las ecuaciones (4) y (5)



Los cristales de cal y los cristales de hipoclorito

de calcio semibásico en la torta formada en el separador de cal 8 se lavan fácilmente con agua para separar la sal en exceso de la torta de cal y la torta lavada se recircula a la zona de mezcla 1.

5 Las aguas madres, la solución acuosa de cloruro de sodio y el hipoclorito de sodio recuperado en el separador de cal 8, pueden utilizarse como lejía blanqueadora. Estas aguas madres no contienen esencialmente cantidades
10 valiosas de hipoclorito de calcio. Por lo tanto, un gran porcentaje de cal alimentada al sistema se recupera en forma de cristales grandes de hipoclorito de calcio dihidratado en lugar de como impureza en una corriente efluente o se vende como lejía blanqueadora menos costosa. Sin embargo, las aguas madres del separador de cal 8 se recir-
15 culan preferiblemente al procedimiento como se describe más completamente en lo que sigue.

En una segunda realización del invento una solución acuosa de cloruro de sodio e hipoclorito de sodio procedente del separador de cal 8 se transporta a un evaporador-aparato de clorar (no mostrado) en el que la solución
20 acuosa se concentra por evaporación y se hace reaccionar con hidróxido de sodio y cloro para formar una suspensión de cloruro de sodio sólido en una solución acuosa de hipoclorito de sodio.

25 Esta evaporación y reacción se lleva a cabo en cualquier aparato de evaporación adecuado y el aparato de clorar-reactor está provisto de medios de agitación. La evaporación y cloración simultáneas puede llevarse a cabo en un aparato de clorar-evaporador que emplea la técnica
30 de cloración descrita en la patente de EE.UU. nº 3.241.912,

expedida a Bernard H. Nicolaisen el 22 de Marzo de 1966.

En una realización preferida del invento, las aguas madres se concentran primero por evaporación con vapor, en un evaporador (no mostrado) y las aguas madres concentradas resultantes se hacen reaccionar luego con cloro e hidróxido de sodio en el evaporador-aparato de clorar, utilizando el calor de la cloración para completar la evaporación de las aguas madres y efectuar la precipitación de sal en las aguas madres.

La evaporación antes de la reacción en el evaporador-aparato de clorar es generalmente más económica puesto que la velocidad de evaporación del agua es más rápida de las aguas madres diluidas antes de reaccionar y por tanto pueden emplearse evaporadores más pequeños y menos caros que los requeridos para las suspensiones más concentradas de sal y aguas madres.

En otra realización del invento, no se añade cloro o hidróxido de sodio al evaporador-aparato de clorar y solamente tiene lugar la evaporación en el evaporador-aparato de clorar para efectuar la precipitación de sal en las aguas madres. El grado de evaporación dependerá de la concentración inicial de las aguas madres.

Cuando se emplea cloración, la temperatura durante la cloración se mantiene generalmente en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 50 y preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 32°C.

En esta realización, se añaden suficiente cloro e hidróxido de sodio y se separa suficiente agua de las aguas madres alimentadas al evaporador-aparato de clorar para mantener en la parte de solución de la suspensión resultan

te una concentración de hipoclorito de sodio en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 40 y preferiblemente aproximadamente 25 a aproximadamente 35% en peso. Además, la concentración de cloruro de sodio soluble en la parte de solución de la suspensión del evaporador-aparato de clorar se mantiene desde aproximadamente 4 a aproximadamente 14 y preferiblemente de aproximadamente 4,8 a aproximadamente 7,7% en peso. La concentración de cloruro de sodio sólido en la suspensión del evaporador-aparato de clorar varía desde aproximadamente 15 a aproximadamente 35, y preferiblemente desde aproximadamente 18 a aproximadamente 28, en peso. La suspensión resultante se transporta a un separador de sal (no mostrado) que es un filtro, centrifugadora o aparato de separación sólido-liquido similar adecuado. En el separador de sal, se separan cristales de cloruro de sodio relativamente puros de la solución acuosa de hipoclorito de sodio. Estos cristales pueden emplearse en la preparación de salmuera que se emplea como material de alimentación para las cubas electrolíticas empleadas en la preparación de cloro e hidróxido de sodio.

La solución acuosa de hipoclorito de sodio que se separa también del separador de sal, se recircula a la zona de mezcla 1 para mezclar además con cal de nueva aportación y cal recirculada.

Esta realización del invento no solo da como resultado cal fácilmente filtrable, grandes cristales de hipoclorito de calcio semibásico y más eficacia en la utilización de cantidades valiosas de calcio, en forma de hipoclorito de calcio, como en la realización de la Figura 1,

sino que produce también cloruro de sodio relativamente puro en forma sólida, que tiene utilidad en la preparación de alimentación de salmuera para las cubas electrolíticas. No hay soluciones acuosas impuras de cloruro de sodio, hipoclorito de calcio o similares que necesiten desecharse en esta última realización, con lo cual se evita un serio problema de contaminación.

