

29  
207



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

Facultad de Química

**"OBTENCION DEL CLORURO DE CALCIO"**

**TRABAJO MONOGRAFICO**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

SAMUEL DUQUE ZILBER



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# I N D I C E

Pág.

INTRODUCCION. . . . .	1
CAPITULO I. ANTECEDENTES.. . . .	3
CLORURO DE CALCIO. . . . .	8
PROPIEDADES DE LOS HIDRATOS. . . . .	10
PROPIEDADES DEL CLORURO DE CALCIO. . . . .	17
USOS.. . . .	24
FABRICACION. . . . .	35
IMPORTACION. . . . .	43
CAPITULO II. METODOS DE OBTENCION. . . . .	53
METODOS DE OBTENCION VARIOS. . . . .	53
METODOS DE OBTENCION A PARTIR DE $\text{CaCO}_3$ Y $\text{HCl}$ .. . .	63
METODOS DE OBTENCION A PARTIR DE AGUA RESIDUAL Y- PROCESO SOLVAY. . . . .	67
CAPITULO III. METODO DE OBTENCION PROPUESTO PARA MEXICO. . . . .	74
PROCESO SOLVAY. . . . .	74
METODO DE OBTENCION PROPUESTO. . . . .	89
ANEXO I. . . . .	95
CAPITULO IV.. . . .	100
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS. . . . .	102
BIBLIOGRAFIA. . . . .	119

## I N T R O D U C C I O N

El tema que se propone abordar, cloruro de calcio, - no existen referencias profesionales completas de este producto tan común en el laboratorio e industria química.

Esto constituyó un aliciente y un reto para efectuar el siguiente trabajo monográfico, sin ser un estudio que abarque todo el campo del cloruro de calcio, trata de reunir algunos estudios realizados sobre esta substancia en el plano experimental, así como en referencias bibliográficas.

El estudio enfoca 3 aspectos fundamentales:

- 1) Propiedades generales del cloruro de calcio.
- 2) Obtenciones del cloruro de calcio.
- 3) Proposición de un nuevo método de fabricación en México del cloruro de calcio.

Los primeros capítulos están encaminados como antecedentes para comprender y respaldar las conclusiones propuestas.

Para la obtención de información se recurrió a entrevistas personales y telefónicas con fabricantes, vendedores y consumidores del producto; de referencias bibliográficas obtenidas de publicaciones, revistas, manuales, libros de texto, publicaciones gubernamentales, literatura comercial e investigaciones industriales. También se efectuó un estudio de la producción nacional a través de las entrevistas realizadas y las consultas ya mencionadas.

Cabe hacer notar que mucha información fué negada por ser confidencial o carecer de datos, así como, que la mayoría de las referencias bibliográficas eran de origen extranjero, lo cual dificultó en gran medida la elaboración del presente trabajo.

## CAPITULO I

### ANTECEDENTES

El cloruro de calcio está formado por:

Una molécula de calcio y dos moléculas de cloro.

A continuación se enlistan algunas propiedades de estos elementos para entender mejor el comportamiento del cloruro de calcio.

PROPIEDAD	CALCIO	CLORO
Historia	Descubierto por Daby en 1808	Descubierto por Scheele en 1774.
Estado Físico	Sólido, metal ligero blanco.	Gaseoso, amarillo. verdoso, venenoso.
Símbolo	Ca	Cl
Grupo	II Alcalino-Terrosos	VII Halógenos
Número Atómico	20	17
(1) Peso Atómico	40.08 (1959; 1961)	35.457 (1959); 35.453 (1961)
Punto fusión	850°C	-101°C
Punto Ebullición	1487°C	-34.7°C
Estados de Oxidación	+ 2	± 1, +3, +5, +7

PROPIEDAD	CALCIO	COLORO
Isótopos	<u>Frecuencia</u> 96.96% $^{40}\text{Ca}$ 0.64% $^{42}\text{Ca}$ 0.14% $^{43}\text{Ca}$ 2.07% $^{44}\text{Ca}$ 0.0033% $^{46}\text{Ca}$ 0.18% $^{48}\text{Ca}$	<u>Frecuencia</u> 75.77% $^{35}\text{Cl}$ 24.23% $^{37}\text{Cl}$ $^{36}\text{Cl}$ emite partícula $\beta$ ; vida media 15.552 min.
Densidad	Sólido 1.545 g/cm <sup>3</sup> (1 atm) (20°C)	Gas 3.214 g/l (1 atm 0°C) Líquido 1.557 g/cm <sup>3</sup> (-33.6°C)
Calor específico	0.156 $\frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}$	0.114 $\frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}$
Conductividad Eléctrica a 25°C	0.218 cm <sup>3</sup> mΩcm	---
(2) Afinidad Electrónica	---	83.2 K cal/mol
(3) Electronegati- vidad (Pauling)	1.0	3.2
(4) Energía Ionización K cal/mol	1a. 141 2a. 274 3a. 1180 4a. 1550 5a. 1940 6a. 2560 7a. 2950 8a. 3480	1a. 300 2a. 549 3a. 920 4a. 1230 5a. 1563 6a. 2230 7a. 2640 8a. 8030

