

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 348**

51 Int. Cl.:

C01F 11/22 (2006.01)

C02F 1/58 (2006.01)

B01D 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2004 E 04772001 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015 EP 1716081**

54 Título: **Procedimiento de producción de fluoruro de calcio, procedimiento de reutilización y procedimiento de reciclaje correspondientes**

30 Prioridad:

21.01.2004 JP 2004013191

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.03.2016

73 Titular/es:

**MORITA CHEMICAL INDUSTRIES CO. LTD.
(100.0%)
4-1-3, KYUTAROU-MACHI, CHUO-KU
OSAKA-SHI, OSAKA 5410056, JP**

72 Inventor/es:

**MOMOTA, KUNITAKA;
YAMAMOTO, KAZUMASA;
INOUE, YOUICHI y
WATANABE, SHUUICHI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 562 348 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de fluoruro de calcio, procedimiento de reutilización y procedimiento de reciclaje correspondientes

Campo de la invención

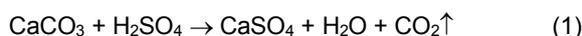
5 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de fluoruro de calcio con tal pureza y tamaño de partículas que se va a utilizar como materia prima para producir fluoruro de hidrógeno tal como está, a partir de un efluente que contiene fluoruro que contiene poco ácido fluorhídrico pero una concentración relativamente elevada de fluoruro, o de un efluente que contiene ácido fluorhídrico. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para reaccionar ácido clorhídrico subproducido en una reacción con una sal alcalina de calcio para preparar una solución acuosa de cloruro de calcio, y reutilizar la solución acuosa como una fuente de calcio para recuperar fluoruro de calcio. La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento para reciclar el fluoruro de calcio recuperado.

Antecedentes de la invención

15 En un procedimiento de tratamiento de un efluente que contiene fluoruro que contiene poco ácido fluorhídrico o un efluente que contiene ácido fluorhídrico, los efluentes reaccionan generalmente con un compuesto de calcio tal como hidróxido de calcio, óxido de calcio, carbonato de calcio o cloruro de calcio, y el fluoruro se fija como un fluoruro de calcio moderadamente soluble.

20 Por consiguiente, el fluoruro de calcio recuperado se flocula con un floculante, puesto que tiene tamaños de partículas demasiado pequeños para filtrarse tal como están, y el floculo formado se deposita en un espesante o similares y se filtra mediante una prensa de filtro o similares. Por este motivo, el fluoruro de calcio posee un contenido en humedad de hasta un 50 a 60 %, lo cual es incapaz de reutilizarse en aplicaciones industriales debido a los grandes contenidos de impurezas tales como cloro. Además, debido al gran volumen de impurezas, los problemas de eliminación de residuos merecen tenerse en cuenta.

25 Se han realizado intentos para aumentar el tamaño de partículas para formar fluoruro de calcio manteniendo intacta la estructura de un carbonato de calcio natural al pasar un efluente que contiene fluoruro a través del carbonato de calcio natural cuyo tamaño de partículas se uniforma (por ejemplo, véanse la literatura de patentes 1 y 2). Estos procedimientos implican la generación de un gas de dióxido de carbono en el procedimiento, la formulación de un floculo de fluoruro de calcio, o la parte central del carbonato de calcio permanece sin reaccionar. El fluoruro de calcio recuperado no tiene tamaño de partículas o problemas de fluidez, pero contiene aproximadamente 3 a 7 % en el mejor de los casos y 10-15 % en promedio de carbonato de calcio, que genera una gran cantidad de gas de dióxido de carbono y agua mediante la reacción de la expresión (1) cuando se utiliza como materia prima para producir fluoruro de hidrógeno, y por consiguiente, crea el problema de reducción del rendimiento de fluoruro de hidrógeno y provoca la inestabilidad de la operación y una grave corrosión del aparato. Por ejemplo, existe un informe sobre el tratamiento para mezclar varios porcentajes de fluoruro de calcio recuperado por el procedimiento con fluorita (por ejemplo, véase la literatura no patente 1).
Fórmula de reacción 1



Literatura de patente 1

40 Patente Japonesa abierta a inspección pública n.º 06-063561 (solicitante: Kurita Water Industries Ltd. y Hashimoto Chemical Co., Ltd., Título de la invención: aparato para tratar agua que contiene fluoruro)

Literatura de patente 2

Patente Japonesa abierta a inspección pública n.º 06-063563 (solicitante: Kurita Water Industries Ltd. y Hashimoto Chemical Co., Ltd., Título de la invención: procedimiento para tratar agua que contiene fluoruro)

Literatura no patente 1

45 Organización para el Desarrollo de Nueva Energía y Tecnología Industrial "*Progressive Report 51101125 on development of technology related to prevention of global warming and HFC-23 destruction technology* (2001)" presentado en marzo de 2002 (Consignatario: Asociación de Gestión Ambiental para la Industria de Japón)

50 Para un efluente diluido que contiene fluoruro que contiene varios cientos ppm de fluoruro, existe una tecnología de crecimiento de cristales de fluoruro de calcio en partículas con grandes tamaños (por ejemplo, véanse la literatura de patentes 3 y 4, y las literaturas no patentes 2 y 3), pero aún no se ha establecido una tecnología para reutilizar una sustancia recuperada, puesto que el procedimiento tiene un rendimiento pequeño para su escala, requiere una etapa de pulverización debido a que presenta tamaños de partículas demasiado grandes como 0,5 a 1 mm para utilizar el fluoruro de calcio recuperado como materia prima en la producción de fluoruro de hidrógeno, y presenta un problema con la selección de un cristal germen.

55 Literatura de patente 3

Patente Japonesa abierta a inspección pública n.º 2003-225680 (solicitante: Organo Corporation, Título de la invención: procedimiento para tratar un efluente que contiene fluoruro)

Literatura de patente 4

Patente Japonesa abierta a inspección pública n.º 2003-305458 (solicitante: Organo Corporation, Título de la invención: procedimiento para tratar un efluente que contiene fluoruro)

Literatura no patente 2

5 Takayuki Hashimoto de Organo Corporation, "*fluorinated acid recycling technology using crystallization method*" Clean Technology, publicado en mayo, Japan Industrial Publishing Co., Ltd., mayo de 2001, páginas 40 a 42.

Literatura no patente 3

Haruki Myouga de Organo Corporation, "*recovering water and material from effluent*" Journal of Chemical Engineering of Japan, publicado en enero, Society of Chemical Engineers, Japón, enero de 2004, páginas 54 a 56.

10 El fluoruro de calcio recuperado obtenido a partir del carbonato de calcio cuyas partículas se uniforman o del fluoruro de calcio recuperado obtenido mediante el crecimiento cristalino, puede utilizarse como materia prima para la producción de fluoruro de hidrógeno al mezclar varios porcentajes de los mismos con fluorita que es la materia prima para tal fin, pero los fluoruros de calcio recuperados poseen la pureza de aproximadamente 92 a 97 %, poseen grandes fluctuaciones en una pérdida al fuego (una pérdida en peso cuando se calienta en condiciones de temperatura de 500 a 600 °C durante varias horas) y en impurezas. Por consiguiente, existen dificultades en el análisis y la gestión de la operación, y surge un problema importante con el costo requerido para ello.

15 El fluoruro de calcio recuperado presenta en general problemas de tamaño pequeño medio de partículas, mucha aglomeración secundaria, un área superficial específica muy grande, una baja densidad aparente, un contenido elevado en humedad, una gran pérdida al fuego, una gran cantidad de impurezas tales como cloro, y similares. Por consiguiente, apenas se utiliza como materia prima para producir fluoruro de hidrógeno, debido a los problemas que causan polvo en el secado, mezcla pobre con fluorita, elevada reactividad con ácido sulfúrico, aumento de las impurezas de cloro y similares.

