

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedida el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

19 ES	11 NUMERO	21	475.264	10 A1
22	FECHA DE PRESENTACION		21-11-1978	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
854.811	25-11-1977	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01D	

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE PRODUCTOS QUIMICOS A PARTIR DE AGUA SALINA"

71 SOLICITANTE (S)

ECODYNE CORPORATION (Docket 1097)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

90 Half Day Road, Lincolnshire, Illinois 60015, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)

Anthony Nicholas Chirico

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.380)

jga

POOR QUALITY

1

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5

La invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de los principales elementos minerales contenidos en aguas salinas, tales como el agua del mar, concentrados de agua salada y salmueras, junto con la mayor parte del agua, que se recupera como agua potable.

10

Las aguas salinas, particularmente el agua del mar, contienen una gran diversidad de minerales y productos químicos disueltos, la mayor parte de los cuales están presentes en forma de iones. En el agua del mar, por ejemplo, los principales constituyentes iónicos son los iones sodio, magnesio, calcio, potasio, cloro, sulfato, bicarbonato y bromo. Durante muchos años, se han desarrollado procedimientos y se han realizado intentos para recuperar los principales constituyentes minerales o de productos químicos del agua del mar y de otras aguas salinas. Se han realizado grandes esfuerzos en esta dirección en los últimos 10 a 15 años debido a la disponibilidad de grandes cantidades de soluciones de subproductos de salmueras obtenidas en las instalaciones comerciales de desalinización del agua del mar. Hasta ahora, los procedimientos comercialmente viables se han limitado a la recuperación de sólo unos pocos de estos valiosos constituyentes, han producido cantidades sustanciales de aguas residuales no utilizables, y han estado muy lejos de extraer la mayoría del agua contenida en la alimentación. Así, existe la necesidad de un procedimiento práctico y económico para la recuperación de un porcentaje sustancial de los principales minerales y productos químicos en el agua salina junto con la mayor parte del agua, así como de un

15

20

25

30

1 procedimiento de recuperación que produzca sólo cantidades relativamente pequeñas de aguas residuales no utilizables.

RESUMEN DE LA INVENCION

5 La invención se refiere a un procedimiento continuo que puede utilizarse para recuperar la mayor parte del sodio, magnesio, calcio, potasio, cloro, bromo y sulfato presentes en el agua salina, en particular las soluciones de salmuera obtenidas como subproducto en las instalaciones de desalinización. Además, la mayor parte del agua contenida en la alimentación de agua salina puede recuperarse como agua potable.

15 En el procedimiento, inicialmente se trata una alimentación de agua salina para separar esencialmente la totalidad, el 99% ó más, del magnesio y el calcio en la forma de compuestos vendibles, tales como óxido de magnesio (magnesia) y óxido de calcio (cal), o como compuestos que pueden convertirse en compuestos vendibles. Ventajosamente, los iones sulfato y cloruro asociados con el magnesio y el calcio se convierten en sulfato de sodio y cloruro de sodio para su recuperación en etapas posteriores del procedimiento. La solución agotada en magnesio y calcio se combina después con cloruro de sodio recirculado para formar una solución reforzada en cloruro de sodio. Se obtienen cristales de cloruro de sodio esencialmente puro a partir de la solución reforzada en cloruro de sodio por cristalización del cloruro de sodio de la solución y separación posterior de los cristales de cloruro de sodio a partir del filtrado o las aguas madres. Ventajosamente, se emplean dos etapas de cristalización y separación, cada una

1 de las cuales comprende una cristalización evaporativa se-
guida por centrifugación. Los cristales recuperados en la
primera etapa se disuelven entre las etapas, proporcionán-
dose ventajosamente el agua para la disolución por el cris-
5 talizador evaporador de la segunda etapa. El cloruro de
sodio redisolto se recristaliza después en la segunda eta-
pa para dar cloruro de sodio de calidad comercial.

10 En este punto, la corriente de las aguas madres,
que incluye cloruro de potasio, sulfato de sodio, bromuro
de sodio y cloruro de sodio no recuperado, se acidifica y
se trata con cloro para convertir los iones bromo en bro-
mo molecular. El bromo se separa luego de la corriente
por separación de materias volátiles. A continuación, la
15 corriente se neutraliza y se separan por cristalización
cristales de sulfato de sodio y cloruro de sodio. La sus-
pensión que contiene los cristales se separa en una sus-
pensión rica en cristales de sulfato de sodio y una sus-
pensión rica en cristales de cloruro de sodio, preferible-
mente por una clasificación por elutriación. Ambas suspen-
20 siones contienen cloruro de potasio sin cristalizar. El
sulfato de sodio y el cloruro de sodio se separan luego
de sus suspensiones respectivas. El sulfato de sodio re-
cuperado puede secarse después para dar una torta de sal
vendible (sulfato de sodio). El cloruro de sodio recupera-
25 do se recircula para reforzar la solución inicial agotada
en magnesio y calcio.

Las aguas madres restantes de las suspensiones
ricas en sulfato de sodio y cloruro de sodio se combinan,
y la solución combinada se trata luego para precipitar
iones sulfato residuales que quedan en la solución combi-

1 nada. A continuación, la mayor parte del cloruro de sodio
residual se separa de la solución por la cristalización y
separación de cristales de cloruro de sodio. Estos cristales
de cloruro de sodio se recirculan para reforzar la so-
5 lución inicial agotada en magnesio y calcio. Las aguas ma-
dres resultantes de esta última separación de cloruro de
sodio se cristalizan a vacío para obtener cristales de
cloruro de potasio, los cuales se separan luego de la so-
lución sometida a la cristalización y se secan para dar
10 cloruro de potasio vendible. La solución de la que se se-
para el cloruro de potasio puede recircularse, preferible-
mente a la última etapa de cristalización del cloruro de
sodio, dado que la misma contiene todavía algo de cloruro
de sodio y cloruro de potasio.

15 Se obtienen cantidades importantes de agua po-
table durante diversas etapas del procedimiento, princi-
palmente como condensado de vapor durante las etapas de
cristalización. Como resultado, virtualmente la totalidad
del agua contenida en la alimentación se puede recuperar
20 como agua potable.

Los cristales de cloruro de sodio obtenidos a
partir del procedimiento pueden secarse y venderse. Venta-
josamente, una porción de los cristales de cloruro de so-
dio se disuelven y se convierten luego electrolíticamente
25 en una solución acuosa de hidróxido de sodio y en cloro e
hidrógeno gaseosos. Preferiblemente, una porción de la so-
lución de hidróxido de sodio se utiliza en el procedimien-
to para separar el magnesio de la alimentación de agua sa-
lada; el resto se concentra y se convierte en escamas pa-
30 ra dar sosa cáustica en escamas vendible. Una porción del

1 cloro gaseoso se licúa; el resto del cloro y una parte del
hidrógeno se utilizan para preparar ácido clorhídrico. Pre-
feriblemente, una parte del cloro líquido y el ácido clor-
hídrico se utilizan en el procedimiento; el resto puede
5 venderse.

En una realización preferida de la invención,
el gas de chimenea de las calderas utilizadas para generar
vapor para los evaporadores se hace reaccionar con hidró-
xido de sodio para producir carbonato de sodio. Este pro-
10 ducto químico se utiliza luego en la etapa de separación
del calcio. Preferiblemente, la totalidad de las etapas
de cristalización, excepto la cristalización a vacío, em-
plean cristalizadores evaporadores que se combinan en un
sistema de evaporadores de efecto múltiple integrado de
15 grandes dimensiones.