PROPIEDAD	CALCIO	CLORO
(5) Temp. Crítica	---	144°C
Presión Crítica	---	76.1 atm
Densidad Crítica	---	0.573 g/cm <sup>3</sup>
Potenciales std. Electrodo (E°)25°C Concentración 1 M	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ca -2.87 Volts	1/2 Cl <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> = Cl + 1.36 Volts.
Conductividad Molar de Iones a dilución 25°C	Ca <sup>2+</sup> = 119 $\frac{\lambda^+}{\text{cm}^2 \text{ mol}}$	Cl <sup>-</sup> = 76.4 $\frac{\lambda^-}{\text{cm}^2 \text{ mol}}$
(6) Energía Resonancia	2.93 eV	9.21 eV
Energía Ionización	6.11 eV	13.01 eV
Energía Resonancia Atomo Monoionizado	3.12 eV	11.56 eV
$\Delta H^\circ_f$ ( $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ )	0	0
$\Delta G^\circ_f$ ( $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ )	0	0
S° ( $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ )	10	53.3
Cp° ( $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ )	6.3	8.1



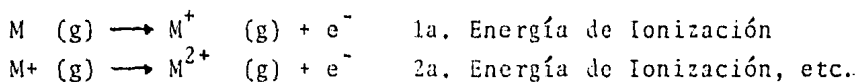
PROPIEDAD	CALCIO	CLORO
$\Delta H_f$ (Fusión) Sólido $\rightarrow$ Líquido	2.2 $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$	0.77 Kcal/mol
$\Delta H_v$ (Vaporización) Líquido $\rightarrow$ Vapor	36.6 K cal/mol	2.44 Kcal/mol
$\Delta H_{at}$ (Atomización)	46.0 K cal/mol	28.9 K cal/mol
$\Delta H_{hyd}$ (Hidratación)	$\text{Ca}^{2+} = -395$ Kcal/mol	$\text{Cl}^- = -87$ Kcal/mol
(7) Radio Metálico	1.97 $\text{A}^\circ$	---
Radio Enlace	1.74 $\text{A}^\circ$	0.99 $\text{A}^\circ$
Radio V.D. Waals	---	1.80 $\text{A}^\circ$
Radio Iónico Pauling	0.99 $\text{A}^\circ$	1.81 $\text{A}^\circ$ Carga (-1) 0.26 $\text{A}^\circ$ Carga (+7)
Radio Iónico Gooldsmidt	1.06 $\text{A}^\circ$	1.81 $\text{A}^\circ$
Radio Iónico Zachariasen	1.17 $\text{A}^\circ$	1.81 $\text{A}^\circ$
Espectro de Emisión de llama	Llama aire-acetileno $\lambda = 44.0$	Llama aire-acetileno $\lambda = 33.7$
La banda aparece en:	Llama oxígeno-acetileno $\lambda = 82.0$	Llama oxígeno-acetileno $\lambda = 68.5$
Frecuencia Relativa	En Corteza    En Cuerpo Terrestre    Humano 3.38%        1.5%	En Corteza    En cuerpo Terrestre    Humano 0.19%        0.15%

EXPLICACION DE LAS PROPIEDADES DEL CALCIO Y CLORO:

1. En el peso atómico existen dos estudios, uno en el año de 1959 y otro en 1961, siendo este último el valor standar - con base carbono 12 ( $^{12}\text{C}$ ).
2. La afinidad electrónica es un proceso exotérmico. Es la - energía liberada cuando se añade un electron a un átomo en estado gaseoso.



3. La electronegatividad según Pauling es el poder del núcleo de un átomo para atraer los electrones del otro átomo con el que se está enlazando.
4. La energía de ionización se define como la energía mínima necesaria para mover un electron de un átomo en estado gaseoso.



5. Las constantes críticas de gases:

(Tc) Temperatura crítica: La temperatura sobre la cual el gas no puede ser licuado por presión únicamente.

(Pc) Presión crítica: La presión que se necesita para licuar a un gas a Tc.

(c) Densidad crítica: La densidad a Tc y Pc

6. Energía de hidratación de iones es la energía liberada en la hidratación.

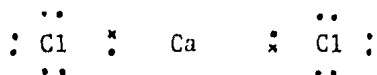


## CLORURO DE CALCIO

El cloruro de calcio fué descubierto en el Siglo XV, pero no fue sino hasta el Siglo XVIII cuando realmente se comenzó a estudiar.

En el México pre-hispánico se conocía una substancia "Mischli" de efectos curativos que no era otra cosa que una solución de cloruro de calcio, cloruro de sodio y otras substancias, se utilizaba para curar diarrea.

Es una sal (sólida) formada por una molécula de calcio y dos moléculas de cloro  $\text{CaCl}_2$  (fórmula). Peso molecular 110.986, su configuración electrónica según Lewis sería:



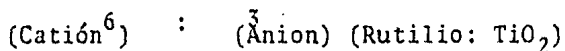
Formando un enlace iónico.

En enlace entre el cloro y el calcio es linear planar, con un ángulo de  $180^\circ$ . Por tener una hibridación sp.

Estas moléculas lineales forman una estructura cristalina, similar a la estructura de rutilio, pero la coordinación octaédrica alrededor del metal no es regular.

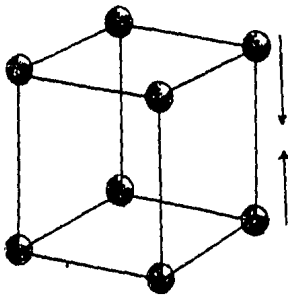
Los 3 vértices del cloruro de calcio tienen diferentes longitudes se denomina rutilio distorsionada.