20 El documento JP-A-56144792 desvela la purificación de aguas residuales mediante la reacción del componente de flúor con un compuesto de Ca, por ejemplo, Ca(OH)₂, seguido del ajuste del pH inferior a 3.

25 Divulgación de la invención

Un objeto de la presente invención es precipitar de manera eficiente la mayor parte del fluoruro como fluoruro de calcio que posee tamaños de partículas adecuados y elevada pureza para la producción de fluoruro de hidrógeno, a partir de un efluente que contiene fluoruro que contiene poco ácido fluorhídrico y una concentración relativamente elevada de fluoruro, o de un efluente que contiene ácido fluorhídrico, con el fin de recuperar el precipitado, y así proporcionarlo principalmente como materia prima para producir fluoruro de hidrógeno. Según la presente invención, puede reducirse una gran cantidad de residuos industriales asociados con el tratamiento de fijación de fluoruro, y puede prepararse fluoruro de hidrógeno que es un material clave en una industria química del fluoruro sin utilizar un fluoruro de calcio natural pobre en recursos (fluorita).

30 Como resultado de investigaciones intensivas para alcanzar los objetos anteriores, los presentes inventores han descubierto una tecnología para recuperar fácilmente el fluoruro de calcio que tiene una pureza, tamaños de partículas adecuados y densidad aparente adecuada para la preparación de fluoruro de hidrógeno, al elaborar una composición de la solución y una condición de la síntesis durante la reacción. Por consiguiente, también se descubrió que el fluoruro de calcio obtenido posee grandes tamaños de partículas, y posee la ventaja de no tener solo una elevada pureza, sino también un contenido bajo de sílice y arsénico, cuyos elementos causan problemas en una fluorita natural.

40 Es decir, la presente invención, definida por las reivindicaciones 1 y 3, se refiere a los siguientes aspectos (1) a (13):

(1) Un procedimiento de producción de fluoruro de calcio, comprendiendo dicho procedimiento la introducción de un efluente que contiene fluoruro junto con una solución acuosa de cloruro de calcio en un sistema de reacción en condiciones ácidas con ácido clorhídrico para depositar partículas de fluoruro de calcio de un tamaño relativamente grande con una pureza del 98 % o superior, y a continuación la recuperación de dichas partículas;

(2) El procedimiento según el aspecto (1), en el que dichas condiciones ácidas con ácido clorhídrico son pH 2 o inferior;

(3) El procedimiento según el aspecto (1), en el que el efluente que contiene fluoruro y/o la solución acuosa de cloruro de calcio contienen ácido clorhídrico, o una solución acuosa de ácido clorhídrico se introduce por separado de forma continua o intermitente en el sistema de reacción;

(4) El procedimiento según el aspecto (1), en el que la reacción se lleva a cabo de 30 a 90 °C;

(5) El procedimiento según el aspecto (1), en el que el producto de fluoruro de calcio posee un tamaño medio de partículas de 5 a 300 µm;

(6) Un procedimiento de reutilización que comprende la reacción de una parte o la totalidad de ácido clorhídrico, contenido en la solución tras la recuperación del fluoruro de calcio formado por la reacción, con una sal de calcio tal como hidróxido de calcio, óxido de calcio y carbonato de calcio para formar cloruro de calcio, y el uso de la solución acuosa de cloruro de calcio formada como la solución acuosa de cloruro de calcio según el aspecto (1);

(7) Un procedimiento para la producción de fluoruro de calcio, comprendiendo dicho procedimiento la introducción de un efluente que contiene ácido fluorhídrico junto con una solución acuosa de cloruro de calcio en

un sistema de reacción en condiciones ácidas con ácido clorhídrico para depositar partículas de fluoruro de calcio de un tamaño relativamente grande con una pureza del 98 % o superior, y a continuación la recuperación de dichas partículas;

(8) El procedimiento según el aspecto (7), en el que dichas condiciones ácidas con ácido clorhídrico son pH 2 o inferior;

(9) El procedimiento según el aspecto (7), en el que el efluente que contiene ácido fluorhídrico y/o la solución acuosa de cloruro de calcio contienen ácido clorhídrico, o una solución acuosa de ácido clorhídrico se introduce por separado de forma continua o intermitente en el sistema de reacción;

(10) El procedimiento según el aspecto (7), en el que la reacción se lleva a cabo de 30 a 90 °C;

(11) El procedimiento según el aspecto (7), en el que el producto de fluoruro de calcio posee un tamaño medio de partículas de 5 a 300 µm;

(12) Un procedimiento de reutilización que comprende la reacción de una parte o la totalidad de ácido clorhídrico, contenido en la solución tras la recuperación de fluoruro de calcio formado por la reacción, con una sal de calcio tal como hidróxido de calcio, óxido de calcio y carbonato de calcio para formar cloruro de calcio, y el uso de la solución acuosa de cloruro de calcio formada como la solución acuosa de cloruro de calcio según el aspecto (7);

(13) Un procedimiento de reciclaje de fluoruro de calcio, caracterizado porque el fluoruro de calcio recuperado por el procedimiento según el aspecto (1) o (7) se suministra como materia prima para producir fluoruro de hidrógeno.

Descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama esquemático que muestra un ejemplo de una planta a pequeña escala utilizada para recuperar fluoruro de calcio.

La Figura 2 es un diagrama esquemático que muestra un ejemplo de una planta a pequeña escala en la que se añade una línea para enviar un líquido madre a un depósito de almacenamiento del efluente a partir de un depósito de almacenamiento del líquido madre con un bomba de envío del líquido madre a la planta a pequeña escala mostrada en la Figura 1.

Explicación de los números de referencia

1: depósito de almacenamiento del efluente, 1p: bomba de dosificación para el efluente, 2: depósito de almacenamiento de la solución acuosa de cloruro de calcio, 2p: bomba de dosificación para la solución acuosa de cloruro de calcio, 3: depósito de cristalización, 4: depósito de suspensión de fluoruro de calcio, 5: extractor centrífugo, 6: depósito de almacenamiento del líquido madre, 6p: bomba de envío del líquido madre, 7: depósito productor de la solución acuosa de cloruro de calcio, 7p: bomba de envío de la solución acuosa de cloruro de calcio.

Mejor modo de realizar la invención

En la presente invención, un efluente que contiene fluoruro o un efluente que contiene ácido fluorhídrico se introduce en un sistema de reacción junto con una solución acuosa de cloruro de calcio en condiciones ácidas con ácido clorhídrico, preferentemente en condiciones ácidas con ácido clorhídrico de pH 2 o inferior, por ejemplo, en condiciones ácidas con ácido clorhídrico, en la que la solubilidad del fluoruro de calcio es 0,05 % o superior. Entonces, el fluoruro de calcio puede crecer en cristales que poseen una pureza elevada del 98 % o superior y grandes tamaños de partículas.

Por consiguiente, el fluoruro de calcio obtenido seguido de lavado y secado, puede utilizarse sin problema alguno como materia prima en una planta de producción de fluoruro de hidrógeno existente.

Además, en la presente invención, tras haberse recuperado el fluoruro de calcio cristalizado del efluente que contiene fluoruro, se hace reaccionar una parte o la totalidad del ácido clorhídrico restante en la solución con un compuesto de calcio tal como hidróxido de calcio, óxido de calcio y carbonato de calcio para formar cloruro de calcio, y la solución acuosa de cloruro de calcio resultante se vuelve a utilizar para el tratamiento del efluente que contiene fluoruro.