Las ventajas principales de la invención son la
posibilidad de recuperar económicamente como compuestos
comercialmente vendibles virtualmente la totalidad de los
principales constituyentes minerales y de productos quími-
20 cos encontrados en el agua salina, y recuperar simultánea-
mente prácticamente la totalidad del agua contenida en la
alimentación como agua potable. Hasta ahora, la recupera-
ción económica simultánea de cloruro de sodio, cloruro de
potasio, sulfato de sodio, compuestos de calcio y magnesio
25 y productos derivados del cloruro de sodio, todos ellos
aptos para la venta en el comercio, no se había conseguido,
particularmente en combinación con la recuperación de can-
tidades importantes de agua potable. Además, estos resul-
tados extremadamente ventajosos pueden alcanzarse con sólo
30 una producción mínima de aguas residuales.

1 Estos resultados beneficiosos se consiguen como
resultado de la secuencia de tratamientos sinérgicos de
la invención. Esta secuencia de tratamientos elimina la
dureza al comienzo y permite una operación limpia sin for-
5 mación de incrustaciones durante las etapas restantes del
procedimiento. Además, la dureza se separa del modo más
ventajoso mientras que los iones sulfato y cloro asociados
con el calcio y el magnesio se convierten en compuestos
de sodio recuperables. Dado que pocas de las etapas emplean
10 un ambiente ácido, no es necesario un equipo costoso de
aleaciones especiales. La recirculación de cloruro de so-
dio refuerza la solución de alimentación a las primeras y
principales etapas de cristalización, y de este modo redu-
ce el volumen de producción, las dimensiones del equipo,
15 y los costes de energías y servicios, al mismo tiempo que
mejora el rendimiento y la pureza del cloruro de sodio. La
disolución del producto de cristalización bruto inicial
con condensado de vapor, asegura la pureza y reduce el
consumo de agua de aporte exterior. La secuencia de cris-
20 talización del cloruro de sodio en dos etapas garantiza
la producción de un producto de cloruro de sodio de alta
calidad. La totalidad de los reactivos añadidos durante el
procedimiento pueden obtenerse en el propio procedimiento.
La secuencia de los tratamientos permite que se produzcan
25 cantidades notablemente mayores de cloruro de sodio por
unidad de alimentación salina que las que pueden producir-
se con los procedimientos convencionales, junto con la pro-
ducción de una cantidad notablemente más pequeña de aguas
residuales no utilizables por unidad de alimentación. El
30 uso de un sistema de evaporadores de efecto múltiple inte-

1 grado reduce considerablemente el consumo de vapor de agua.
Adicionalmente, la secuencia de los tratamientos excluye
eficazmente la formación de grandes cantidades de los com-
plejos y lodos que, en la mayoría de los procedimientos
5 de recuperación de productos químicos del agua salada, van
ligados a los constituyentes químicos valiosos y dificult-
tan notablemente su recuperación.

Características y ventajas adicionales de la in-
vención se describen en las realizaciones preferidas y
10 aparecerán en la descripción de las mismas, así como po-
drán verse también en los dibujos.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Las Figuras 1 a 4 son un diagrama de flujos es-
quemático de las realizaciones preferidas de la invención
15 que se describen más adelante.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

La invención puede emplearse para recuperar los
principales constituyentes químicos disueltos comercial-
mente valiosos contenidos en las aguas salinas, tales como
20 el agua del mar, aguas saladas, concentrados de agua sala-
da, salmueras, y similares, en las que la concentración
combinada de los principales constituyentes químicos está
comprendida normalmente entre aproximadamente 3 y 8% o más,
en peso. Estos constituyentes principales incluyen sodio,
25 cloro, magnesio, calcio, potasio, sulfato y bromo. (El bi-
carbonato es también un constituyente principal en la ma-
yoría de las aguas salinas, pero no es recuperado por el
procedimiento de la invención, dado que el bicarbonato se
separa usualmente por control del pH antes de la introduc-
ción del agua salina en el procedimiento de la invención).

1 Típicamente, estos constituyentes principales se recuperan
como cloruro de sodio, cloruro de potasio, hidróxido de
sodio (sosa cáustica), ácido clorhídrico, sulfato de so-
dio (torta de sal), óxido de magnesio (magnesia), óxido
5 de calcio (cal), cloro, bromo, e hidrógeno, aunque no es
necesario recuperar la totalidad de estos productos. Se
recuperan también cantidades sustanciales de agua potable.

La invención se emplea del modo más ventajoso
para recuperar los productos químicos contenidos en las
10 salmueras o soluciones de purga producidas como subproduc-
to en las instalaciones comerciales de desalinización de
agua salina. Tales instalaciones han llegado a ser una
fuente importante de agua potable en muchos países áridos,
y hoy en día algunas instalaciones de desalinización pro-
ducen tanto como 189 millones de litros de agua dulce dia-
15 rios. Si bien se emplean muchos métodos diferentes para
desalinizar el agua del mar, todos ellos producen cantida-
des sustanciales de residuos de salmuera que contienen
sal.

20 La realización preferida de la invención que se
ilustra en los dibujos y que se describe más adelante es-
tá adaptada especialmente para uso con soluciones de sal-
muera obtenidas como subproducto en instalaciones de desa-
linización, tales como las de los sistemas de evaporación
25 instantánea de etapas múltiples. La concentración de sales
en una tal solución es típicamente de aproximadamente
5-7% o más. Si bien la distribución de sales puede variar
algo, una solución de salmuera que contenga aproximadamen-
te 6% de sales incluiría típicamente aproximadamente 4,5%
de cloruro de sodio disociado, 0,65% de cloruro de magne-

1 sio, 0,4% de sulfato de magnesio, 0,25% de sulfato de cal-
cio, 0,13% de cloruro de potasio y aproximadamente 0,01%
de bromuro de sodio. Normalmente no están presentes bicar-
bonatos en tales soluciones de salmuera debido a que el
5 bicarbonato se ha separado previamente a la desalinización
para minimizar el ensuciamiento por incrustaciones alcali-
nas en el equipo de desalinización.

10 En la realización preferida reseñada en los di-
bujos, la solución de alimentación 10 de agua salina, una
solución de salmuera obtenida como subproducto en instala-
ciones de desalinización que contiene aproximadamente 6%
de sales disueltas, se retira del depósito 11 de almacena-
miento de la alimentación y se carga al reactor mezclador-
sedimentador 12. En el reactor 12 se introduce una solu-
15 ción acuosa 13 de carbonato de sodio (cenizas de sosa).
Como se explicará más adelante, esta solución de carbonato
puede producirse en otra etapa del procedimiento y recir-
cularse al reactor 12. La solución de carbonato de sodio
13 reacciona con el sulfato de calcio en la alimentación
20 para producir sulfato de sodio y carbonato de calcio insol-
uble. Esencialmente la totalidad del carbonato de calcio,
aproximadamente el 99% o más, preferiblemente aproxima-
mente el 99,8% o más, se separa de la solución por sedi-
mentación y se retira del reactor 12 por 14. El carbonato
25 de calcio 14 se filtra luego en el filtro 15 y se calcina
en el calcinador 16 para convertir el carbonato de calcio
en óxido de calcio (cal viva), uno de los productos comer-
cialmente valiosos producidos por la invención. La cal pue-
de almacenarse en el silo de almacenamiento 17. Una por-
30 ción de la cal puede utilizarse en un momento posterior

1 del procedimiento, como se expondrá más adelante.