Una tercera realización del invento incluye la segunda realización anterior así como una técnica para purificar al menos una parte de la cal de nueva aportación alimentada al procedimiento antes de mezclar con hipoclorito de sodio en la zona de mezcla 1 y recircular al menos una parte de la lojía en pasta a la zona de mezcla 1.

En la tercera realización, una suspensión acuosa de cal de nueva aportación se clora en un aparato de clorar cal (no mostrado) para formar una solución acuosa de hipoclorito de calcio y cloruro de calcio de acuerdo con la ecuación (1). Las impurezas de la cal de nueva aportación incluyen impurezas insolubles tal como sílice, sales de aluminio, sales de hierro, sales de magnesio, magnesia, caliza no calcinada (carbonato de calcio y carbonato de magnesio) y otros compuestos en cantidades trazas. Estas impurezas presentes en la cal de nueva aportación permanecen insolubles en la solución acuosa formada en el aparato de clorar cal y forman una suspensión con la solución acuosa de hipoclorito de calcio y cloruro de calcio. Esta suspensión se transporta a un separador de impurezas (no mostrado), que es un separador sólido-líquido adecuado tal como un filtro, una centrifugadora o similares, en el que se separan las impurezas sólidas. Las impurezas sólidas

del separador de impurezas se desechan generalmente como residuos sólidos, relleno para terrenos o similares. La solución acuosa de hipoclorito de calcio y cloruro de calcio del separador de impurezas se transporta a la zona de mezcla 1. Como se ha indicado antes, la función principal de la zona de mezcla 1 es efectuar la mezcla de los componentes alimentados a ella. Sin embargo, en la tercera realización, el componente de cloruro de calcio de la solución acuosa del separador de impurezas se hace reaccionar en la zona de mezcla 1 con hipoclorito de sodio para formar una solución acuosa de hipoclorito de calcio y cloruro de sodio de acuerdo con la ecuación (3).

En la tercera realización, al menos una parte de la cal de nueva aportación se purifica en el aparato de clorar cal y el separador de impurezas antes de la alimentación a la zona de mezcla 1, y una parte de la cal de nueva aportación alimentada a la zona de mezcla 1 puede no tratarse. La relación de la cal de nueva aportación en cada una de estas corrientes de alimentación depende de la pureza inicial y la actividad de la cal de nueva aportación alimentada al procedimiento así como de las especificaciones de impurezas, requeridas para el producto de hipoclorito de calcio. Así, si la cal de nueva aportación es relativamente pura y las normas de pureza del hipoclorito de calcio no son elevadas, entonces ha de purificarse poco o nada de la cal de nueva aportación antes de la alimentación a la zona de mezcla 1. Sin embargo, si la cal es relativamente impura, entonces una gran fracción o toda la cal de nueva aportación se purifica en el aparato de clorar cal y en el separador de impurezas antes de la

alimentación a la zona de mezcla 1.

5 En todas las realizaciones antes definidas, con el fin de mantener dentro de la suspensión de la zona de mezcla la concentración de cal (tanto cal de nueva aportación, si se añade, como cal recirculada) en el intervalo deseado, y la concentración del hipoclorito de sodio en el intervalo deseado, puede añadirse hidróxido de sodio adicional a la zona de mezcla 1. Además, con el fin de mejorar el control de la cloración y la transferencia de calor en el aparato de clorar la suspensión 2, una parte de la lejía de pasta
10 procedente del separador de torta 3 puede recircularse a la zona de mezcla 1.

15 Los materiales de partida principales para el procedimiento de este invento son cal, hidróxido de sodio, cloro y agua.

20 La cal de nueva aportación se añade al procedimiento en la zona de mezcla 1 y/o en el aparato de clorar cal. Una de las ventajas de la realización preferida de este invento es que puede utilizarse cal relativamente impura para preparar un producto de hipoclorito de calcio relativamente puro. Por ejemplo, puede añadirse cal que tiene un contenido de cal activa tan bajo como 85% en peso o menos al aparato de clorar cal de acuerdo con la tercera realización de este invento y producir un producto de hipoclorito de calcio
25 relativamente puro. Generalmente el contenido de cal activa de la cal alimentada al aparato de clorar cal y/o a la zona de mezcla 1 varía desde aproximadamente 85 a aproximadamente 100%, y preferiblemente desde aproximadamente 90 a aproximadamente 97% en peso de cal activa. Las impurezas de cal
30 del tipo antes descrito pueden variar desde aproximadamente

0 a aproximadamente 15% y generalmente desde aproximadamente 3 a aproximadamente 10% en peso de cal.