Además, en la presente invención, tras haberse recuperado el fluoruro de calcio cristalizado, se hace reaccionar una parte o la totalidad del ácido clorhídrico subproducido mediante una reacción de cloruro de calcio con ácido fluorhídrico en un efluente que contiene ácido fluorhídrico con un compuesto de calcio tal como hidróxido de calcio, óxido de calcio y carbonato de calcio, para formar cloruro de calcio, y la solución acuosa de cloruro de calcio se reutiliza para el tratamiento del efluente que contiene ácido fluorhídrico.

De este modo puesto que se hace reaccionar una parte o la totalidad del ácido clorhídrico con un compuesto de calcio tal como hidróxido de calcio, óxido de calcio y carbonato de calcio para producir una solución acuosa de cloruro de calcio, el procedimiento puede evitar el uso excesivo del compuesto de calcio para el fluoruro, mientras permanece una gran cantidad de calcio sin reaccionar en el tratamiento para fijar directamente el fluoruro con el uso de los compuestos de calcio previos.

Además, según la presente invención, la mayor parte del fluoruro de fluoruro de calcio permaneció soluble en la solución tras la reacción de un efluente que contiene fluoruro o se fija un efluente que contiene ácido fluorhídrico con

una solución acuosa de cloruro de calcio por la deposición de fluoruro de calcio, cuando la solución resultante reacciona con un compuesto de calcio tal como hidróxido de calcio, óxido de calcio y carbonato de calcio para producir una solución acuosa de cloruro de calcio, que se impulsa por el aumento de la concentración de ion calcio y también por el aumento del pH. Como resultado, puede reducirse el fluoruro en la solución acuosa de cloruro de calcio obtenida en un contenido tan bajo como aproximadamente 10 ppm.

Un exceso de solución acuosa de cloruro de calcio producido en un procedimiento según la presente invención puede suministrarse para el cloruro de calcio industrial tras concentrarse en una concentración apropiada.

La presente invención se describirá adicionalmente de manera específica. En un procedimiento de tratamiento de un efluente que contiene fluoruro que contiene poco ácido fluorhídrico y una elevada concentración de fluoruro, o un efluente que contiene ácido fluorhídrico, el efluente reacciona normalmente con un compuesto de calcio soluble en agua tal como cal, cal apagada y cloruro de calcio para mantener la neutralidad, y así la mayor parte del fluoruro se fija como un fluoruro de calcio moderadamente soluble que presenta una solubilidad de aproximadamente 0,002 %.

El fluoruro de calcio obtenido por tal tratamiento de fijación se fabrica para ser un flóculo con un floculante, puesto que tiene tamaños de partículas demasiado pequeños para filtrarse como un estado obtenido, y a continuación el flóculo se deposita con un floculante y se filtra mediante una prensa de filtro. Por ello, el fluoruro de calcio contiene una humedad de hasta 50 a 80 %, no solo no es incapaz de reutilizarse en aplicaciones industriales, sino que también presenta un gran volumen, y por consiguiente crea un problema de eliminación de residuos.

Con el fin de resolver el problema, se ha intentado formar fluoruro de calcio que presenta la estructura de un carbonato de calcio casi mantenida por la reacción de carbonato de calcio natural que posee los tamaños de partículas uniformados con fluoruro de hidrógeno (véase la expresión (2)), y se adopta por diversas empresas. En el procedimiento, la mayor parte del carbonato de calcio se recupera como fluoruro de calcio mientras se mantiene los tamaños de partículas, pero el fluoruro de calcio recuperado presenta un problema al dejar aproximadamente 3 a 10 % de carbonato de calcio en su parte central como carbonato de calcio sin reaccionar con respecto al total, puesto que el gas de dióxido de carbono apenas es extraíble con el aproximamiento a la parte central, e inhibe un progreso adicional de la reacción. El procedimiento también presenta un problema de formación de un flóculo de fluoruro de calcio de partículas finas junto con la generación del gas de dióxido de carbono. Además, el procedimiento no puede aplicarse directamente a un efluente que contiene fluoruro neutro, aunque se requiere utilizar un líquido tratado con una gran cantidad de ácido añadido correspondiente al contenido de fluoruro.

Fórmula de reacción 2



Para un efluente diluido que contiene fluoruro que contiene aproximadamente varios cientos ppm de fluoruro, existe una tecnología de crecimiento de cristales de fluoruro de calcio en cristales germen en partículas con grandes tamaños, ajustando el pH a aproximadamente neutro y a continuación se añade una solución acuosa de cloruro de calcio diluido junto con los cristales germen en un lecho fluidizado para que reaccionen. La tecnología trata una pequeña cantidad para su escala, debido a que los cristales germen utilizados presentan tamaños de partículas tan grandes como 100 a 200 μm y un área superficial específica pequeña; y requiere pulverización con el fin de utilizar el fluoruro de calcio recuperado como materia prima para la preparación de fluoruro de hidrógeno debido a que presenta tamaños de partículas grandes como 0,5 a 1 mm. En el procedimiento previo, si el fluoruro de calcio se emplea como los cristales germen, la pureza del fluoruro de calcio recuperado puede ser aproximadamente 93 a 98 %. No obstante, las impurezas con baja solubilidad se precipitan simultáneamente y disminuyen la pureza del fluoruro de calcio.

Además, en ambos procedimientos de utilización de carbonato de calcio y de utilización de cristales germen, se reducen los intervalos de los tamaños de partículas utilizables de carbonato de calcio y de cristales germen, se requiere un costo para clasificarlos, y se utiliza una materia prima inesperadamente cara.

Según el procedimiento de la presente invención en el que se introduce simultáneamente y se hace reaccionar un efluente que contiene fluoruro o un efluente que contiene ácido fluorhídrico con una solución acuosa de cloruro de calcio en condiciones ácidas con ácido clorhídrico, en condiciones ácidas con ácido clorhídrico de pH 2 o inferior, la solubilidad del fluoruro de calcio puede aumentarse aunque varía con la concentración de ácido clorhídrico o una condición de síntesis. Por ejemplo, cuando la concentración de ácido clorhídrico en una solución de reacción es del 3 %, la solubilidad del fluoruro de calcio puede aumentar hasta aproximadamente 0,2 %, y cuando la concentración de ácido clorhídrico en la solución de reacción es del 6 %, la solubilidad del fluoruro de calcio es de aproximadamente 0,4 %.

Por consiguiente, el procedimiento de la presente invención puede aumentar la solubilidad del fluoruro de calcio en un sistema de reacción; concibe un procedimiento para la introducción de un efluente que contiene fluoruro o un efluente que contiene ácido fluorhídrico y una solución acuosa de cloruro de calcio en el sistema de reacción; de esta manera, crecen los cristales de fluoruro de calcio sin formar el enturbiamiento debido a los fluoruros de calcio finos, incluso cuando se utiliza el efluente que contiene fluoruro que contiene una elevada concentración de fluoruro o el efluente que contiene ácido fluorhídrico y una solución acuosa que contiene una elevada concentración de

cloruro de calcio; y debido a esto, se puede obtener fácilmente cristales de fluoruro de calcio con elevada pureza y tamaños de partículas grandes. El fluoruro de calcio que se ha obtenido en el procedimiento previo se lavó a continuación ligeramente y se secó, puede utilizarse como materia prima para una planta de producción de fluoruro de hidrógeno existente, sin crear un problema físico y cualitativo.