Una solución 18 agotada en calcio se separa del reactor 12 y se introduce en el reactor mezclador-sedimentador 19. Se introduce también sosa cáustica (hidróxido de sodio) 20 en dicho reactor 19. Como en el caso del carbonato de sodio utilizado en el reactor 12, el hidróxido de sodio utilizado en el reactor 19 puede producirse en otra etapa del procedimiento. En el reactor 19, la sosa cáustica 20 reacciona con el sulfato de magnesio y el cloruro de magnesio contenidos en la alimentación para producir cloruro de sodio, más sulfato de sodio e hidróxido de magnesio insoluble. Esencialmente la totalidad del hidróxido de magnesio, aproximadamente el 99% o más, preferiblemente aproximadamente 99,8% o más, se separa por sedimentación de la solución producida en el reactor 19, y luego se retira por 21. El hidróxido de magnesio 21 se filtra en el filtro 22 y se calcina en el calcinador 23 para convertir el hidróxido de magnesio en óxido de magnesio (magnesia). La magnesia, que es uno de los productos comercialmente valiosos producidos por la invención, puede almacenarse en el silo de almacenamiento 24.

La separación de prácticamente la totalidad del magnesio y el calcio al comienzo del procedimiento elimina la dureza de la alimentación. Esto minimiza los problemas de incrustaciones y ensuciamiento en las etapas de evaporación y elimina la necesidad de equipo de aleaciones especiales costosas, tal como el fabricado con titanio, Monel, etc. La conversión del cloruro de magnesio y los sulfatos de magnesio y calcio en cloruro de sodio y sulfato de sodio es sumamente ventajosa, dado que estas sales de sodio pue-

1 den recuperarse en etapas posteriores del procedimiento.

5 Una solución 25 agotada en magnesio y calcio se retira del reactor 19. La solución 25 es una solución no saturada que contiene aproximadamente 6% de sales disueltas, si se emplea la alimentación preferida. La solución 25 incluye cloruro de sodio, sulfato de sodio, cloruro de potasio, bromuro de sodio, y concentraciones mucho menores de carbonato de calcio e hidróxido de magnesio arrastrados.

La solución 25 se introduce en el mezclador agitado 26.

10 El mezclador 26 se emplea para aumentar la concentración de sal a aproximadamente 7-8% o más, inmediatamente antes de las etapas de evaporación-cristalización principales del procedimiento. Esto se consigue combinando la solución 25 con sal recirculada de otros puntos del procedimiento. Estas fuentes de sal recirculada, identificadas por los números de referencia 27, 28, son preferiblemente tortas de sal cristalizadas que tienen una concentración alta de cloruro de sodio y concentraciones bajas de diversas otras sales. Las fuentes de esta sal recirculada se describirán más adelante. Esta operación de recirculación se emplea para ayudar a reducir el volumen de producción y el coste de energías y servicios por unidad de producto, para reducir las dimensiones del equipo y para ayudar a mejorar el rendimiento y la pureza de los cristales de la sal cloruro de sodio producidos en las etapas inmediatamente siguientes del procedimiento.

25 La alimentación 29 del evaporador reforzada se envía al evaporador-cristalizador 30. El evaporador-cristalizador 30 concentra las sales en un factor comprendido entre aproximadamente 6:1 y 10:1, preferiblemente entre

1 aproximadamente 7:1 y 9:1, al evaporar y separar cantida-
des sustanciales de agua de la solución de alimentación.
Este agua, que se separa en 31, se condensa para formar
5 una gran parte del agua potable producida por el procedi-
miento. El evaporador-cristalizador 30 cristaliza también
un porcentaje sustancial del cloruro de sodio contenido
en la alimentación. Tanto las sales cristalizadas como las
no cristalizadas se separan del evaporador-cristalizador
30 como una suspensión 32 que contiene aproximadamente 25%
10 en peso de sal cristalizada. Aproximadamente el 95% de los
cristales de sal contenidos en la suspensión 32 son clo-
ruro de sodio; el resto es principalmente sulfato de sodio
y concentraciones menores de hidróxido de magnesio y carbo-
nato de calcio que no se han separado previamente. La sus-
15 pensión 32 se carga a la centrifuga 33 junto con una can-
tidad relativamente pequeña de agua de lavado 34, y la sus-
pensión 32 se separa en una torta sólida 35 que contiene
cristales y unas aguas madres 36, compuestas predominate-
mente de agua y sales disueltas.

20 La torta cristalina 35 se carga luego al mezcla-
dor-sedimentador 37 y se disuelve en agua para formar una
solución saturada de sales. Preferiblemente, el agua uti-
lizada para formar esta solución saturada se obtiene del
condensado de vapor 38 procedente del evaporador-cristali-
25 zador 39 de la segunda etapa. Dicho agua puede obtenerse
también de otras corrientes de condensado de vapor de agua,
a fin de que pueda eliminarse el uso de agua de aporte del
exterior. Virtualmente la totalidad del hidróxido de mag-
nesio y el carbonato de calcio presentes en la torta 35
no llega a disolverse en el mezclador-sedimentador 37 y

1 puede separarse del sistema en 40 como un lodo desechable.

5 La solución de salmuera saturada formada en el mezclador-sedimentador 37 se transfiere por la vía 41 a un evaporador-cristalizador 39 de segunda etapa en el que el agua añadida en el mezclador-sedimentador 37 se separa (y se recircula por 38 al mezclador-sedimentador 37) y se re-cristaliza el cloruro de sodio. Tanto las sales cristaliza-
10 das como las no cristalizadas se separan en una corriente de suspensión 42 que se centrifuga luego en la centrífuga 43 con ayuda del agua de lavado 44. La suspensión 42 contiene aproximadamente 25% en peso de cristales de sal. Es-
15 tos cristales son cloruro de sodio virtualmente puro (aproximadamente 99,99%), de tal modo que la torta 45 procedente de la centrífuga 43 puede secarse en el secador 46 para dar un producto de cloruro de sodio de calidad comercial. Este producto puede almacenarse en el silo de almacenamiento 47. Preferiblemente, una porción 48 del producto de la torta 45
20 de cloruro de sodio puro no se seca para dar cloruro de sodio acabado, sino que se redisuelve y se trata ulteriormente para fabricar productos adicionales y algunos de los productos químicos utilizados en el procedimiento. Estas etapas
25 posteriores de tratamiento de la torta de cloruro de sodio se describen más adelante.

La corriente de aguas madres 49 de la centrífuga
30 43 se combina con la corriente de aguas madres 36 de la centrífuga 33. Esta corriente combinada 50 contiene cloruro de potasio, sulfato de sodio, bromuro de sodio y el cloruro de sodio que quedaba en solución después de pasar por las etapas de cristalización evaporativa y centrifugación. La corriente 50 se acidifica, preferiblemente con ácido clorhí-

1 drico 51, y se añade cloro 52 para reaccionar con el bro-
muro de sodio a fin de formar bromo y más cloruro de sodio.
Esto puede realizarse en línea, y tanto el cloro como el
5 ácido clorhídrico pueden suministrarse de otras etapas del
procedimiento. El bromo se separa luego del sistema por se-
paración de materias volátiles en el separador de materias
volátiles 53 que utiliza aire 54 para arrastrar el bromo
molecular. El bromo 55 recuperado del separador de materias
volátiles 53 es otro de los productos comercialmente valio-
10 sos producidos por la invención.