El número de coordinación es el mismo que para el rutilio.

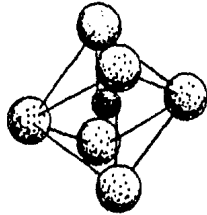


Esta forma de rutilio distorsionada puede ser descrita como una celda tetragonal, con átomos de calcio en las esquinas y un octaedro irregular en el centro del  $\text{CaCl}_6$ .

El octaedro está distorsionado así que cada ion de calcio está rodeado por cuatro iones de cloro cercanos y dos a una distancia mayor como muestra la figura:

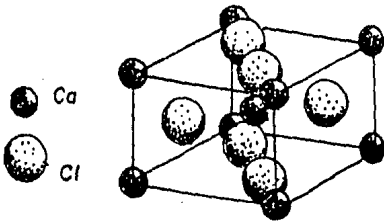


unidad simple de celda cúbica.



octaedro irregular.  
 $\text{CaCl}_6$

LA DISTANCIA APROXIMADA  
ENTRE EL ATOMO DE CAL -  
CIO Y EL DE CLORO ES DE  
2.73 Å.

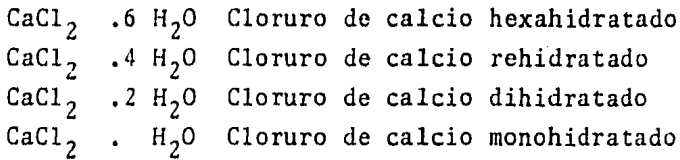


estructura rutilio distorsionada.

Por ser un enlace iónico, con hibridación  $sp$  y estructura cristalina de rutilio distorsionada imparte al cloruro de calcio propiedades especiales. A continuación se verán algunas.

Es una sal extremadamente soluble que forma cuatro distintos hidratos (es una sustancia higroscópica).

Los hidratos que forma son:



PROPIEDADES DE LOS HIDRATOS DEL CLORURO DE CALCIO

PROPIEDAD	.6 H <sub>2</sub> O	.4 H <sub>2</sub> O	.2 H <sub>2</sub> O	.H <sub>2</sub> O
Composición % Ca Cl <sub>2</sub>	50.66	60.63	75.49	86.03
Peso Molecular	219.09	183.05	147.02	120.00
Punto Fusión (°C)	29.9	45.3	176	187
Punto Ebullición (°C)			175*	181*
Densidad $\rho_4^{25}$	1.71	1.83	1.85	2.24
(BTU lb) Calor de Fusión (J/g)	90 209	70 163	38 88	58 134
Calor de Formación (KJ/mol A 25°C)	-623.2 $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ -2608**	-2010**	-1404**	-1111**
Capacidad Calorífica (J/g °K) A 25°C	1.4	1.4	1.2	0.84

\* Esta temperatura donde la presión de disociación es 101.3 KPa (1 atm)

\*\* El signo negativo significa que es exotérmica.

Solubilidad g/1000 ml	H <sub>2</sub> O
Ca Cl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	977 (0°C)
	3260 (60°C)
Ca Cl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	2790 (0°C)
	5360 (20°C)

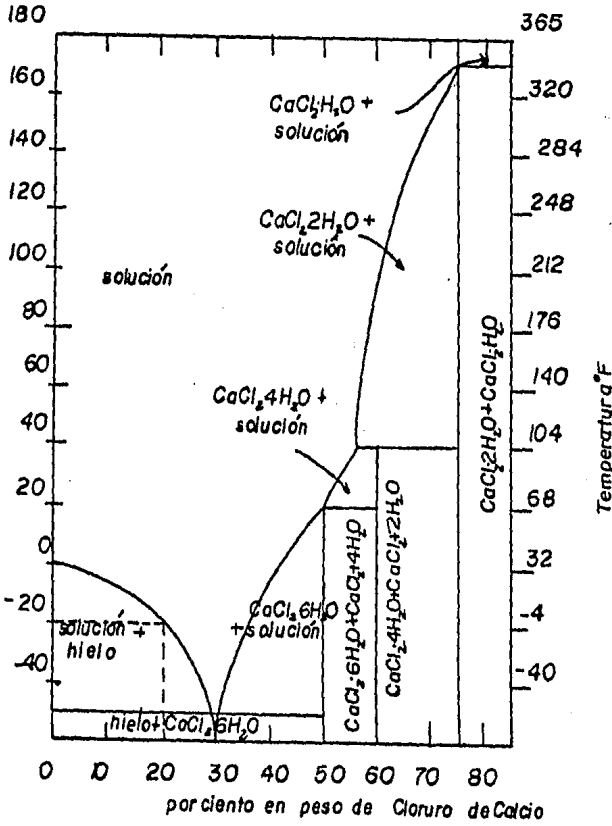


Fig. 1 Diagrama de Fase para el Sistema Ca Cl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Aunque el cloruro de calcio es altamente soluble en agua a temperaturas ordinarias, la separación de la fase sólida ocurrirá bajo ciertas condiciones de temperatura-concentración, como lo muestra el diagrama en figura #1.

Las temperaturas de cristalización de la salmuera comercial del cloruro de calcio se aproximan mucho a la línea negra del diagrama.