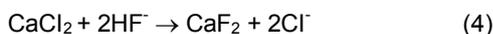
5 En la presente invención, el procedimiento para reaccionar un efluente que contiene fluoruro o un efluente que contiene ácido fluorhídrico con una solución acuosa de cloruro de calcio mediante su introducción de forma simultánea, puede realizarse en un sistema de procesamiento por lotes, aunque preferentemente en un sistema continuo tal como un sistema de lecho fluidizado, un sistema de semilote o un sistema de desbordamiento continuo. Además, el procedimiento para introducir el efluente que contiene fluoruro o el efluente que contiene ácido fluorhídrico y la solución acuosa de cloruro de calcio en un sistema de reacción emplea preferentemente un procedimiento para dispersarlos de manera eficiente en el sistema de reacción tal como una boquilla de pulverización y un tubo de inserción con varios orificios pequeños, y una bomba de dosificación controlable con precisión para controlar el caudal. Sin embargo, la presente invención no se limita solo a estos procedimientos de introducción.

15 Cuando se trata un efluente que contiene ácido fluorhídrico, una gran cantidad de ácido clorhídrico existe de forma natural en un sistema de reacción puesto que se forma ácido clorhídrico por la reacción de cloruro de calcio con ácido fluorhídrico como se muestra en la expresión (3), por consiguiente no existe una necesidad en molestarse para suministrar ácido clorhídrico.
Fórmula de reacción 3



Como se describe a continuación, una solución absorbente descargada del equipo para destruir el flóculo contiene a menudo ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico, y un efluente que contiene ácido fluorhídrico concentrado descargado en una industria química del fluoruro contiene a menudo ácido clorhídrico. El procedimiento según la presente invención presenta ventajas cuando se emplea para tratar los efluentes previos, puesto que la elevada concentración de ácido clorhídrico en los efluentes aumenta la solubilidad de fluoruro de calcio, y amplía el intervalo de una condición de reacción para el crecimiento de fluoruro de calcio en grandes partículas que poseen elevada pureza.

25 Cuando se aplica el procedimiento para un efluente que contiene fluoruro, el anión fluoruro reacciona con cloruro de calcio para formar un anión cloruro, pero no para formar un ácido clorhídrico como se muestra en la expresión (4).
Fórmula de reacción 4



Por consiguiente, a fin de mantener la solución de reacción en condiciones ácidas de clorhidrato, el procedimiento debe emplear un medio de adición de ácido clorhídrico ya sea un efluente que contiene fluoruro o una solución acuosa de cloruro de calcio, o ambos previamente, o alternativamente, un medio para introducir por separado una solución acuosa de ácido clorhídrico de forma continua o intermitente en un sistema de reacción. El ácido clorhídrico utilizado en el medio puede ser de cualquier tipo, pero es preferentemente, por ejemplo, ácido clorhídrico residual para que sea lo más económico posible. Se desvela que es concebible utilizar ácido sulfúrico, ácido fosfórico o similares, excepto ácido clorhídrico, pero en el presente procedimiento, estos no son preferentes ya que la pureza del fluoruro de calcio recuperado disminuye notablemente por la coprecipitación del sulfato de calcio o fosfato de calcio. Además, se desvela que se obtiene un resultado preferente utilizando ácido nítrico, pero es difícil de utilizar debido al problema de la regulación de nitrógeno en un efluente.

35 Según la divulgación, se introduce una temperatura de reacción cuando un efluente que contiene fluoruro o un efluente que contiene ácido fluorhídrico junto con una solución acuosa de cloruro de calcio en condiciones ácidas con ácido clorhídrico puede ser temperatura ordinaria, pero se recomienda que reaccionen en una temperatura un poco más elevada con el fin de obtener de forma estable fluoruro de calcio que posee un tamaño grande medio de partículas de 30 μm o superior. Por el contrario, cuando la temperatura es demasiado elevada, la energía se desperdicia. La temperatura de reacción según la invención es 30 a 90 $^{\circ}\text{C}$, preferentemente 40 a 70 $^{\circ}\text{C}$. La reacción en el intervalo es más ventajosa, ya que eleva la temperatura de la solución, que hace que se difunda y se mezcle sin problemas un líquido introducido, y por consiguiente forme fácilmente cristales de fluoruro de calcio que presentan una elevada pureza y tamaños grandes de partículas.

45 Por consiguiente, el fluoruro de calcio obtenido posee un tamaño medio de partículas de 5 a 300 μm , y puede separarse fácilmente por un medio tal como centrifugación. Un líquido madre adherente en un estado separado es 5 % o inferior, y para las partículas con el tamaño medio de 50 μm o superior, es 3 % o inferior. El fluoruro de calcio tras haberse lavado y secado, posee una pureza del 99 % o superior, 0,3 % o inferior de pérdida al fuego, 0,1 % o inferior de contenido de sílice, y 0,05 % o inferior de contenido de cloro. Estas cualidades son superiores a las de la fluorita normal (una pureza del 97 % o superior, 0,5 % o inferior de contenido de sílice, y 0,5 % o inferior de pérdida al fuego).

55 Además, cuando el cristal se precipita en condiciones ácidas con el ácido clorhídrico, el fluoruro de calcio posee la

ventaja de contener poca precipitación de metales, sílice, arsénico y similares, del cual las solubilidades se vuelven más elevadas que en una región neutra.

5 Una solución fluye a partir de un sistema de reacción de un efluente que contiene fluoruro o un efluente que contiene ácido fluorhídrico con una solución acuosa de cloruro de calcio, y un filtrado tras la deshidratación contiene aproximadamente fluoruro de calcio de 0,05 a 2 %.

El procedimiento según la presente invención es difícil de aplicar a un efluente que contiene una baja concentración de fluoruro, debido a que la tasa de recuperación para el fluoruro de calcio es extremadamente baja.

10 El efluente que contiene el ion fluoruro según la presente invención puede definirse como una solución acuosa que contiene poco ácido fluorhídrico, presenta una acidez por semana no inferior a pH 3, neutralidad o alcalinidad, y contiene muchos iones fluoruro. El efluente puede contener una o más sales simples en un estado disuelto, tales como fluoruro de amonio, fluoruro de sodio, fluoruro de potasio, fluoruro de cesio, fluoruro de rubidio, fluoruro de aluminio, fluoruro de estroncio, fluoruro de bario, fluoruro de hierro y fluoruro de plomo, y puede contener adicionalmente sales dobles tales como hexafluoroaluminato de sodio, hexafluoroaluminato de potasio, hexafluorosilicato de sodio y hexafluorosilicato de potasio. Puede incluir, por ejemplo, un efluente que contiene fluoruro de sodio o fluoruro de potasio, producido normalmente en una etapa de limpieza alcalina del fluoruro de hidrógeno; un efluente que contiene compuestos de fluoruro inorgánico disueltos en agua, que se descarga en un procedimiento de producción de compuestos de fluoruro inorgánico; un efluente que contiene fluoruro de potasio, cloruro de potasio y fluoruro de sodio, que se descarga en un procedimiento de producción de un polvo de tántalo; y un efluente que contiene una mezcla de fluoruro de potasio y cloruro de potasio sin reaccionar, que se descarga en una reacción de intercambio de cloro fluoruro de compuestos orgánicos con fluoruro de potasio. En particular, se recomienda el uso de un efluente que contiene fluoruro al 0,1 % o superior, preferentemente 0,5 % o superior. Un efluente que contiene una elevada concentración de fluoruro tiene una ventaja en el ajuste fácil de concentración en uno apropiado diluyendo el efluente con una solución que fluye de un sistema de reacción y un filtrado tras la deshidratación.