5 Especificaciones típicamente ilustrativas para una alimentación de cal de nueva aportación preferida y para una alimentación de cal aceptable son; las siguientes:

Componente	Preferido	Aceptable
Ca(OH) ₂ min. %	95,0	85
CaCO ₃ max. %	1,0	3,0
MgO max. %	0,5	3,5
10 SiO ₂ max. %	0,5	2,5
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ max. %	0,5	1,5
CaSO ₄ max. %	0,5	1,5

15 Generalmente desde 0 a menos de aproximadamente la mitad de la alimentación de cal que cumple las especificaciones preferidas antes ilustradas no necesita ser tratada de acuerdo con la realización de purificación de la cal de la tercera realización. Sin embargo, cuando se trata alimentación de cal que cumple las especificaciones aceptables antes ilustradas una parte principal del total

20 de la alimentación ha de ser tratada de acuerdo con la etapa de purificación de la cal de la tercera realización. El tamaño de partícula medio de la cal de nueva aportación añadido al procedimiento en general es sustancialmente todo

25 de - 325 mallas (análisis granulométrico en húmedo) pero pueden emplearse si se desean partículas de hasta aproximadamente -200 mallas.

30 Cuando el contenido de impurezas de la cal en la alimentación de cal es mayor que aproximadamente 5% en peso, puede ser deseable añadir al aparato de clorar cal un agente de carbonatación tal como dióxido de carbono o carbonato

de sodio para mejorar la precipitación y la separación de las impurezas en forma sólida del separador de impurezas 10.

5 Como se ha indicado antes, la cal de nueva aportación se alimenta al sistema bien a través del aparato de clorar cal o de la zona de mezcla 1, o una combinación de ambos. Se prefiere alimentar desde aproximadamente 25 a aproximadamente 100% de la cal de nueva aportación al aparato de clorar cal y alimentándose cualquier resto de cal de nueva 10 aportación a la zona de mezcla 1. Cuando toda la cal de nueva aportación es alimentada al aparato de clorar cal, entonces sustancialmente toda la cal alimentada a la zona de mezcla 1 está en forma de suspensión de cal de recirculación, la suspensión concentrada de cal precipitada. La cal 15 de nueva aportación se alimenta al aparato de clorar cal en forma de una suspensión acuosa que contiene de aproximadamente 10 a aproximadamente 30%, y preferiblemente desde aproximadamente 15 a aproximadamente 20% en peso de cal activa. En la zona de mezcla 1, puede añadirse cal seca o 20 en forma de suspensión hasta aproximadamente 50% en peso de cal.

La cal añadida a la zona de mezcla 1 como cal de recirculación procedente del separador de cal 8 es sustancialmente cal pura, que tiene un contenido de cal activa desde 25 aproximadamente 85 a aproximadamente 100% en peso. El contenido de sólidos de la suspensión de cal de recirculación varía generalmente desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 50 y preferiblemente desde aproximadamente 25 a aproximadamente 35% en peso de sólidos, que son predominantemente 30 cal, y que contienen algunos cristales semibásicos de

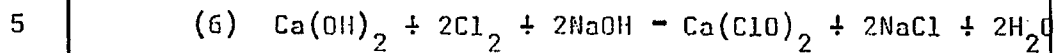
hipoclorito de calcio.

El hidróxido de sodio se añade al depósito de dilución 6, al aparato de clorar-evaporador y si se desea a la zona de mezcla 1 en forma de una solución acuosa concentrada, que varía generalmente desde aproximadamente 40 hasta aproximadamente 60% en peso de hidróxido de sodio. Sin embargo, puede añadirse hidróxido de sodio en forma anhidra al depósito de dilución 6 y al evaporador-aparato de clorar y si se desea a la zona de mezcla 1.

Además, el hipoclorito de sodio añadido a la zona de mezcla 1 en la Figura 1, puede prepararse clorando una solución acuosa de hidróxido de sodio en un reactor-aparato de clorar agitado adecuado (no mostrado). La concentración de hidróxido de sodio en la solución acuosa empleada para formar el hipoclorito de sodio para alimentación a la zona de mezcla 1 de la Figura 1, varía desde aproximadamente 20 a aproximadamente 75 y preferiblemente desde aproximadamente 35 hasta aproximadamente 55% en peso. En la segunda y tercera realizaciones, la solución de hipoclorito de sodio se añade a la zona de mezcla en forma de una corriente de recirculación desde el separador de sal. La concentración de esta corriente de recirculación por evaporación en el evaporador-aparato de clorar es generalmente suficiente para mantener la concentración de hipoclorito de sodio deseada en la zona de mezcla 1. Sin embargo, si se desea, puede añadirse cualquier hidróxido de sodio adicional necesario, directamente a la zona de mezcla 1 o puede prepararse hipoclorito de sodio adicional clorando una solución acuosa de hidróxido de sodio y añadiéndola luego a la zona de mezcla 1 como se ha descrito antes respecto a la Figura 1, o puede

añadirse a las aguas madres anteriores o simultáneamente con la cloración en el evaporador-aparato de clorar.