La temperatura de cristalización es la temperatura en la cual se forman cristales de la solución. Por ejemplo, una solución al 20%, tiene una temperatura de cristalización de  $-20^{\circ}\text{C}$ , en esta temperatura aparecerán cristales de hielo. A medida que se siga enfriando la concentración de la solución, se incrementará y aparecerán más cristales de hielo.

Al llegar a  $-51^{\circ}\text{C}$  (aprox.), toda la solución se solidificará. Este es el punto eutéctico (punto más bajo de solidificación para una mezcla en proporciones determinadas de dos o más componentes). Para la solución del cloruro de calcio es variable entre  $-50$  a  $-55^{\circ}\text{C}$ , dependiendo de los productos e impurezas de los productos comerciales.

Analizando la Figura No. 1 se encuentran los siguientes datos:

- El cloruro de calcio hexahidratado pasa a cloruro de calcio tetrahidratado a una temperatura de  $29.5^{\circ}\text{C}$ .
- El cloruro de calcio tetrahidratado se deshidrata a cloruro de calcio dihidratado a  $39.2^{\circ}\text{C}$ .
- El cloruro de calcio dihidratado pierde una molécula de agua a  $175.5^{\circ}\text{C}$ .

Esto significa que bajo condiciones de equilibrio el-  
 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  cristaliza bajo  $29.5^\circ\text{C}$ , el  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entre --  
 $29.5^\circ\text{C}$  y  $39.2^\circ\text{C}$  y el  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bajo  $39.2^\circ\text{C}$ .

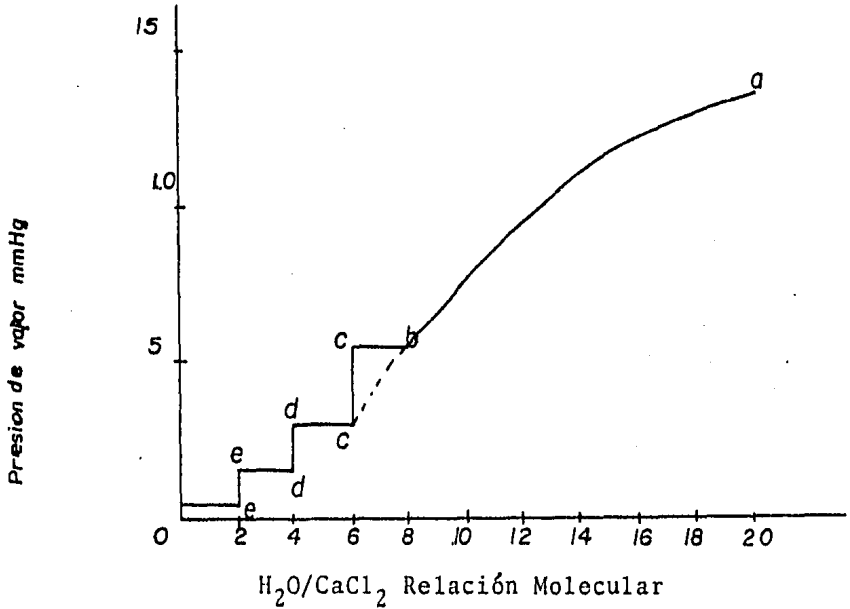


Figura No. 2

#### ISOTERMA PARA EL SISTEMA $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ a $18^\circ\text{C}$

En la figura No. 2 se tiene a la isoterma de deshidratación a  $18^\circ\text{C}$  del sistema  $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Aquí se puede ver como el equilibrio de la presión de vapor del agua con el  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , es mayor que con el  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , y este es mayor que con el --  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . También se puede observar, como a altos valores de  $\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$ , la presión de vapor se acerca a la del agua pura (15.5 mm. Hg abajo del punto a). Mientras que la rela-

Nota: En el diagrama de fase  $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  (figura No. 1), solo aparece la forma estable  $\alpha\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .



ción baja se obtiene una solución más concentrada y la presión de vapor decrece continuamente a b. En este punto aparecen cristales de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Entre los puntos b y c, estos cristales están en equilibrio con la solución saturada de cloruro de calcio. La presión de vapor es la misma mientras que la cantidad de solución es menor y aumentan los cristales. En el punto c solo existen cristales de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; inmediatamente la presión de vapor del sistema baja a un nuevo valor que permanece constante, mientras que el  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , se empieza a deshidratar a  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . En el punto d únicamente hay -- cristales de  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

La presión de vapor baja a un nuevo valor que permanece constante entre los puntos d y e. En el punto e todo el  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , pasa a  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , donde ocurre otra baja de presión de vapor.

Se ha experimentado esta curva isotérmica a otras temperaturas mayores, observándose que la curva completa aumenta en sus valores de presión de vapor y se modifica la pendiente de la curva. (a  $40^\circ\text{C}$  la curva entre a y b desaparece). La línea punteada en la Figura No. 2, indica la presión de vapor de soluciones super-saturadas de la solución de  $\text{CaCl}_2$ .

Entre los estudios realizados sobre la presión de vapor del sistema  $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , está el realizado por E. M. Baker y V.H. Waite. (1) En el cual, se tomaron los puntos de ebullición de una solución de 25.91 g  $\text{CaCl}_2/100$  g  $\text{H}_2\text{O}$ , a distintas presiones (100 - 760 mm Hg).