La corriente 56 de salida del separador de mate-
rias volátiles que contiene sales, las cuales están consti-
tuidas por cloruro de sodio, sulfato de sodio y cloruro de
potasio, se neutraliza en 57, preferiblemente con hidróxi-
15 do de sodio, y luego se carga al evaporador-cristalizador
60. El evaporador-cristalizador 60 concentra adicionalmen-
te las sales restantes por la evaporación de agua 61, la
cual puede recuperarse como agua potable, y en el mismo
se separan cristales de cloruro de sodio y sulfato de so-
20 dio. Las condiciones operativas en el evaporador-cristali-
zador 60 se seleccionan y se mantienen de tal modo que la
evaporación no se lleva a cabo hasta tal punto que pudie-
ran formarse cristales de cloruro de potasio. Preferible-
mente, la evaporación en el evaporador-cristalizador 60 se
25 controla analizando la corriente 62 de salida de suspensión
para mantener la concentración de cloruro de potasio en la
corriente 62 entre aproximadamente 6 y 8%, preferiblemen-
te alrededor de 7%. La salida de suspensión 62 del evapora-
dor-cristalizador 60 se envía luego a una columna 63 cla-
sificadora por elutriación que separa la suspensión 62 en
30

1 una suspensión 64 rica en cristales de sulfato de sodio y
una suspensión 65 rica en cristales de cloruro de sodio.
Esta separación por elutriación es posible porque los cris-
tales de sulfato de sodio son cristales mucho más pequeños
5 que los cristales de cloruro de sodio. Por supuesto, la
suspensión 64 rica en sulfato de sodio contiene una concen-
tración menor de cristales de cloruro de sodio, y la sus-
pensión 65 rica en cloruro de sodio contiene una concentra-
ción menor de cristales de sulfato de sodio.

10 La suspensión 64 rica en cristales de sulfato de
sodio se centrifuga en la centrífuga 66 con agua de lavado
67. La torta 68 procedente de la centrífuga 66 se seca en
el secador 69 para formar sulfato de sodio anhidro (torta
de sal) comercialmente vendible que puede almacenarse en
15 el silo 70. La corriente de aguas madres 71 de la centri-
fuga 66 se separa de tal modo que una porción 72 de la co-
rriente 71 se recircula al clasificador 63 para proporcio-
nar solución adicional para la clasificación por elutria-
ción. La otra porción 73 de la corriente 71 de aguas ma-
dres se combina con una segunda corriente de aguas madres
20 74 para formar una segunda corriente combinada de aguas ma-
dres 75 que se lleva al reactor mezclador 76 como alimenta-
ción. La segunda corriente de aguas madres 74 se obtiene
de la centrífuga 77 en la que la suspensión 65 rica en clo-
25 ruro de sodio se separa en la corriente de aguas madres 74
y la torta 27 con ayuda del agua de lavado 78. La torta 27,
que comprende cristales de cloruro de sodio con una con-
centración mucho menor de cristales de sulfato de sodio,
es una de las principales fuentes de sal de recirculación
30 para el mezclador 26, que precede al primer evaporador-

1 cristalizador 30.

5 La corriente 75 de aguas madres combinadas contiene concentraciones importantes de cloruro de sodio, sulfato de sodio y cloruro de potasio, siendo la concentración de cloruro de sodio mucho mayor que las concentraciones de las otras dos sales. Si se utilizan como alimentación al procedimiento las soluciones de salmuera subproducto preferidas, la corriente 75 contendrá típicamente aproximadamente 21% de cloruro de sodio y 7% de tanto sulfato de sodio como cloruro de potasio.

10 El reactor mezclador 76 se utiliza para separar el sulfato residual (sulfato de sodio) del sistema antes de las etapas de recuperación del cloruro de potasio. Esta separación se consigue por adición de hidróxido de calcio 15 79 al reactor 76 para convertir el sulfato de sodio en sulfato de calcio e hidróxido de sodio. El hidróxido de calcio 79 utilizado en el reactor 76 puede obtenerse en el propio procedimiento por la conversión de una porción del óxido de calcio producido al comienzo del procedimiento. 20 Así, puede retirarse óxido de calcio del depósito de almacenamiento 17 en 83 y cargarse al apagador 84 junto con agua 85 para convertir el óxido de calcio en hidróxido de calcio. El producto hidróxido de calcio 79 se utiliza luego en el reactor 76. La corriente 80 de producto de la reacción del reactor 76 pasa a través del filtro 81 para separar un lodo 82 no utilizable que contiene sulfato de calcio antes de su tratamiento posterior. En este punto, la corriente 80 contiene principalmente cloruro de sodio, cloruro de potasio e hidróxido de sodio en una solución acuosa.

25 La corriente 80 de producto de reacción filtrada

30 04128

1 procedente del reactor 76 se trata con ácido clorhídrico
86 para convertir el hidróxido de sodio contenido en dicha
corriente en cloruro de sodio y agua. Esto produce una so-
lución acuosa tratada 87 que contiene concentraciones im-
5 portantes de sólo cloruro de sodio y cloruro de potasio.
La solución tratada 87 se envía como alimentación al evapo-
rador-cristalizador 89. La corriente de recirculación 88
puede alimentarse también al evaporador-cristalizador 89.

10 El evaporador-cristalizador 89 separa cantidades
sustanciales del agua restante 90 y cristaliza una porción
sustancial del cloruro de sodio contenido en la alimenta-
ción al cristalizador. La suspensión 91 que contiene cris-
tales de cloruro de sodio procedente del evaporador-crista-
lizador 89 se carga después a la centrífuga 92 junto con
15 una cantidad menor de agua de lavado 34, y dicha suspensión
91 se separa en una torta 28 que contiene cristales y una
corriente 93 de aguas madres. La corriente 93 de aguas ma-
dres comprende cloruro de potasio, una pequeña concentra-
ción de cloruro de sodio disuelto, y el agua restante. La
20 torta 28, que comprende cristales de cloruro de sodio junto
con una concentración menor de cloruro de potasio, es la
segunda fuente principal de sales de recirculación para el
mezclador 26, que precede al primer evaporador-cristaliza-
dor 30.

25 La corriente de aguas madres 93 se carga a un
cristalizador de vacío 94 que se hace operar a una tempera-
tura relativamente baja, del orden de aproximadamente 38°C,
en comparación con las temperaturas de operación de los
evaporadores-cristalizadores. En el cristalizador de vacío
30 94, el agua 95 se separa a vacío y se forman cristales de

1 cloruro de potasio produciéndose una suspensión 96 rica
en cristales de cloruro de potasio. Se emplean condiciones
adiabáticas en el cristalizador de vacío 94 para ayudar
a prevenir la cristalización del cloruro de sodio conteni-
5 do en la alimentación. La suspensión 96 se carga a la cen-
trífuga 97 junto con agua de lavado 98, y la suspensión
se separa en una torta 99 de cristales de cloruro de pota-
sio y una corriente 88 de aguas madres. La corriente de
aguas madres 88, que contiene cloruro de sodio y cloruro
10 de potasio disueltos, se recircula preferiblemente al eva-
porador-cristalizador 89. La torta 99 de cloruro de pota-
sio se alimenta al secador 100 para separar el agua restan-
te. El cloruro de potasio seco puede enviarse al silo de
almacenamiento 101 hasta el momento de su expedición.