La reacción total para el procedimiento de este invento puede ilustrarse por la ecuación (6):



Así, la proporción estequiométrica de hidróxido de sodio de nueva aportación alimentado al procedimiento es equivalente a dos moles de hidróxido de sodio por mol de cal activa presente en la cal de nueva aportación alimentada al procedimiento. Como se indica en la realización de la Figura 1, el hidróxido de sodio se alimenta al reactor de sosa cáustica 5 y puede emplearse para formar hipoclorito de sodio alimentado a la zona de mezcla 1. En la segunda realización, el hidróxido de sodio se añade al reactor de sosa cáustica 5 y al evaporador-aparato de clorar (no mostrado). En la tercera realización, el hidróxido de sodio se añade al reactor de sosa cáustica 5 y o bien al evaporador-aparato de clorar o a la zona de mezcla 1, o a ambas. La relación relativa de las proporciones de hidróxido de sodio añadido a las diferentes unidades de las diferentes realizaciones puede variar en un amplio margen. Generalmente, por encima de aproximadamente 20 y preferiblemente desde aproximadamente 22 hasta aproximadamente 25% de la proporción estequiométrica de hidróxido de sodio requerida en la ecuación (6) se añade al reactor de sosa cáustica 5 para precipitar la cal y cristales de hipoclorito de calcio semibásico a partir de la lejía en pasta. 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 mezcla 1. El

10
15
20
25
30

resto de hidróxido de sodio se añade al evaporador-aparato de clorar en la segunda realización. El resto del hidróxido de sodio se añade bien completamente al evaporador-aparato de clorar en la tercera realización o hasta aproximadamente el 70% del resto de la proporción estequiométrica puede añadirse a la zona de mezcla 1.

En la realización de la Figura 1 y la segunda realización en la que la cal (tanto de nueva aportación como recirculada) y la solución de hipoclorito de sodio se añaden a la zona de mezcla 1, la suspensión de la zona de mezcla resultante tiene una concentración de cal que varía desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 25 y preferiblemente desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 20% en peso y una concentración de hipoclorito de sodio que varía desde aproximadamente 1,5 hasta aproximadamente 30 y preferiblemente desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 26% en peso. En la tercera realización, cuando toda o parte de la cal de nueva aportación se purifica en el aparato de clorar cal y el separador de impurezas para formar una solución acuosa de hipoclorito de calcio y cloruro de calcio que se alimenta a la zona de mezcla 1, la suspensión de la zona de mezcla resultante tiene una concentración de cal y una concentración de hipoclorito de sodio dentro de los intervalos anteriores así como una concentración de hipoclorito de calcio que varía desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 30, y preferiblemente desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 26% en peso. Todo el cloruro de calcio alimentado a la zona de mezcla 1 reacciona con el hipoclorito de sodio para formar hipoclorito de calcio

y cloruro de sodio de acuerdo con la ecuación (3).

El contenido de agua último en la suspensión de la zona de mezcla se controla ajustando el contenido de agua de las diversas corrientes de alimentación a la zona de
5 mezcla 1. Por ejemplo, el contenido de agua de la solución acuosa de hipoclorito de calcio y cloruro de calcio (cuando se emplea la purificación de cal de la tercera
realización), el contenido de agua de cualquier suspensión de cal añadida (ya sea cal de nueva aportación o recircu-
10 lada), el contenido de agua del hipoclorito de sodio (ya sea hipoclorito de sodio de nueva aportación o recircula-
do) y si se desea, la cantidad de lejía en pasta recircu-
lada desde el separador de torta 3 se controlan para ob-
tener una suspensión de la zona de mezcla del intervalo
15 de concentración deseado antes descrito.

Como se ha indicado antes, el aparato de clorar sus-
pensión 2 al comienzo, está lleno preferiblemente, pero no
necesariamente, de una suspensión de sólidos de hipoclorito
de calcio puestos en suspensión en una solución acuosa de
20 cloruro de sodio. La cal en exceso u otro álcali en la
suspensión se mantiene por debajo de aproximadamente 1,0
y preferiblemente menor de aproximadamente 0,5% en peso
de la suspensión. El caudal de alimentación de la suspen-
sión de la zona de mezcla y cloro al aparato de clorar
25 suspensión de mezcla 2 y el caudal de retirada de la pasta
de hipoclorito de calcio resultante se ajustan para alcan-
zar una cloración sustancialmente completa de las canti-
dades valiosas de hidróxido de calcio alimentadas al apa-
rato de clorar suspensión 2 en la suspensión de la zona de
30 mezcla, mientras que se mantiene la concentración de cal

libre o álcali en el aparato de clorar suspensión 2 preferiblemente por debajo de aproximadamente 1,0% en peso de la suspensión.

5 Se añade cloro al aparato de clorar suspensión 2 así como al evaporador-aparato de clorar y al aparato de clorar cal bien en forma gaseosa o líquida. Las reacciones de cloración se llevan a cabo preferiblemente de modo continuo en un aparato de clorar de tipo evaporador del tipo antes descrito.