25 Una solución que fluye de un sistema de reacción de un efluente que contiene fluoruro o un efluente que contiene ácido fluorhídrico con una solución acuosa de cloruro de calcio, y un filtrado tras la deshidratación, incluye una gran cantidad de ácido clorhídrico. El ácido clorhídrico reacciona con una suspensión que consiste en un polvo de un compuesto de calcio tal como hidróxido de calcio, óxido de calcio y carbonato de calcio y de agua añadida, y se cambia a una solución acuosa de cloruro de calcio. En la reacción, se aumenta una concentración de ion calcio y un pH, y por consiguiente el contenido de fluoruro de la solución acuosa obtenida de cloruro de calcio se vuelve tan bajo como aproximadamente 10 ppm. Como resultado, la mayor parte del fluoruro de calcio disuelto en la solución que fluye y el filtrado tras la deshidratación, se precipita como el sólido de fluoruro de calcio. El precipitado presenta tamaños de partículas inferiores y una pureza menor de 92 a 97 %, en comparación con el del fluoruro de calcio cristalizado por la reacción del efluente que contiene fluoruro o el efluente que contiene ácido fluorhídrico con la solución acuosa de cloruro de calcio.

La solución acuosa de cloruro de calcio tras haber eliminado los contenidos en sólidos por sedimentación, centrifugación o similares, puede reutilizarse como una solución acuosa de cloruro de calcio para reaccionarse con el efluente que contiene fluoruro o el efluente que contiene ácido fluorhídrico, tal como está, o después de añadir abundante cloruro de calcio a la solución con el fin de ajustar la concentración.

40 En particular, cuando se trata de un efluente que contiene una elevada concentración de ácido fluorhídrico, se recomienda diluir el efluente que contiene la elevada concentración de ácido fluorhídrico, con una solución que fluye tras finalizar la reacción de un efluente que contiene ácido fluorhídrico con una solución acuosa de cloruro de calcio, y el filtrado tras la deshidratación. Además, cuando el tratamiento de la solución fluye tras la reacción y el filtrado tras la deshidratación con un compuesto de calcio tal como hidróxido de calcio, óxido de calcio y carbonato de calcio, la adición del compuesto de calcio con un equivalente químico menor que el del ácido clorhídrico es más efectiva para la reutilización de la solución como la solución acuosa de cloruro de calcio preparada de modo que contenga ácido clorhídrico.

Ejemplos

50 La presente invención se explicará a continuación con más detalle con referencia a los ejemplos y a un ejemplo comparativo.

Ejemplo 1

55 Un reactor de 5 l fabricado de Teflón PFA (una marca registrada, en lo sucesivo) provisto de un agitador de Teflón con capacidad para 1.000 g de ácido clorhídrico al 5 %, se colocó en un baño de agua cuya temperatura se ajustó a 50 °C, y en la solución agitada, se vertieron 1.200 g de la solución mezclada que consiste en 1.000 g de un efluente que contiene fluoruro neutro que contiene fluoruro de potasio al 21,1 %, cloruro de potasio al 7,2 % y fluoruro de sodio al 0,4 % (fluoruro al 7,1 % en total), y en 200 g de ácido clorhídrico al 35 %, y 1.482 g de una solución acuosa de cloruro de calcio al 14 % al mismo tiempo en un equilibrio preferente con una bomba de dosificación durante cinco horas. A los 10 minutos tras la finalización del goteo, se detuvo la agitación y la solución se filtró por succión

para recuperar 3.520g del filtrado. El residuo se lavó ligeramente y a continuación se secó a 120 °C durante dos horas, y se recuperaron 134,2 g de fluoruro de calcio (una tasa de recuperación del 92 %). El fluoruro de calcio tenía una pureza del 99,1 %, un tamaño medio de partículas de 16,4 µm, y 0,21 % de pérdida al fuego a 500 °C durante dos horas. El líquido madre contenía ácido clorhídrico al 3,4 % y fluoruro de calcio al 0,3 %. El pH del líquido madre era 1,2.

Ejemplo 2

Un reactor de 5 l fabricado de Teflón PFA provisto de un agitador de Teflón con capacidad para 1.000 g de ácido clorhídrico al 2 %, se colocó en un baño de agua cuya temperatura se ajustó a 50 °C, y en la solución agitada, se vertieron 1.100 g de la solución mezclada que consiste en 1.000 g de un efluente que contiene fluoruro alcalino que contiene fluoruro de sodio al 2,4 % con un pH de 9 y 100 g de ácido clorhídrico al 35 % y 1.610 g de una solución acuosa de cloruro de calcio al 2 % al mismo tiempo en un equilibrio preferente con una bomba de dosificación durante cinco horas. A los 10 minutos tras la finalización del goteo, se detuvo la agitación y la solución se filtró por succión para recuperar 3.650g del filtrado. El residuo se lavó ligeramente y a continuación se secó a 120 °C durante dos horas, y se recuperaron 15,0 g de fluoruro de calcio (una tasa de recuperación del 67 %). El fluoruro de calcio tenía una pureza del 99,0 %, el tamaño medio de partículas de 9,8 µm, y 0,23 % de pérdida al fuego a 500 °C durante dos horas. El líquido madre contenía ácido clorhídrico al 1,5 % y fluoruro de calcio al 0,2 %. El pH del líquido madre era 1,5.

Ejemplo 3

Un reactor de 5 l fabricado de Teflón PFA provisto de un agitador de Teflón con capacidad para 1.000 g de ácido clorhídrico al 15 %, se colocó en un baño de agua cuya temperatura se ajustó a 50 °C, y en la solución agitada, se vertieron 1.000 g de un efluente que contiene ácido fluorhídrico que contiene ácido fluorhídrico al 17,2 % y ácido clorhídrico al 15,0 % y 1.704 g de una solución acuosa de cloruro de calcio al 28 % al mismo tiempo en un equilibrio preferente con una bomba de dosificación durante cinco horas. A los 10 minutos tras la finalización del goteo, se detuvo la agitación y la solución se filtró por succión para recuperar 3.400g del filtrado. El residuo se lavó ligeramente y a continuación se secó a 120 °C durante dos horas, y se recuperaron 287,6 g de fluoruro de calcio (una tasa de recuperación del 86 %). El fluoruro de calcio tenía una pureza del 99,3 %, el tamaño medio de partículas de 27,3 µm, y 0,23 % de pérdida al fuego a 500 °C durante dos horas. El líquido madre contenía ácido clorhídrico al 17,9 % y fluoruro de calcio al 1,4 %. El pH del líquido madre no era superior a 1.

Ejemplo 4

Un reactor de 5 l fabricado de Teflón PFA provisto de un agitador de Teflón con capacidad para 1.000 g de líquido madre recuperado del ejemplo 3, se colocó en un baño de agua cuya temperatura se ajustó a 60 °C, y en la solución agitada, se vertieron 1.000 g de un efluente que contiene ácido fluorhídrico que contiene ácido fluorhídrico al 17,2 % y ácido clorhídrico al 15,0 % y 1.704 g de una solución acuosa de cloruro de calcio al 28 % al mismo tiempo en un equilibrio preferente con una bomba de dosificación durante cinco horas. A los 10 minutos tras la finalización del goteo, se detuvo la agitación y la solución se filtró por succión para recuperar 3.380g del filtrado. El residuo se lavó ligeramente y a continuación se secó a 120 °C durante dos horas, y se recuperaron 301,5 g de fluoruro de calcio (una tasa de recuperación del 90 %). El fluoruro de calcio tenía una pureza del 99,5 %, el tamaño medio de partículas de 36,8 µm, y 0,21 % de pérdida al fuego a 500 °C durante dos horas. El líquido madre contenía ácido clorhídrico al 18,5 % y fluoruro de calcio al 1,4 %. El pH del líquido madre no era superior a 1.