También reportan una tabla con todas las concentraciones hasta de 150 g  $\text{CaCl}_2/100$  g  $\text{H}_2\text{O}$  y a distintas presiones entre 100 a 760 mmHg. Estos valores fueron obtenidos extrapolando la curva obtenida experimentalmente con la concentración de 25.91 y  $\text{CaCl}_2/100$   $\text{H}_2\text{O}$ . (1)

El cloruro de calcio hexahidratado es el más estable a temperatura ordinaria. Cristaliza en singonía hexagonal. - Su peso específico es de 1.58, su punto de fusión de 29.9°C, - fundiendo en su propia agua de cristalización.

Se disuelve en agua absorbiendo una gran cantidad de calor -4.32 K cal, por esto se utiliza en mezclas frigoríficas. Al mezclarlo con hielo a razón de 1.44 : 1 en peso, se puede alcanzar una temperatura de -55°C.

También se utiliza en soluciones para hacer incombustibles a los tejidos orgánicos.

El cloruro de calcio tetrahidratado existe en dos formas:

La más estable ( $\alpha$ ) y la menos estable, Labil ( $\beta$ ).

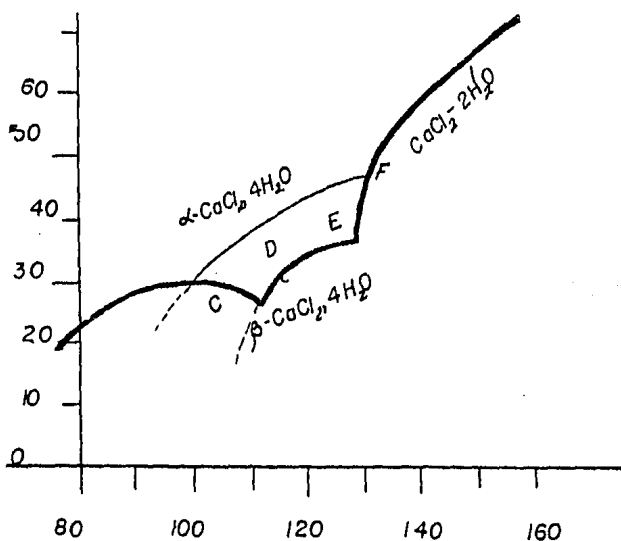


FIGURA # 3

El  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  cristaliza de soluciones que contienen entre 100.6 a 130.2 partes de cloruro de calcio.

El  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  cristaliza de soluciones que contienen entre 100.6 a 130.2 partes de cloruro de calcio.

El  $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  cristaliza de soluciones que contienen entre 100.6 a 112.8, partes de cloruro de calcio. Esto corresponde a la regla de Ostwald (Wilhelm Ostwald; dice que un sistema químico no pasa directamente a disminuir la energía, al estado de menor energía, sino que lo hace por pasos intermedios). Si se pone un cristal del  $\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  se convierte en  $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

A una concentración de 112.8 partes de cloruro de calcio por 100 de agua y una temperatura de  $29.2^\circ$ , una mezcla de cristales de  $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , se separan sin ningún cambio en la concentración de la solución.

En el punto d de la Figura No. 3 hay cuatro fases en equilibrio; solución, vapor y dos fases sólidas. (Ambas inestables en este caso).

Como se ve en el Diagrama el  $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  puede estar en equilibrio con 2 soluciones de diferente concentración a una misma temperatura: a  $29.2^\circ$  con una solución que tiene 112.8 partes de cloruro de calcio y con otra con 94.5 partes de Cloruro de Calcio, ambas por 100 partes de agua.

El  $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , se deshidrata a  $45.3^\circ\text{C}$  perdiendo 2 moléculas para pasar a  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; a  $177.5^\circ\text{C}$  pasa a  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y en  $260^\circ\text{C}$  obtenemos cloruro de calcio anhidro.

El cloruro de calcio dihidratado se utiliza como desecante ya que se hidrata fácilmente a  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Otra forma de escribir los hidratos de cloruro de calcio es:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{Cl}_2$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2)_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2)_4\text{Cl}_2$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2)_6 \text{Cl}_2$ .

En este tipo de nomenclatura se aprecia más fácilmente que estas sustancias son realmente complejos de adición, - los grupos se extienden pero conservan su individualidad.

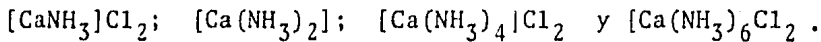
## PROPIEDADES QUIMICAS DEL CLORURO DE CALCIO

El cloruro de calcio es una sal alcalinotérrea con un  $\text{pH} \approx 10.7$ . El papel indicador torna color azul en presencia de esta sal.

El cloruro de calcio reacciona con los metales que están por encima del calcio en la serie de actividad de los metales como el sodio, magnesio y fierro, formando los cloruros correspondientes y liberando calcio metálico.

El cloruro de calcio reacciona con el fluor formando fluoruro de calcio y desprendiendo cloro gaseoso.

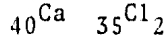
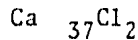
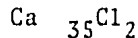
Con el amoniaco forma aminas:



Con alcoholes y ácidos carboxílicos forma complejos de adición:



Existen también cloruros de calcio isotópicos:



Toxicidad del cloruro de calcio

Oral:  $\text{LD}_{50}$  (ratas) = 1 g/kg

Inter peritoneal:  $\text{LD}_{50}$  (ratón) = 280 mg/kg

Intra venoso :  $\text{LD}_{50}$  (ratón) = 42 mg/kg

Para un hombre de 68 kg, 150 g de  $\text{CaCl}_2$ .