10 La pasta del aparato de clorar suspensión 2 es predominantemente una suspensión de hipoclorito de calcio dihidratado en una solución acuosa de cloruro de sodio e hipoclorito de calcio. La pasta contiene cristales de hipoclorito calcio dihidratado en la concentración de aproximadamente 10 a aproximadamente 35 y preferiblemente de 15 a aproximadamente 30% en peso. Estos cristales son predominantemente plaquetas rectangulares que tienen varias micras de espesor y tienen sustancialmente lados iguales que varían desde aproximadamente 50 a 20 aproximadamente 300 micras de longitud teniendo la mayor parte lados que varían desde aproximadamente 100 micras a aproximadamente 250 micras de longitud. Generalmente, menos de aproximadamente 5% de los cristales son "maclas" que arrastran la lejía en pasta, que son difíciles de separar de la lejía en pasta y difíciles de socar. Puesto que más de 25 aproximadamente el 25% de los cristales de hipoclorito de calcio dihidratado obtenido por el procedimiento de este invento pueden ser plaquetas largas o aglomerados cohesivos, hay una cantidad mínima de la lejía en pasta arrastrada en los cristales durante la separación en el separador de 30

torta 3, incluso cuando se filtra en un filtro de tambor. Los cristales son más fáciles de separar de la lejía en pasta en el separador de torta 3 y son más fáciles de secar en el secador 4 que los cristales producidos por las técnicas de hipoclorito de calcio convencionales. En la técnica anterior, son necesarias costosas centrifugadoras de titanio de elevada velocidad para obtener cristales de pureza equivalente.

La torta húmeda del separador de torta 3 contiene desde aproximadamente 40 hasta aproximadamente 50% en peso de $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 15% en peso de NaCl y desde aproximadamente 40 hasta 50% en peso de agua. Esta torta húmeda puede emplearse directamente en el tratamiento de sistemas de agua tales como piscinas y similares, pero se seca generalmente y se almacena antes del empleo. La torta húmeda se seca por medios conocidos, por ejemplo empleando un secador de pulverización, un turbosecador o un secador a vacío cuando se emplean los intervalos de temperatura apropiados para reducir el contenido de agua al nivel deseado. En el procedimiento del presente invento, la torta se seca por ejemplo en un tubosecador con aire caliente mientras que se mantiene la temperatura del producto en el intervalo desde aproximadamente 35 a aproximadamente 110°C, y preferiblemente desde aproximadamente 40 hasta aproximadamente 95°C, dando un producto que tiene un contenido de hipoclorito de calcio desde aproximadamente 65 hasta aproximadamente 85, un contenido de agua por debajo de aproximadamente 10% en peso y siendo cloruro de sodio la cantidad restante.

La lejía en pasta del separador de torta 3 tiene

5 generalmente una concentración de cloruro de sodio que
varía desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 22%,
y preferiblemente desde aproximadamente 17 hasta aproxi-
madamente 20% en peso, una concentración de hipoclorito
de calcio que varía desde aproximadamente 7 hasta aproxi-
madamente 15% y preferiblemente desde aproximadamente 8
hasta aproximadamente 12% en peso y un contenido de agua
que varía desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente
75% y preferiblemente desde aproximadamente 68 hasta apro-
ximadamente 73% en peso.

10 Como se ha indicado en la tercera realización, una
parte de la lejía en pasta puede ser recirculada a la zona
de mezcla 1, si se desea, para mejorar el control de la
cloración y la transferencia de calor en el aparato de
15 clorar la suspensión 2. Generalmente, se recircula a la
zona de mezcla 1 de 0 a aproximadamente 40 y preferible-
mente de aproximadamente 0 a aproximadamente 10% en peso
de la lejía en pasta, siendo el resto transportado al reac-
tor de sosa caústica 5.

20 Como se ha analizado antes, un álcali concentrado se
diluye hasta aproximadamente 10 a 20% en un depósito de
dilución 6 con una suspensión de cal procedente del reactor
de sosa caústica 5, y la lejía en pasta se hace reaccionar
luego con esta suspensión alcalina en el reactor de sosa
25 caústica 5 para precipitar la cal y una pequeña proporción
de cristales de hipoclorito de calcio semibásico. La sus-
pensión de cal resultante se transporta al separador de cal
8. La suspensión de cal se separa en el separador de cal 8
para formar una torta de cal húmeda y unas aguas madres que
30 contienen desde aproximadamente 7 hasta aproximadamente 20

5 y preferiblemente desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 15% en peso de hipoclorito de sodio y desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 22 y preferiblemente desde aproximadamente 17 hasta aproximadamente 20% en peso de cloruro de sodio. Estas aguas madres pueden venderse como lejía blanqueadora pero se transportan preferiblemente al evaporador-aparato de clorar como se ha descrito antes, en el que se hacen reaccionar con cloro e hidróxido de sodio y se evaporan efectuando la precipitación del cloruro de sodio. El cloruro de sodio se separa de la solución resultante en el separador de sal y puede emplearse para preparar una alimentación de salmuera para cubas electrolíticas. La solución acuosa resultante del separador de sal contiene desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 40 y preferiblemente desde aproximadamente 18 hasta aproximadamente 35% en peso de hipoclorito de sodio y desde aproximadamente 4 a aproximadamente 14 y preferiblemente desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 8% en peso de cloruro de sodio.