Ejemplo 5 (ejemplo comparativo)

Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 4 sin utilizar un baño de agua caliente a temperatura ambiente (20 °C), y a continuación se recuperaron 302,2 g de fluoruro de calcio (una tasa de recuperación del 90 %), que es aproximadamente la misma cantidad que en el Ejemplo 4. El fluoruro de calcio tenía una pureza del 99,2 %, el tamaño medio de partículas de 8,7 µm que es más fino en comparación con el del ejemplo 4 que permaneció a 60 °C, y 0,23 % de pérdida al fuego a 500 °C durante dos horas. El pH del líquido madre no era superior a 1.

Ejemplo 6

Un reactor de 5 l fabricado de Teflón PFA provisto de un agitador de Teflón con capacidad para 500 g de ácido clorhídrico al 2 %, se colocó en un baño de agua cuya temperatura se ajustó a 50 °C, y en la solución agitada, se vertieron 2.687 g de un efluente que contiene ácido fluorhídrico que contiene ácido fluorhídrico al 3,2 % y ácido clorhídrico al 2,2 %, recuperado a partir de un equipo para destruir el floculo y 852 g de una solución acuosa de cloruro de calcio al 28 % al mismo tiempo en un equilibrio preferente con una bomba de dosificación durante cinco horas. A los 10 minutos tras la finalización del goteo, se detuvo la agitación y la solución se filtró por succión para recuperar 3.870g del filtrado. El residuo se lavó ligeramente y a continuación se secó a 120 °C durante dos horas, y se recuperaron 147,6 g de fluoruro de calcio (una tasa de recuperación del 88 %). El fluoruro de calcio tenía una pureza del 99,0 %, el tamaño medio de partículas de 6,8 µm, y 0,28 % de pérdida al fuego a 500 °C durante dos horas. El líquido madre contenía ácido clorhídrico al 6,4 % y fluoruro de calcio al 0,4 %. El pH del líquido madre no era superior a 1.

Ejemplo comparativo 1

Un reactor de 5 l fabricado de Teflón PFA provisto de un agitador de Teflón con capacidad para 1.000 g de agua y 200,0 g un polvo de carbonato de calcio cuyos tamaños de partículas oscilaban entre 50 a 300 µm, se colocó en un baño de agua cuya temperatura se ajustó a 50 °C, y en la solución agitada, se vertieron 2.000 g de una solución de ácido fluorhídrico al 5,0 % durante cinco horas. En 1 hora tras la finalización del goteo, se detuvo la agitación y la solución se filtró por succión. El residuo se lavó ligeramente y a continuación se secó a 120 °C durante dos horas, y se recuperaron 160,8 g de fluoruro de calcio. El fluoruro de calcio tenía una pureza del 93,6 %, el tamaño medio de partículas de 160 µm, y 3,4 % de pérdida al fuego a 500 °C durante dos horas.

Ejemplo 7

En la Figura 1 se muestra el uso de una planta a pequeña escala que comprende un depósito de almacenamiento 1 del efluente con 200 l, una bomba de dosificación 1p para el efluente, un depósito de almacenamiento 2 de la solución acuosa de cloruro de calcio con 500 l, una bomba de dosificación 2p para la solución acuosa de cloruro de calcio, un depósito de cristalización 3 con 20 l, un depósito de suspensión 4 de fluoruro de calcio, un extractor centrífugo 5, un depósito de almacenamiento 6 del líquido madre con 500 l, una bomba de envío 6p del líquido madre, un depósito productor 7 de la solución acuosa de cloruro de calcio con 200 l y una bomba de envío 7p de la solución acuosa de cloruro de calcio, se trató de forma continua un efluente que contiene ácido fluorhídrico que contiene ácido fluorhídrico al 17,2 % y ácido clorhídrico al 15,0 %. La concentración de la solución acuosa de cloruro de calcio utilizada en el tratamiento previo se ajustó a 15,9 %. Mientras la temperatura de la solución en el depósito de cristalización 3 se mantuvo aproximadamente a 60 °C con un calentador empleado para calentar, se inyectaron cuantitativamente 5 kg de un efluente que contiene ácido fluorhídrico y 15 kg de una solución acuosa de cloruro de calcio cada hora en el depósito de cristalización 3, a través de un tubo de inserción con varios orificios pequeños abiertos. Se continuó la operación durante 64 horas en total para tratar 320 kg de un efluente que contiene ácido fluorhídrico, y a continuación se utilizaron 960 kg de una solución acuosa de cloruro de calcio. Durante la reacción, se extrajo de forma intermitente una suspensión de fluoruro de calcio de la parte inferior del depósito de cristalización 3, se envió al depósito de suspensión 4 de fluoruro de calcio, y se filtró con un extractor centrífugo 5. El fluoruro de calcio recuperado se lavó ligeramente y a continuación se secó a 120 °C durante una noche, y se recuperaron 95,7 g en total de fluoruro de calcio (una tasa de recuperación del 89 %). El fluoruro de calcio tenía una pureza del 99,5 %, el tamaño medio de partículas de 72,5 µm, y 0,20 % de pérdida al fuego a 500 °C durante dos horas. El líquido madre producido durante la operación era 1.184 kg, y contenía ácido clorhídrico al 12,7 % y fluoruro de calcio al 1,0 %.

El pH del líquido madre no era superior a 1. Se cargó periódicamente el líquido madre con cantidad de 150 kg en el depósito productor 7 de la solución acuosa de cloruro de calcio, y en el líquido agitado, se añadieron 18,0 kg de hidróxido de calcio para cambiar la mayor parte de ácido clorhídrico en cloruro de calcio y preparar una solución acuosa de cloruro de calcio al 15,9 %. Tras la reacción, se detuvo la agitación, la solución se depositó, y el líquido sobrenadante se envió al depósito de almacenamiento 2 de la solución acuosa de cloruro de calcio y se reutilizó como una solución acuosa de cloruro de calcio. Se extrajo la suspensión restante en la parte inferior del depósito productor 7 de la solución acuosa de cloruro de calcio, se neutralizó con hidróxido de calcio y se deshidrató.

Ejemplo 8

De manera similar al Ejemplo 7, al utilizar una planta a pequeña escala mostrada en la Figura 1, se trató de forma continua un efluente que contiene ácido fluorhídrico que contiene ácido fluorhídrico al 2,2 % y ácido clorhídrico al 3,2 %. La concentración de la solución acuosa de cloruro de calcio utilizada en el tratamiento previo se ajustó a 6,1 %. Mientras la temperatura de la solución en el depósito de cristalización 3 se mantuvo aproximadamente a 50 °C con un calentador empleado para calentar, se inyectaron cuantitativamente 5 kg de un efluente que contiene ácido fluorhídrico y 5 kg de una solución acuosa de cloruro de calcio cada hora en el depósito de cristalización 3, a través de un tubo de inserción que tiene varios orificios pequeños abiertos. Se continuó la operación durante 92 horas en total para tratar 460 kg de un efluente que contiene ácido fluorhídrico, y a continuación se utilizaron 460 kg de una solución acuosa de cloruro de calcio. Durante la reacción, se extrajo de forma intermitente una suspensión de fluoruro de calcio de la parte inferior del depósito de cristalización 3, se envió al depósito de suspensión 4 de fluoruro de calcio y se filtró con un extractor centrífugo 5. El fluoruro de calcio recuperado se lavó ligeramente y a continuación se secó a 120 °C durante una noche, y se recuperaron 17,9 g en total de fluoruro de calcio (una tasa de recuperación del 91 %). El fluoruro de calcio tenía una pureza del 99,4 %, el tamaño medio de partículas de 58,9 µm, y 0,21 % de pérdida al fuego a 500 °C durante dos horas. El líquido madre producido durante la operación era 904 kg en peso, y contenía ácido clorhídrico al 3,7 % y fluoruro de calcio al 0,2 %. El pH del líquido madre era 1. Se cargó periódicamente el líquido madre con cantidad de 150 kg en el depósito productor 7 de la solución acuosa de cloruro de calcio, y en el líquido agitado, se añadieron 5,6 kg de hidróxido de calcio para cambiar la mayor parte de ácido clorhídrico en cloruro de calcio y preparar una solución acuosa de cloruro de calcio al 5,4 %. Tras la reacción, se detuvo la agitación, la solución se depositó, y el líquido sobrenadante se envió a un depósito de almacenamiento 2 de la solución acuosa de cloruro de calcio, y se añadió al mismo una solución acuosa de cloruro de calcio al 28 % para preparar una solución acuosa de cloruro de calcio al 6,1 %, y se reutilizó la solución acuosa. Se extrajo la suspensión restante en la parte inferior del depósito productor 7 de la solución acuosa de cloruro de calcio, se neutralizó con hidróxido de calcio y se deshidrató.