15 En una realización preferida de la invención,
una porción 48 del cloruro de sodio producido por el pro-
cedimiento se trata para producir algunos de los productos
químicos consumidos por el procedimiento, junto con una di-
versidad de productos comerciales valiosos. De acuerdo con
20 esta realización preferida, cloruro de sodio 48 se envía
como alimentación a un mezclador 102 en el que se redissuel-
ve en agua 103. El cloruro de sodio disuelto 104 se envía
luego como alimentación a un sistema 105 de células elec-
trolíticas que electroliza la solución en hidrógeno y clo-
25 ro gaseosos, 106 y 107 respectivamente, y en hidróxido de
sodio. El hidróxido de sodio queda en solución y se separa
del sistema de células electrolíticas 105 en forma de una
solución de hidróxido de sodio 108 al 30-50%. Una porción
20 de esta solución 108 puede utilizarse después como una
30 parte de la alimentación de hidróxido de sodio al reactor-

1 --sedimentador 19, en el cual se añade una solución de hi-
dróxido de sodio para convertir las sales de magnesio en
hidróxido de magnesio. El resto de la solución 108 se en-
5 vía a concentradores 109 y 110 que están conectados en se-
rie. Estos concentradores se utilizan para evaporar el
agua en la que está disuelto el hidróxido de sodio. El hi-
dróxido de sodio concentrado 111 obtenido del segundo con-
centrador 110 se transfiere a un tambor de escamación 112
10 en el que el hidróxido de sodio se convierte en escamas
para formar el producto cáustico final en escamas que pue-
de almacenarse en el silo 113. Este hidróxido de sodio en
escamas es otro de los muchos productos comercialmente va-
liosos que pueden producirse por el procedimiento.

15 El cloro gaseoso 107 producido en las células
electrolíticas 105 se utiliza ventajosamente para produ-
cir dos productos comercialmente valiosos adicionales, clo-
ro líquido y ácido clorhídrico, ambos de los cuales pueden
utilizarse también en el propio procedimiento. Así, una
porción 114 del cloro gaseoso 107 se transfiere al licua-
20 dor 115 en el que el cloro gaseoso se licúa. Este cloro
licuado se almacena en el depósito de almacenamiento 116.
Una porción de este cloro líquido puede añadirse a la co-
rriente de aguas madres 50 en 52 para convertir el bromuro
de sodio en bromo molecular y cloruro de sodio. La otra
25 porción 117 del cloro gaseoso se carga a un horno 118 de
ácido clorhídrico junto con una porción del hidrógeno ga-
seoso 106 producido en las células electrolíticas 105. En
el horno 118, el hidrógeno y el cloro gaseosos se convier-
ten en cloruro de hidrógeno 119. Se añade agua al cloruro
de hidrógeno 119 en el absorbedor 120 para preparar una
30

1 solución de ácido clorhídrico, preferiblemente una solu-
ción concentrada que contiene aproximadamente 32% de clo-
5 ruro de hidrógeno. Esta solución puede almacenarse en el
depósito de almacenamiento 121. Si bien la solución de áci-
do clorhídrico concentrado es otro de los productos vendi-
bles producidos por el procedimiento, también se consume
en dos puntos diferentes en la realización preferida que
se describe aquí. Así, una porción 122 del ácido clorhídri-
co puede retirarse del depósito 121 y puede añadirse a la
10 corriente de aguas madres 50 en 51 y a la corriente 81 ago-
tada en sulfato separada del reactor 76 en 86. El hidróge-
no gaseoso 123 que no es necesario para la producción de
ácido clorhídrico puede recogerse en el depósito de alma-
cenamiento 124. Este hidrógeno puede venderse.

15 En la realización preferida que se ilustra, al
menos una porción del carbonato de sodio 13 utilizado en el
reactor 12 puede producirse a partir del gas de chimenea
emitido por las calderas empleadas para generar el vapor
de agua utilizado en las etapas de evaporación del proce-
20 dimiento. Así, el gas de chimenea, 130 en la Figura 4, se
carga a un reactor 131 junto con agua 132 e hidróxido de
sodio 20a para convertir las cenizas del gas de chimenea
en carbonato de sodio 13 que puede cargarse después al
reactor 12. La corriente de hidróxido de sodio 20a utiliza-
25 da en el reactor 131 se obtiene preferiblemente de la solu-
ción de hidróxido de sodio 108 producida por las células
electrolíticas 105.

Las temperaturas, presiones, condiciones de reac-
ción y otras condiciones de tratamiento empleadas en el
procedimiento generalmente no son críticas y serán conoci-

1 das para los expertos en la técnica, dados la secuencia de
las operaciones de tratamiento y otros detalles descritos
antes, teniendo en cuenta la composición de la alimenta-
ción, los costes de energías y servicios y otros factores
5 relativos a cualquier aplicación específica del procedi-
miento.

Ventajosamente, la suspensión 32 retirada del
primer evaporador-cristalizador 30 se halla a una tempera-
tura comprendida entre aproximadamente 93°C y 104°C, sien-
do la última temperatura el límite superior al que puede
10 retirarse la suspensión. Preferiblemente, la temperatura
de la suspensión 32 es aproximadamente 100°C. La tempera-
tura de recristalización en el segundo evaporador-crista-
lizador 39 está comprendida ventajosamente entre aproxima-
15 damente 46°C y 57,2°C, dado que esta temperatura debería
ser tan baja como fuese razonablemente posible. Preferible-
mente, esta temperatura es aproximadamente 52°C. Las tempe-
raturas empleadas en los restantes evaporadores-cristaliza-
dores son con ventaja de aproximadamente 93°C a 103,9°C,
20 prefiriéndose una temperatura de aproximadamente 100°C. Co-
mo se ha indicado antes, la temperatura del cristalizador
de vacío 94 es preferiblemente del orden de aproximadamen-
te 38°C. Adicionalmente, la temperatura de la alimentación
de agua salina es preferiblemente del orden de aproximada-
25 mente 41°C, aunque esta temperatura no es en absoluto crí-
tica.

Análogamente, los tipos específicos de equipo que
se emplean para la realización del procedimiento general-
mente no son críticos y serán conocidos para los expertos
en la técnica, dados los detalles descritos arriba y el vo-

1 lumen de agua salina que haya de tratarse, el coste de
energías y servicios, la disponibilidad del equipo y los
diversos otros factores conocidos por quienes trabajan en
esta técnica. Como se ha indicado arriba, no se necesita
5 equipo de aleaciones especiales para las etapas principa-
les del procedimiento. Así, generalmente puede emplearse
equipo de tratamientos químicos comúnmente asequible. Pre-
feriblemente, la totalidad de las etapas de evaporación-
-cristalización se combinan en un sistema de evaporadores
10 de efecto múltiple integrados. Esto tiene el efecto de re-
ducir sustancialmente la cantidad de vapor de agua necesa-
ria para las etapas de evaporación del agua.

La ventaja principal de la realización preferi-
da de la invención que se describe aquí es la posibilidad
15 de recuperar económicamente hidróxido de sodio, ácido clor-
hídrico, cloro, sulfato de sodio, cloruro de sodio, clo-
ruro de potasio, bromo, y otros compuestos comercialmente
vendibles, tales como óxido de magnesio y óxido de calcio,
a partir de soluciones de salmuera de instalaciones de de-
20 salinización, al mismo tiempo que se recupera prácticamen-
te la totalidad del agua contenida en la solución de sal-
muera como agua potable.

Con este procedimiento es posible recuperar mu-
cho más cloruro de sodio y una cantidad mucho mayor de
25 productos derivados de cloruro de sodio que lo que es po-
sible con los procedimientos convencionales. Además, las
realizaciones preferidas del procedimiento permiten la re-
cuperación de la totalidad de los otros productos quími-
cos antes indicados, grandes cantidades de agua potable
y sólo una pequeña cantidad de aguas residuales no utili-

1 zables. Como resultado, el procedimiento produce un valor
mayor de productos químicos vendibles por día que lo que
es posible con los procedimientos convencionales, aun cuan-
do las inversiones de capital y los costes de operación no
5 son significativamente mayores que para los procedimientos
convencionales de recuperación del cloruro de sodio.