10 La torta de cal recuperada, después de lavada, del separador de cal 8 se recircula como cal recirculada a la zona de mezcla 1. La cal recirculada contiene desde aproximadamente 25 hasta aproximadamente 50 y preferiblemente desde aproximadamente 35 hasta aproximadamente 45% en peso de cal sólida que tiene una pureza desde aproximadamente 85% a aproximadamente 100% en peso de cal activa. La parte inferior de este intervalo de pureza se obtiene cuando coprecipitan proporciones más elevadas de cristales de hipoclorito de calcio semibásico. Sin embargo,

si se desea pueden recuperarse del separador de cal 8 suspensiones o tortas de cal más concentradas.

5 El procedimiento del presente invento se lleva a cabo preferiblemente en una base continua que permite grados más altos de cloración y por tanto velocidades mayores de producción. La cloración continua produce también cristales de hipoclorito de calcio dihidratado que son más fáciles de separar por el método sólido-líquido de separación empleado y que son más fáciles de secar.

10 Las condiciones de reacción durante las etapas de cloración se han descrito antes. Generalmente, las etapas de evaporación se llevan a cabo a temperaturas que varían desde aproximadamente 18 a aproximadamente 45°C y a presiones que varían desde aproximadamente 15 a aproximadamente 35 mm de Hg. Todas las otras etapas del procedimiento se llevan a cabo en condiciones de presión y temperatura ambientes.

15 Se eliminan varios problemas de operación que existen durante la cloración por tandas. La cal para este procedimiento no necesita ser la cal de la elevada pureza necesitada para la mayor parte de los procedimientos comerciales convencionales y por lo tanto puede emplearse virtualmente cal de cualquier fuente.

20 Los ejemplos siguientes se presentan para ilustrar el invento más completamente. Todas las partes y porcentajes son en peso a no ser que se especifique otra cosa.

EJEMPLO 1

25 Empleado el procedimiento ilustrado en la Figura 1, 5146 partes por hora de una solución que contenía 27,97% de NaOCl se mezclaron en la zona de mezcla 1, un recipiente

30

agitado, con 4058 partes por hora de una suspensión acuosa de cal que contenía 30,2% de cal activa. La suspensión se preparó a partir de 1270 partes por hora de cal bruta que contenía 96,5% de Ca(OH)_2 (siendo el resto sílice, 5 óxido de hierro, óxido de aluminio y similares), y 369 partes por hora de cal precipitada recirculada del separador de cal 8 en forma de una torta de 35% de cal. La mezcla se mezcló en la zona de mezcla para formar una suspensión, que se transfirió al aparato de clorar suspensión 2, en el que se añadieron 1561 partes por hora de cloro líquido mientras la suspensión se agitaba completamente y la temperatura se mantenía a aproximadamente 30°C. La pasta de hipoclorito de calcio que se formó en el aparato de clorar la suspensión 2 contenía cristales de hipoclorito de calcio dihidratado en una solución acuosa de NaCl. Esta pasta se retiró del aparato de clorar la suspensión al caudal de aproximadamente 11391 partes por hora. La pasta contenía 26,05% de Ca(OCl)_2 , 15,16% de NaCl y 56,67% de H_2O . El resto era clorato (0,54%) e ingredientes inertes (1,00%).

La velocidad de alimentación de la suspensión de la zona de mezcla y el cloro y la velocidad de retirada de la pasta del aparato de clorar la suspensión 2 se ajustó para mantener la concentración del álcali libre en el aparato de clorar la suspensión 2 menor de aproximadamente 0,5%.

La pasta resultante se transportó al separador de torta 3, que era un filtro, en el que se separó la pasta en una torta húmeda y una lejía en pasta. Los cristales del hipoclorito de calcio dihidratado en la torta húmeda eran plaquetas planas de unas cuantas micras de espesor y

lados que variaban desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 300 micras de longitud siendo de aproximadamente 70 a aproximadamente 90% de los cristales mayores de 100 micras de longitud.

5 La torta húmeda se separó del filtro a una velocidad de 4762 partes por hora. La torta húmeda, que contenía 46,26% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 9,43% de NaCl y 42,82% de H_2O , siendo el resto cloratos (0,34%) e ingredientes inertes (0,67%), se transfirió a un secador y se secó con aire caliente

10 mientras se mantenía la temperatura del producto en el intervalo de 45 a 90°C. Se recogió un producto de hipoclorito de calcio seco del secador al caudal de 2451 partes por hora, que contenían aproximadamente 74,7% de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 18,6% de NaCl y que tenía un contenido de agua menor de

15 1%, siendo el resto cloruro de calcio (0,5), clorato de calcio (0,9), hidróxido de calcio (2,1) y carbonato de calcio (2,2). Del filtro, se recuperaron 6369 partes por hora de lejía en pasta que contenían aproximadamente

20 10,15% de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 19,68% de NaCl y 67,57% de H_2O y se transfirieron a un reactor de sosa caústica 5. En el reactor de sosa caústica 5, la lejía en pasta se hizo reaccionar con 2800 partes por hora de una suspensión acuosa de cal alcalina. Esta suspensión de cal alcalina se preparó recirculando 1943 partes por hora de la suspensión de

25 cal formada en el reactor de sosa caústica 5 al depósito de dilución 6, en el que se mezclaron con 857 partes por hora de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% para formar una suspensión de cal alcalina en la que el componente de la solución de la suspensión contenía aproximadamente

30 15,3% en peso de hidróxido de sodio. Se alimen

tó suficiente suspensión de cal alcalina del depósito de dilución 6 al reactor de sosa cáustica 5 con la lejía de pasta para mantener un pH de 12,07 en el componente de solución de la suspensión de cal y el reactor de sosa cáustica 5.