Ejemplo 9

De manera similar al Ejemplo 7, al utilizar una planta a pequeña escala mostrada en la Figura 1, se trató de forma continua un efluente que contiene fluoruro neutro que contiene fluoruro de potasio al 21,1 %, cloruro de potasio al 7,2 % y fluoruro de sodio al 0,4 % (fluoruro al 7,1 % en total). En el efluente que contiene fluoruro, se mezcló ácido clorhídrico al 35 % de antemano para hacer la relación en peso 4 a 1, para preparar una solución ácida de clorhidrato que contiene fluoruro al 5,7 % y ácido clorhídrico al 7,0 % por concentración, y la solución se cargó en el depósito de almacenamiento 1 del efluente. La concentración de la solución acuosa de cloruro de calcio utilizada en el tratamiento previo se ajustó a 16,7 %. Mientras la temperatura de la solución se mantuvo en un depósito de cristalización 3 aproximadamente a 60 °C con un calentador empleado para calentar, se inyectaron cuantitativamente 5 kg de un efluente que contiene fluoruro y 5 kg de la solución acuosa de cloruro de calcio cada hora en el depósito de cristalización 3, a través de un tubo de inserción que tiene varios orificios pequeños abiertos. Se continuó la operación durante 64 horas en total para tratar 320 kg de un efluente que contiene fluoruro, y a continuación se utilizaron 320 kg de la solución acuosa de cloruro de calcio. Durante la reacción, se extrajo de forma intermitente una suspensión de fluoruro de calcio de la parte inferior del depósito de cristalización 3, se envió a un depósito de suspensión 4 de fluoruro de calcio, y se filtró con un extractor centrífugo 5. El fluoruro de calcio recuperado se lavó ligeramente y a continuación se secó a 120 °C durante una noche, y se recuperaron 40,5 kg en total de fluoruro de calcio (una tasa de recuperación del 96 %). El fluoruro de calcio tenía una pureza del 99,0 %, el tamaño medio de partículas de 41,2 µm, y 0,27 % de pérdida al fuego a 500 °C durante dos horas. El líquido madre producido durante la operación era 670 kg, y contenía ácido clorhídrico al 3,6 % y fluoruro de calcio al 0,2 %. El pH del líquido madre era 1,1.

Ejemplo 10

Al utilizar una planta a pequeña escala (se muestra en la Figura 2) en el que un conducto para enviar un líquido madre a un depósito de almacenamiento 1 del efluente a partir de un depósito de almacenamiento 6 del líquido madre con una bomba de envío 6p del líquido madre se añade a una planta a pequeña escala mostrada en la Figura 1, se trató un efluente que contiene abundante ácido fluorhídrico. En el depósito de almacenamiento 1 del efluente, el efluente que contiene ácido fluorhídrico al 48 % se diluyó en 1/3 con el líquido madre (contiene aproximadamente ácido clorhídrico al 10 % y fluoruro de calcio al 0,9 %), y se ajustó a ácido fluorhídrico al 16,0 % y ácido clorhídrico al 6,7 %, y la solución se trató de forma continua. La concentración de la solución acuosa de cloruro de calcio utilizada en el tratamiento previo se ajustó a 14,8 %. Mientras la temperatura de la solución en el depósito de cristalización 3 se mantuvo aproximadamente a 50 °C con un calentador empleado para calentar, se inyectaron cuantitativamente 5 kg de un efluente que contiene ácido fluorhídrico y 15 kg de una solución acuosa de cloruro de calcio cada hora en el depósito de cristalización 3, a través de un tubo de inserción que tiene varios orificios pequeños abiertos. Se continuó la operación durante 72 horas en total para tratar 360 kg de un efluente que contiene ácido fluorhídrico, y a continuación se utilizaron 1.080 kg de una solución acuosa de cloruro de calcio. Durante la reacción, se extrajo de forma intermitente una suspensión de fluoruro de calcio de la parte inferior del depósito de cristalización 3, se envió a un depósito de suspensión 4 de fluoruro de calcio, y se filtró con un extractor centrífugo 5. El fluoruro de calcio recuperado se lavó ligeramente y a continuación se secó a 120 °C durante una noche, y se recuperaron 103,4 g en total de fluoruro de calcio (una tasa de recuperación del 92 %). El fluoruro de calcio tenía una pureza del 99,5 %, el tamaño medio de partículas de 73,5 µm, y 0,20 % de pérdida al fuego a 500 °C durante dos horas. El líquido madre producido durante la operación era 1.090 kg excepto para un líquido enviado al depósito de almacenamiento 6 del líquido madre, y contenía ácido clorhídrico al 9,4 % y fluoruro de calcio al 0,9 %. El pH del líquido madre no era superior a 1. Se cargó periódicamente el líquido madre con cantidad de 150 kg en el depósito productor 7 de la solución acuosa de cloruro de calcio, y en el líquido agitado, se añadieron 14,3 kg de hidróxido de calcio para cambiar la mayor parte de ácido clorhídrico en cloruro de calcio y preparar una solución acuosa de cloruro de calcio al 14,2 %. Tras la reacción, se detuvo la agitación, la solución se depositó, y el líquido sobrenadante se envió a un depósito de almacenamiento 2 de la solución acuosa de cloruro de calcio, se añadió al mismo una solución acuosa de cloruro de calcio al 28 % para preparar una solución acuosa de cloruro de calcio al 14,8 % y se reutilizó la solución acuosa. Se extrajo la suspensión restante en la parte inferior del depósito productor 7 de la solución acuosa de cloruro de calcio, se neutralizó con hidróxido de calcio y se deshidrató.

El fluoruro de calcio recuperado en la planta a pequeña escala mostrado en el ejemplo se utilizó como materia prima en una planta de producción de fluoruro de hidrógeno, pero no mostró problema alguno con una operación de planta y la calidad del fluoruro de hidrógeno producido.

Aplicabilidad industrial

La invención según el aspecto (1) o (7) puede reducir en gran medida la carga de los residuos industriales que contienen fluoruro, por el tratamiento de la fijación de fluoruro; y puede recuperar el fluoruro de calcio adecuado para producir fluoruro de hidrógeno sin utilizar una fluorita pobre en recursos.

La invención según el aspecto (2) o (8) puede llevar a cabo eficazmente el tratamiento de la fijación de fluoruro.