Como ejemplo, pueden producirse las cantidades
aproximadas siguientes de productos en una instalación de
2230 toneladas métricas por día conducida de acuerdo con
10 las realizaciones preferidas descritas antes, utilizando
una alimentación de salmuera procedente de instalaciones
de desalinización con 6% de sales que tiene la composición
aproximada que se indica al comienzo de la descripción de
las realizaciones preferidas: 100 toneladas por día (t/d)
15 de hidróxido de sodio al 50%; 64 t/d de ácido clorhídrico
al 32%, 43,5 t/d de cloro; 13 t/d de sulfato de sodio; 15
t/d de cloruro de sodio; 9 t/d de óxido de magnesio; 3 t/d
de cloruro de potasio; 2 t/d de óxido de calcio; 1 t/d de
hidrógeno; 0,15 t/d de bromo; y 1970 t/d de agua potable.

20 Las realizaciones que se describen en esta memo-
ria tienen por objeto describir ciertas realizaciones pre-
feridas del procedimiento de recuperación de productos qui-
micos a partir de agua salina de la invención. Sin embar-
go, podría esperarse ciertamente que un experto en la téc-
25 nica fuese capaz de realizar muchas modificaciones y varia-
ciones de estas realizaciones preferidas sin desviarse del
espíritu o el alcance de la invención tal como se define
en las reivindicaciones siguientes.

1

REIVINDICACIONES

5

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

10

15

20

25

1ª.- Un procedimiento para la recuperación de productos químicos a partir de agua salina, que comprende: convertir los sulfatos contenidos en el agua salina en sulfato de sodio, y separar esencialmente la totalidad del calcio y el magnesio del agua salina para formar una primera solución agotada en magnesio y en calcio; mezclar la primera solución con cloruro de sodio recirculado para formar una segunda solución reforzada en cloruro de sodio; obtener por cristalización y separar después cristales de cloruro de sodio a partir de la segunda solución para formar una tercera solución; separar bromo de la tercera solución para formar una cuarta solución; obtener por cristalización cristales de cloruro de sodio y sulfato de sodio a partir de la cuarta solución para formar una quinta solución; separar los cristales de cloruro de sodio y sulfato de sodio unos de otros y de la quinta solución para formar una sexta solución; mezclar los cristales de cloruro de sodio separados de la quinta solución con la primera solución; separar sulfatos residuales de la sexta solución para formar una séptima solución; obtener por cristalización y separar después cristales de cloruro de sodio de la séptima solución para formar una octava solución;

1 mezclar los cristales de cloruro de sodio separados de la
séptima solución con la primera solución; y obtener por
cristalización y separar después cristales de cloruro de
potasio de la octava solución.

5 2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el que la obtención por cristalización y separación de
los cristales de cloruro de sodio a partir de la segunda
solución comprende: obtener por cristalización cristales
de cloruro de sodio a partir de la segunda solución; se-
10 parar los cristales de la segunda solución para formar
una primera solución de aguas madres; disolver los crista-
les separados en agua para formar una solución redisuelta;
obtener por recristalización cristales de cloruro de sodio
a partir de la solución redisuelta; separar los cristales
15 de cloruro de sodio de la solución redisuelta para formar
una segunda solución de aguas madres; y combinar las solu-
ciones primera y segunda de aguas madres para formar la
tercera solución.

20 3ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª,
en el que los cristales separados de la segunda solución
se disuelven en agua para formar una solución redisuelta
saturada de sales.

25 4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
que comprende adicionalmente mezclar la solución de la que
se han separado los cristales de cloruro de potasio con
la séptima solución para reforzar la alimentación a la
cristalización subsiguiente de cloruro de sodio.

5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el que la separación del magnesio del agua salina com-
prende añadir hidróxido de sodio al agua salina para con-

1 vertir el magnesio en hidróxido de magnesio y separar el hidróxido de magnesio de la solución.

5 6ª.- El procedimiento de la reivindicación 5ª, que comprende adicionalmente la calcinación del hidróxido de magnesio a óxido de magnesio.

10 7ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la separación del calcio del agua salina comprende añadir carbonato de sodio para convertir el calcio en carbonato de calcio y separar el carbonato de calcio de la solución.

8ª.- El procedimiento de la reivindicación 7ª, que comprende adicionalmente la calcinación del carbonato de calcio a óxido de calcio.

15 9ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que el agua salina es una solución de salmuera producida por la desalinización de agua del mar.

20 10ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que los cristales de cloruro de sodio y de sulfato de sodio contenidos en la quinta solución se separan unos de otros por clasificación mediante elutriación.

25 11ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, que comprende adicionalmente disolver al menos una porción de los cristales de cloruro de sodio separados de la segunda solución en agua para formar una novena solución; tratar electrolíticamente la novena solución para convertir la solución en hidrógeno y cloro gaseosos y en una décima solución que contiene hidróxido de sodio; concentrar una porción de la décima solución para formar hidróxido de sodio sólido comercialmente puro; licuar una porción del cloro gaseoso; y convertir una porción del hidró-

1 geno y el cloro gaseosos en ácido clorhídrico.

12^a.— Un procedimiento para la recuperación de
productos químicos a partir de agua salina, que compren-
de: convertir los sulfatos contenidos en el agua salina en
5 sulfato de sodio, y separar esencialmente la totalidad del
magnesio y el calcio del agua salina para formar una pri-
mera solución agotada en magnesio y en calcio; mezclar la
primera solución con cloruro de sodio recirculado para
formar una segunda solución reforzada en cloruro de sodio;
10 obtener por cristalización y separar después cristales de
cloruro de sodio a partir de la segunda solución para for-
mar una tercera solución; disolver los cristales de cloru-
ro de sodio separados en agua para formar una cuarta so-
lución; obtener por cristalización y separar después cris-
15 tales de cloruro de sodio a partir de la cuarta solución
para formar una quinta solución; combinar las soluciones
tercera y cuarta para formar una sexta solución; separar
bromo de la sexta solución para formar una séptima solu-
ción; obtener por cristalización cristales de cloruro de
20 sodio y sulfato de sodio a partir de la séptima solución
para formar una octava solución; separar los cristales de
cloruro de sodio y los cristales de sulfato de sodio unos
de otros y de la octava solución para formar una novena
solución; mezclar los cristales de cloruro de sodio sepa-
25 rados de la octava solución con la primera solución; se-
parar sulfatos residuales de la novena solución para for-
mar una décima solución; obtener por cristalización y se-
parar luego cristales de cloruro de sodio de la décima so-
lución para formar una undécima solución; mezclar los cris-
30 tales de cloruro de sodio separados de la décima solución

1 con la primera solución; obtener por cristalización y se-
parar luego cristales de cloruro de potasio de la undéci-
ma solución para formar una duodécima solución; y mezclar
5 la duodécima solución con la décima solución para refor-
zar la alimentación a la cristalización subsiguiente de
cloruro de sodio.

13^a.— El procedimiento de la reivindicación 12^a,
en el que la cuarta solución es una solución saturada de
sales.

10 14^a.— El procedimiento de la reivindicación 12^a,
en el que la separación del magnesio y el calcio del agua
salina comprende: añadir carbonato de sodio al agua salina
para convertir el sulfato de calcio en carbonato de calcio
15 y sulfato de sodio y separar el carbonato de calcio para
formar una solución agotada en calcio; y añadir hidróxido
de sodio a la solución agotada en calcio para convertir
los compuestos de magnesio en hidróxido de magnesio, sul-
fato de sodio y cloruro de sodio y separar el hidróxido
de magnesio para formar la primera solución agotada en
20 magnesio y en calcio.