THR = alto vía intravenosa e interperitoneal.

Reacciona violentamente con:  $(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$  y  $\text{BrF}_3$ . El cloruro de calcio es irritante a la piel, ojos y membrana mucosa. Si se tiene contacto con esta sal se debe limpiar cualquier residuo en la piel y ropas perfectamente.

Como protección y manejo del cloruro de calcio se requiere utilizar boquilla anti-polvos, guantes de hule, así como la instalación de purificadores de aire.

PROPIEDADES FÍSICAS Y FÍSICO-QUÍMICAS DEL CLORURO DE CALCIO

PROPIEDADES		VALOR Y UNIDAD	
Punto de Fusión		772°C	
Puntos de Fusión de Soluciones de $\text{CaCl}_2$ (Gráfica No. 1)	$\text{CaCl}_2/100 \text{ g H}_2\text{O}$	Punto Fusión (°C)	
	0,1	- 0,051	
	1	- 0,46	
	5	- 2,44	
	10	- 5,89	
	15	- 10,96	
	20	- 18,60	
	25	- 29,90	
30	- 48,00		
32,5	- 51,00		
Punto de Ebullición		1935°C	
Puntos de Ebullición de Soluciones de $\text{CaCl}_2$ (Gráfica No. 2)	$\text{CaCl}_2/100 \text{ g H}_2\text{O}$	Punto Ebullición (°C)	
	6,0	101	
	11,5	102	
	16,5	103	
	21,0	104	
	25,0	105	
	31,5	110	
	39,0	120	
	101,0	130	
	137,5	140	
	178,0	150	
	222,0	160	
	268,0	170	
292,0	175		
305,0	180		
Densidad (p4 °°)		2,16 g/l	
Peso Específico		2,51	
Concentración de Soluciones	Peso Específico	Baume	g/l
	1,0148	2,1	20,30
	1,0316	4,4	41,25
	1,0486	6,7	62,92
	1,0659	9,0	85,27
	1,0835	11,2	108,4
	1,1015	13,4	132,2
	1,1198	15,5	156,8
	1,1386	17,7	182,2
	1,1578	19,8	208,4
	1,1775	21,9	235,5
1,1976	24,0	263,1	
1,2181	26,0	291,1	
1,2391	28,0	319,1	
1,2607	30,6	348,1	
1,2837	33,0	378,3	
1,3077	35,6	409,1	
1,3327	38,0	440,3	
1,3587	41,0	472,3	
Solubilidad (Coeficientes de Saturación) (Gráfica No. 3)	Temperatura (°C)	$\text{CaCl}_2/100 \text{ g H}_2\text{O}$	
	54,9	42,5	
	0	60,0	
	10	65,0	
	20	74,5	
	40	115,0	
60	137,0		
100	158,0		
260	347,0		
Calor de Formación $\Delta H_f^\circ (25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$		- 190 K cal/mol*	
Calor de Fusión		257 J/g	
Capacidad Calorífica $C_p^\circ$		- 179,3 Kcal/mol*	
Energía Libre de Formación $\Delta G_f^\circ (25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$		- 179,5 Kcal/mol*	
Entropía $S^\circ (25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$		27,2 cal/°C mol	
Entalpía de Fusión			

Alm		8.8 K cal/mol		
Entalpia de Solución ΔHs		- 19.8 K cal/mol*		
Ecuivalente de Conductividad** A		51.9		
Energía de Colocia *** o Entrelado		533.7 K cal/mol		
Coeficiente de Difusión en agua de mar		Concentración 0.005 M (0.15%) 1.179x10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> /seg		
Color de la Flama		Amarillo Rojo		
Corrosión a Metales	Resistente	Poco Resistente	No Resistente	
	Cobre Cobre-Niquel **** Incoloy 800 Carpenter No. 20 Cb-3 Hastelloy B-2 Hastelloy C-376 **** Incoloy 825 Incoloy 600 Silicon-Bronce Tantalio Titanio Zirconio **** Acero Inoxidable 316	Aluminio **** Incoloy 800 Monel 400 Niquel 200 **** Acero Inoxidable 304	Acero Inoxidable 130	