La invención según el aspecto (3) o (9) puede llevar a cabo eficazmente el tratamiento de la fijación de fluoruro.

La invención según el aspecto (4) o (10) puede llevar a cabo eficazmente el tratamiento de la fijación de fluoruro.

La invención según el aspecto (5) o (11) puede llevar a cabo eficazmente el tratamiento de la fijación de fluoruro.

La invención según el aspecto (6) o (12) puede reutilizar eficazmente el efluente producido en el tratamiento de la fijación de fluoruro.

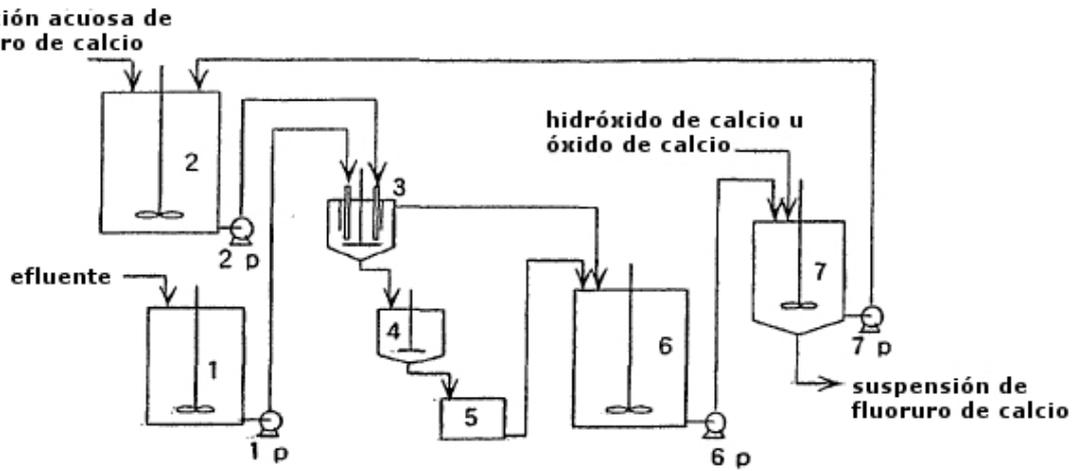
- 5 La invención según el aspecto (13) puede proporcionar una tecnología eficaz para el reciclaje de fluoruro.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de producción de fluoruro de calcio, comprendiendo dicho procedimiento la introducción de un efluente que contiene un ion fluoruro junto con una solución acuosa de cloruro de calcio en un sistema de reacción para depositar partículas de fluoruro de calcio de un tamaño comparativamente grande con una pureza del 98 % o superior, y a continuación la recuperación de dichas partículas, en el que el pH del sistema de reacción se mantiene a 2 o menos mediante condiciones ácidas con ácido clorhídrico, en el que el producto de fluoruro de calcio presenta un tamaño medio de partículas de 5 a 300 μm , y en el que una solución acuosa de ácido clorhídrico se introduce por separado en un sistema de reacción, de forma continua o intermitente, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 30 a 90 °C.
- 10 2. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además la reacción de una parte o la totalidad de ácido clorhídrico, que está contenido en la solución tras la recuperación de fluoruro de calcio formado por la reacción, con una sal de calcio tal como hidróxido de calcio, óxido de calcio y carbonato de calcio para formar cloruro de calcio, y el uso de la solución acuosa de cloruro de calcio formada como la solución acuosa de cloruro de calcio según la reivindicación 1.
- 15 3. Un procedimiento de producción de fluoruro de calcio, comprendiendo dicho procedimiento la introducción de un efluente que contiene ácido fluorhídrico junto con una solución acuosa de cloruro de calcio en un sistema de reacción, el pH del sistema de reacción se mantiene a 2 o menos mediante condiciones ácidas con ácido clorhídrico, para depositar partículas de fluoruro de calcio de un tamaño relativamente grande con una pureza del 98 % o superior, y la recuperación de dichas partículas, en el que el producto de fluoruro de calcio presenta un tamaño medio de partículas de 5 a 300 μm , y en el que el efluente que contiene el ácido fluorhídrico y/o la solución acuosa de cloruro de calcio contienen ácido clorhídrico, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 30 a 90 °C.
- 20 4. El procedimiento según la reivindicación 3, que comprende además la reacción de una parte o la totalidad de ácido clorhídrico, que está contenido en la solución tras la recuperación de fluoruro de calcio formado por la reacción, con una sal de calcio tal como hidróxido de calcio, óxido de calcio y carbonato de calcio para formar cloruro de calcio, y el uso de la solución acuosa de cloruro de calcio formada como la solución acuosa de cloruro de calcio según la reivindicación 3.
- 25 5. Un procedimiento de reciclaje de fluoruro de calcio, **caracterizado porque** el fluoruro de calcio recuperado por el procedimiento según la reivindicación 1 o 3 se suministra como materia prima para producir fluoruro de hidrógeno.

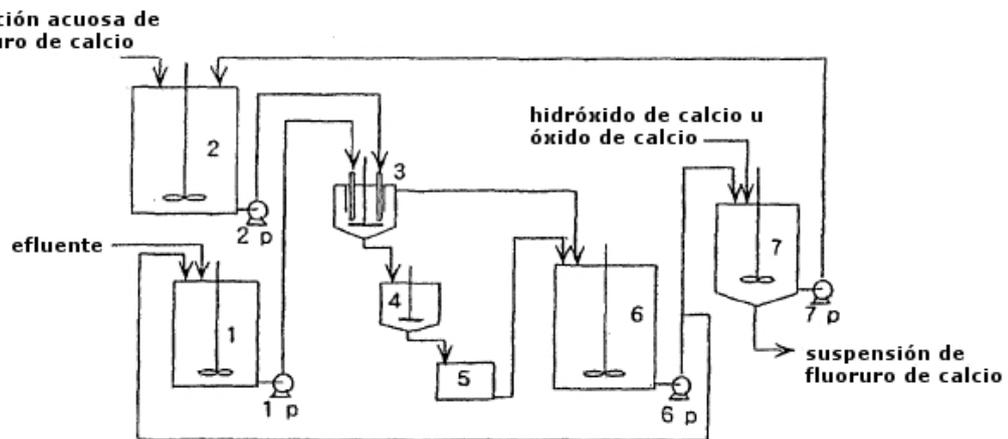
30

Figura 1



- 1:** depósito de almacenamiento del efluente
- 1p:** bomba de dosificación para el efluente
- 2:** depósito de almacenamiento de la solución acuosa de cloruro de calcio
- 2p:** bomba de dosificación para la solución acuosa de cloruro de calcio
- 3:** depósito de cristalización
- 4:** depósito de suspensión de fluoruro de calcio
- 5:** extractor centrífugo
- 6:** depósito de almacenamiento del líquido madre
- 6p:** bomba de envío del líquido madre
- 7:** depósito productor de la solución acuosa de cloruro de calcio
- 7p:** bomba de envío de la solución acuosa de cloruro de calcio

Figura 2



- 1: depósito de almacenamiento del efluente
- 1p: bomba de dosificación para el efluente
- 2: depósito de almacenamiento de la solución acuosa de cloruro de calcio
- 2p: bomba de dosificación para la solución acuosa de cloruro de calcio
- 3: depósito de cristalización
- 4: depósito de suspensión de fluoruro de calcio
- 5: extractor centrífugo
- 6: depósito de almacenamiento del líquido madre
- 6p: bomba de envío del líquido madre
- 7: depósito productor de la solución acuosa de cloruro de calcio
- 7p: bomba de envío de la solución acuosa de cloruro de calcio