15^a.— El procedimiento de la reivindicación 14^a,
que comprende adicionalmente la calcinación del hidróxido
de magnesio separado a óxido de magnesio y la calcinación
del carbonato de calcio separado a óxido de calcio.

25 16^a.— El procedimiento de la reivindicación 12^a,
en el que el agua salina es una solución de salmuera pro-
ducida por la desalinización de agua del mar.

17^a.— El procedimiento de la reivindicación 12^a,
en el que los cristales de cloruro de sodio y los crista-
les de sulfato de sodio contenidos en la octava solución

1 se separan unos de otros mediante clasificación por elutriación.

5 18^a.— Un procedimiento para la recuperación de productos químicos a partir de agua salina, que comprende:

añadir carbonato de sodio al agua salina para convertir el sulfato de calcio en carbonato de calcio y sulfato de sodio; separar el carbonato de calcio para formar una primera solución, y calcinar el carbonato de calcio separado a óxido de calcio; añadir hidróxido de sodio a la primera solución para convertir el cloruro de magnesio y el sulfato de magnesio en hidróxido de magnesio, sulfato de sodio y cloruro de sodio, separar el hidróxido de magnesio para formar una segunda solución, y calcinar el hidróxido de magnesio separado a óxido de magnesio; mezclar la segunda solución con cloruro de sodio recirculado para formar una tercera solución reforzada con cloruro de sodio; obtener por cristalización y separar luego cristales de cloruro de sodio de la tercera solución para formar una cuarta solución; disolver los cristales de cloruro de sodio separados en agua para formar una quinta solución; recristalizar y separar después cristales de cloruro de sodio de la quinta solución para formar una sexta solución; combinar las soluciones cuarta y sexta para formar una séptima solución; añadir ácido clorhídrico y cloro a la séptima solución para convertir bromuro de sodio en cloruro de sodio y bromo para formar una octava solución, separar el bromo de la octava solución por separación de materias volátiles, y neutralizar luego la solución de la que se ha separado el bromo por separación de materias volátiles para formar una novena solución; obtener por cristaliza-

10
15
20
25
30

1 ción cristales de cloruro de sodio y sulfato de sodio a partir de la novena solución para formar una décima solución; separar los cristales de cloruro de sodio y los de sulfato de sodio de la décima solución para formar una

5 suspensión rica en cristales de cloruro de sodio y una suspensión rica en cristales de sulfato de sodio; separar los cristales de sulfato de sodio de la suspensión rica en cristales de sulfato de sodio para formar una undécima solución; separar los cristales de cloruro de sodio de la

10 suspensión rica en cristales de cloruro de sodio para formar una duodécima solución; mezclar los cristales de cloruro de sodio separados de la suspensión rica en cristales de cloruro de sodio con la segunda solución para reforzar la segunda solución; combinar las undécima y duodécima so-

15 luciones para formar una decimotercera solución; añadir hidróxido de calcio a la decimotercera solución para convertir el sulfato de sodio residual en hidróxido de sodio y sulfato de calcio y separar después el sulfato de calcio para formar una solución decimocuarta; añadir ácido clor-

20 hídrico a la decimocuarta solución para convertir el hidróxido de sodio en cloruro de sodio y formar una decimoquinta solución; obtener por cristalización y separar después cristales de cloruro de sodio a partir de la decimoquinta solución para formar una decimosexta solución; mez-

25 clar los cristales de cloruro de sodio separados de la decimoquinta solución con la segunda solución para reforzar la segunda solución; obtener por cristalización y separar después cristales de cloruro de potasio a partir de la decimosexta solución para formar una decimoséptima solución; y mezclar la decimoséptima solución con la decimo-

30

1 quinta solución para reforzar la decimoquinta solución para la cristalización.

5 19ª.- El procedimiento de la reivindicación 16ª, que comprende adicionalmente el secado de los cristales de sulfato de sodio separados de la suspensión rica en cristales de sulfato de sodio y el secado de los cristales de cloruro de potasio separados de la decimosexta solución.

10 20ª.- El procedimiento de la reivindicación 18ª, en el que el agua salina es una solución de salmuera producida por la desalinización de agua del mar.

15 21ª.- El procedimiento de la reivindicación 18ª, en el que las soluciones tercera, quinta, novena y decimoquinta se cristalizan en cristalizadores evaporadores.

20 22ª.- El procedimiento de la reivindicación 21ª, en el que el agua evaporada del cristalizador evaporador en el que se cristaliza la quinta solución suministra al menos una parte del agua utilizada para formar la quinta solución.

25 23ª.- El procedimiento de la reivindicación 18ª que comprende adicionalmente: disolver una porción de los cristales de cloruro de sodio separados de la quinta solución en agua para formar una decimooctava solución; tratar electrolíticamente la decimooctava solución para convertir la solución en hidrógeno y cloro gaseosos y en una decimonovena solución que contiene hidróxido de sodio; licuar una porción del cloro; y convertir una porción del hidrógeno y el cloro gaseosos en ácido clorhídrico.

30 24ª.- El procedimiento de la reivindicación 23ª, en el que una porción de la decimonovena solución se aña-

1 de a la alimentación de agua salina.

25^a.— El procedimiento de la reivindicación 23^a,
que comprende adicionalmente hacer reaccionar gas de chi-
menea con agua para producir hidróxido de sodio y carbo-
5 nato de sodio, y añadir después el hidróxido de sodio a
la alimentación de agua salina y el carbonato de sodio a
la primera solución.

26^a.— El procedimiento de la reivindicación 24^a,
en el que la porción de la decimonovena solución no añadi-
10 da a la alimentación de agua salina se concentra para dar
hidróxido de sodio sólido comercialmente puro.

27^a.— El procedimiento de la reivindicación 18^a,
en el que una porción del óxido de calcio se apaga con
15 agua para formar hidróxido de calcio y el hidróxido de cal-
cio se añade a la decimotercera solución.

28^a.— Un procedimiento para la recuperación de
productos químicos a partir de agua salina, que comprende:
convertir los sulfatos contenidos en el agua salina en sul-
fato de sodio, y separar esencialmente la totalidad del
20 magnesio y el calcio del agua salina para formar una pri-
mera solución agotada en magnesio y en calcio; mezclar
la primera solución con cloruro de sodio recirculado para
formar una segunda solución reforzada en cloruro de sodio;
obtener por cristalización y separar luego cristales de
25 cloruro de sodio de la segunda solución para formar una
tercera solución; obtener por cristalización cristales de
cloruro de sodio y cristales de sulfato de sodio de la ter-
cera solución para formar una cuarta solución; separar los
cristales de cloruro de sodio y de sulfato de sodio conte-
nidos en la cuarta solución unos de otros; separar el sul-

1 - fato de sodio de la solución; y mezclar los cristales de cloruro de sodio separados de la cuarta solución con la primera solución.

5 29ª.- Un procedimiento para la recuperación de productos químicos a partir de agua salina.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12.DIC.1978

P.A.

Fernando de Elzaburu
Per Madrid.