La suspensión de cal del reactor de sosa cáustica 5 se transportó al caudal de 7264 partes por hora a un filtro, que servía como separador de cal 8, en el que se separó la suspensión en unas aguas madres y una torta de cal que contenía algo de cristales de hipoclorito de calcio semibásico. La torta de cal se lavó con agua y se recirculó a la zona de mezcla 1. Los análisis de las aguas madres, la torta de cal sin lavar y la torta de cal lavada fueron los siguientes:

<u>Componentes</u>	<u>% en peso</u>		
	<u>Torta de cal sin lavar</u>	<u>Torta de cal lavada</u>	<u>Aguas madres</u>
Ca(OCl) ₂	3,84	4,23	0
Ca(OH)	30,41	32,85	0,07
NaOCl	6,96	0,16	9,5
NaCl	11,44	1,25	16,67
H ₂ O	47,35	61,50	73,63
NaOH			0,13
pH			12,07

Cuando 300 cm³ de la suspensión de cal producida en el reactor de sosa cáustica 5 se filtraron en un filtro de vidrio poroso a un vacío de 584 mm de mercurio, se requirieron 2 minutos y 26 segundos para completar la filtración, que era equivalente a una filtración de aproximadamente 20,45 litros por hora por m².

Con fines de comparación se repitió el procedimiento

de este ejemplo excepto que el pH del reactor de sosa caústica se mantuvo por encima de aproximadamente 14, que tenía una concentración de sosa caústica en exceso de 1,63% de NaOH, lo que evitaba la formación de cristales de hipoclorito de calcio semibásico en la suspensión de cal. La filtración de 300 cm³ de la suspensión de cal resultante en el mismo tipo de filtro de vidrio poroso requirió 39 minutos y 10 segundos para completar la filtración, lo que equivale a una velocidad de filtración de aproximadamente 1,26 litros por hora y por m².

La torta de cal húmeda del filtro 8 se recirculó a la zona de mezcla 1.

Las aguas madres clarificadas se recuperaron del separador de cal a la velocidad de aproximadamente 6649 partes por hora y se almacenó para empleo como blanqueante líquido.

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:

1ª. Un procedimiento mejorado para recuperar cal de una solución acuosa de hipoclorito de calcio, en el que la cal es precipitada en una zona de reacción por la reacción de un hidróxido de metal alcalino con dicha solución acuosa, y recuperar las partículas de cal sólidas producidas, en el que la mejora comprende hacer reaccionar dicho hidróxido de metal alcalino con dicha solución acuosa en proporción suficiente para mantener el pH en el intervalo desde aproximadamente 11 a aproximadamente 13,5,

con lo que se forma una mezcla de partículas cristalinas de hipoclorito de calcio semibásico y cal.

5 2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicho pH se mantiene en el intervalo de aproximadamente 11 a aproximadamente 11,5.

3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicho hidróxido de metal alcalino es hidróxido de sodio.

10 4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicha solución acuosa contiene una sal alcalina.

5ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª, en el que dicha sal alcalina es una sal de metal alcalino.

6ª.- El procedimiento de la reivindicación 5ª, en el que dicha sal de metal alcalino es cloruro de sodio.

15 7ª.- El procedimiento de la reivindicación 6ª, en el que dicha solución acuosa contiene desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 12% en peso de hipoclorito de calcio y desde aproximadamente 16 hasta aproximadamente 20% en peso de cloruro de sodio.

20 8ª.- El procedimiento de la reivindicación 7ª, en el que dicha solución acuosa contiene desde aproximadamente 9,5 hasta aproximadamente 10,5% en peso de hipoclorito de calcio y desde aproximadamente 17 hasta aproximadamente 18% en peso de cloruro de sodio.

25 9ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª, en el que dicha sal alcalina es una sal de metal alcalinotérreo.

10ª.- El procedimiento de la reivindicación 9ª, en el que dicha sal de metal alcalinotérreo es cloruro de calcio.

30 11ª.- El procedimiento de la reivindicación 10ª, en el que dicha solución acuosa contiene desde aproximadamen-

te 1 hasta aproximadamente 10% en peso de hipoclorito de calcio y desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 40% en peso de cloruro de calcio.

5 12ª.- El procedimiento de la reivindicación 11ª, en el que dicha solución acuosa contiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 8% en peso de cloruro de calcio y desde aproximadamente 18 hasta aproximadamente 35% en peso de cloruro de calcio.