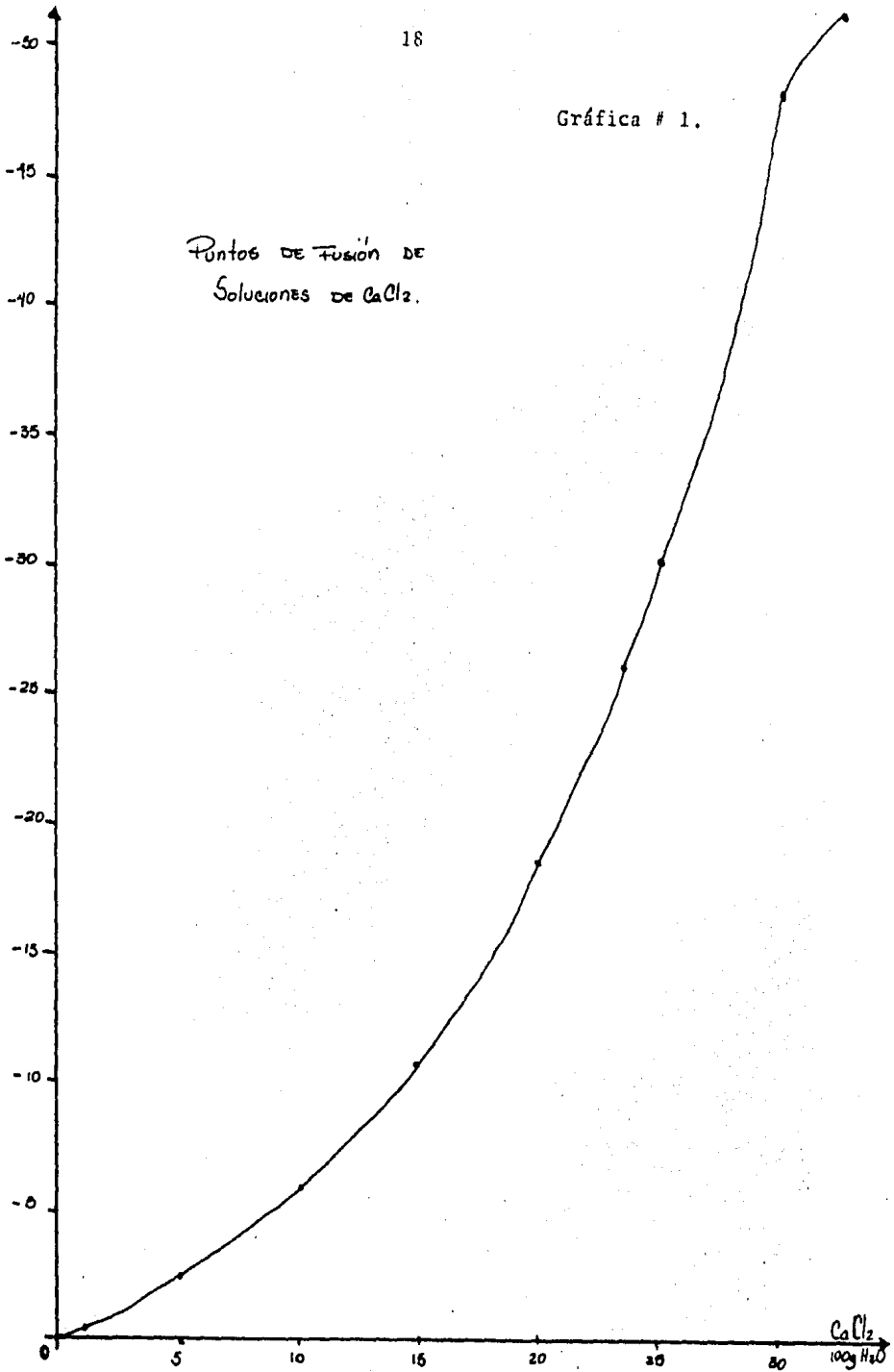
\* El signo negativo significa que es exotérmica

\*\* A manera de comparación  $K_{MCl} = 133.5$   
 $MgCl_2 = 28.8$

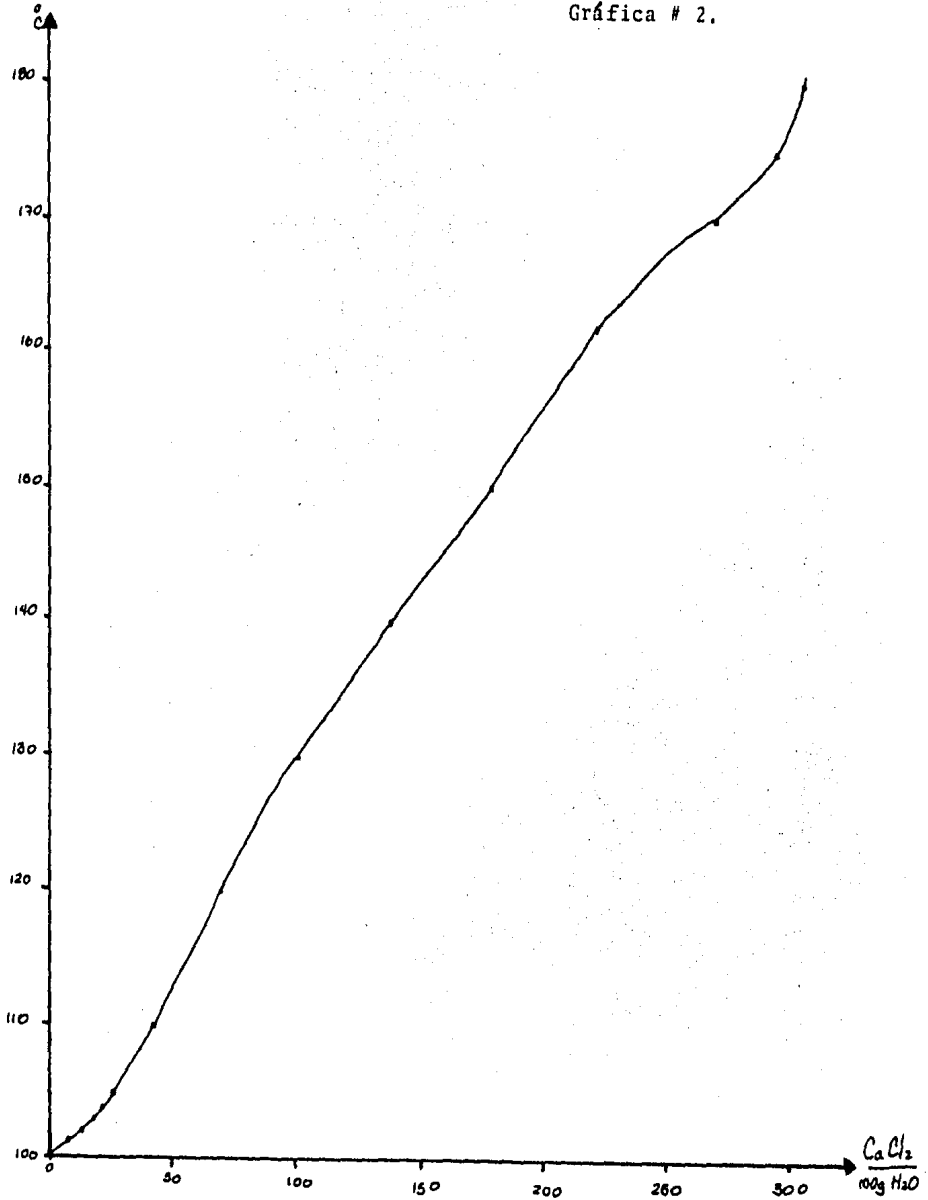
\*\*\* Es el cambio de energía por el proceso endotérmico en el cual los iones gaseosos del cristal son separados a una distancia infinita uno del otro.  
\*\*\*\* Sujeto a una línea de aire o cuando se le puede secar.  
\*\*\*\*\* Manteniendo la Solución Alcalina.