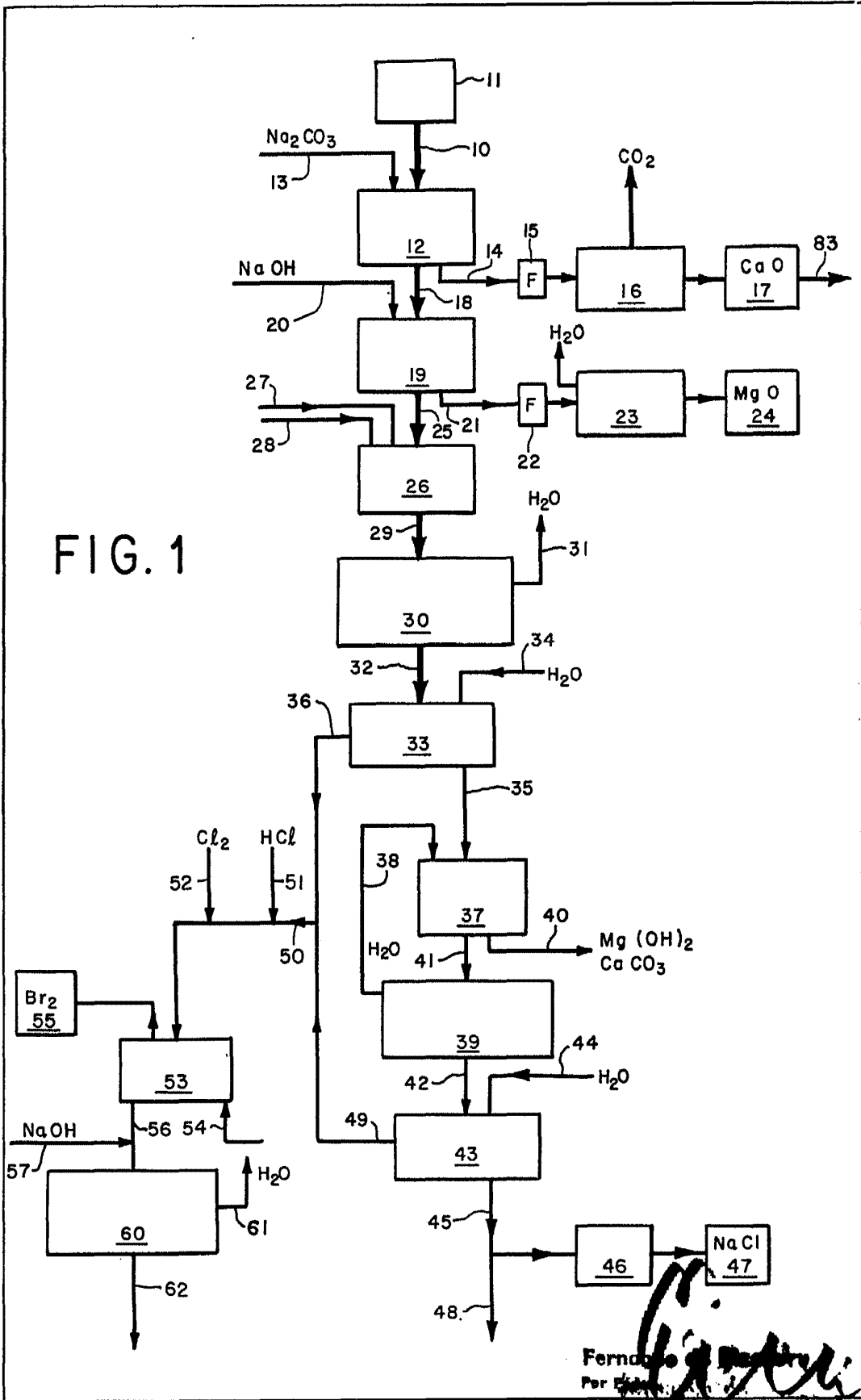


FIG. 1

Fernando
Per...

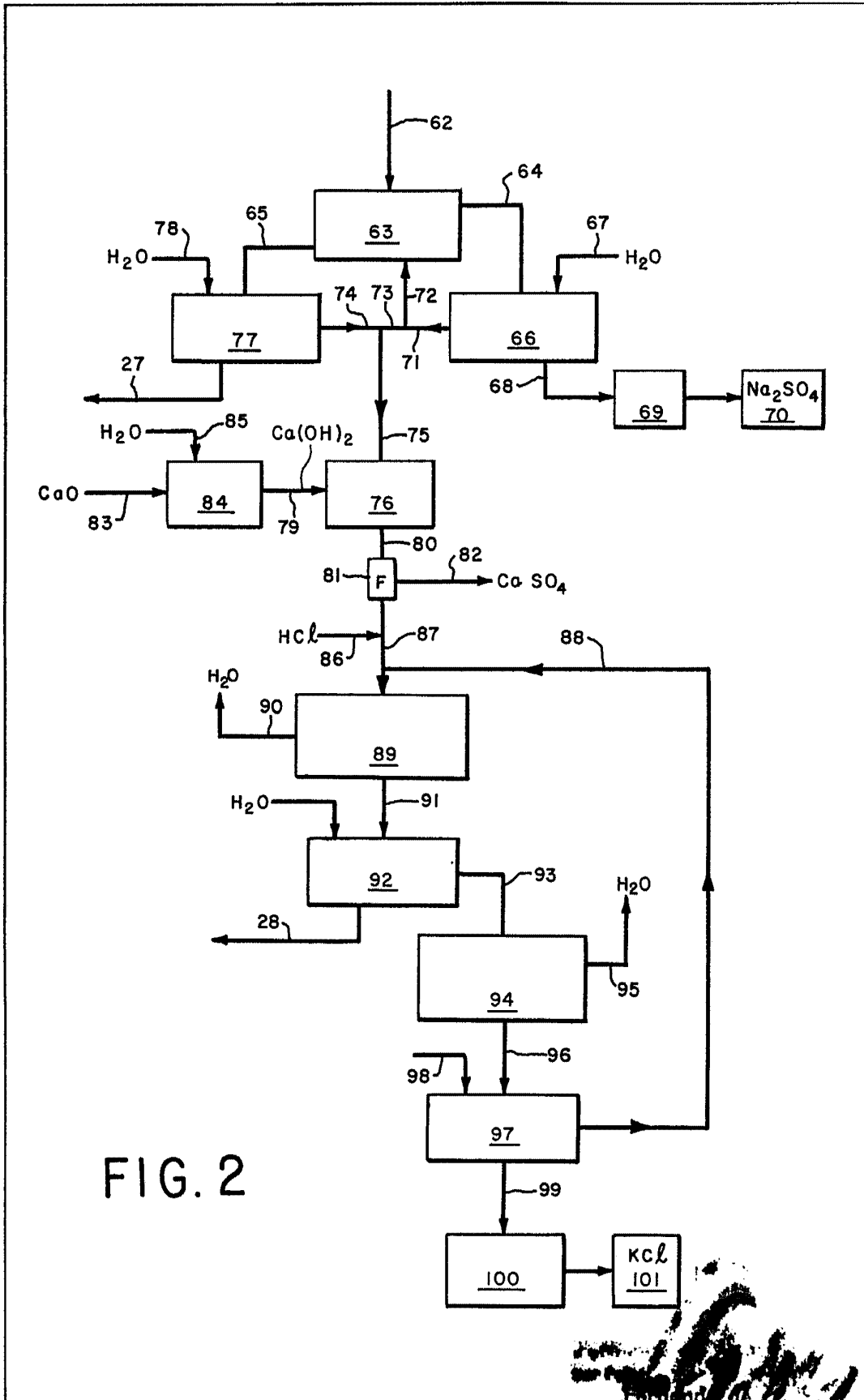


FIG. 2

[Handwritten signature]