10 13ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que el tiempo de permanencia de dicha mezcla en dicha zona de reacción antes de recuperar dichos sólidos de dicha zona de reacción es desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 180 minutos.

15 14ª.- El procedimiento de la reivindicación 13ª, en el que dicho tiempo de permanencia es desde aproximadamente 25 hasta aproximadamente 45 minutos.

20 15ª.- El procedimiento de la reivindicación 3ª, en el que una parte de la suspensión de cal resultante se mezcla con dicho hidróxido de sodio antes de reaccionar con dicha solución acuosa para formar una suspensión de cal alcalina que tenga un componente sólido y un componente líquido, en el que dicho componente líquido contiene desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 20% en peso de hidróxido de sodio, y hacer reaccionar
25 dicha suspensión de cal alcalina con dicha solución acuosa.

30 16ª.- El procedimiento de la reivindicación 15ª, en el que la suspensión acuosa de cal formada en dicha reacción se forma a partir de un componente líquido y un componente sólido, en el que dicho componente sólido

5. está constituido por una mezcla de cal y cristales hipoclorito de calcio semibásico, en la que la relación de dicha cal a dichos cristales de hipoclorito de calcio semibásico está en el intervalo desde aproximadamente 2,5:1 a aproximadamente 50:1.

10 17ª.- El procedimiento de la reivindicación 16ª, en el que dicha solución acuosa contiene desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 12% en peso de hipoclorito de calcio y desde aproximadamente 16 a aproximadamente 20% en peso de cloruro de sodio.

15 18ª.- El procedimiento de la reivindicación 17ª, en el que dicho tiempo de permanencia de dicha mezcla en dicha zona de reacción antes de la recuperación de dichos sólidos varía desde aproximadamente 20 a aproximadamente 180 minutos.

19ª.- El procedimiento de la reivindicación 18ª, en el que dicho tiempo de permanencia varía desde aproximadamente 25 hasta aproximadamente 45 minutos.

20 20ª.- El procedimiento de la reivindicación 9ª, en el que dicho pH se mantiene en el intervalo de 12 a aproximadamente 12,5.

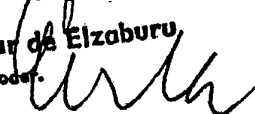
21ª.- "Un procedimiento mejorado para recuperar cal de una solución acuosa de hipoclorito de calcio".

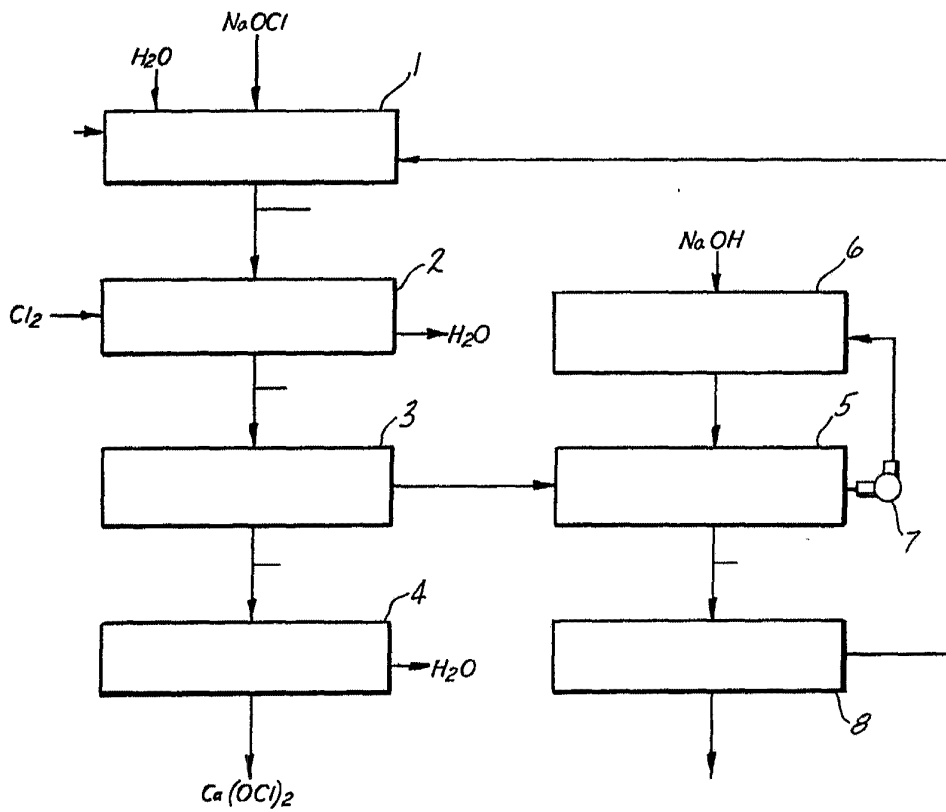
25 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de CUARENTA hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12.02.1976

P. A.
Oscar de Elzaburu
Por Poder.





Oscar de Elizaburu
For Patent