Gráfica # 1.

Puntos de Fusión DE  
Soluciones DE  $\text{CaCl}_2$ .



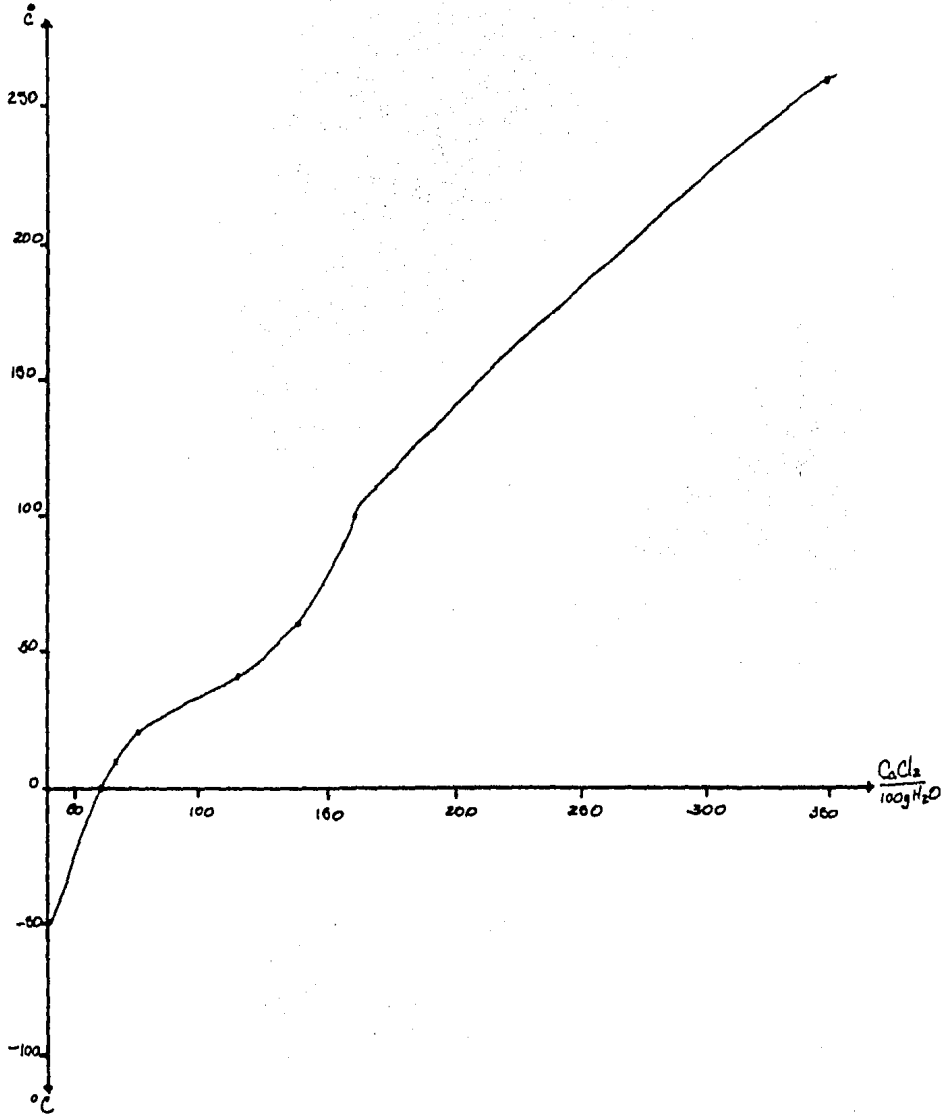
Gráfica # 2.



Puntos de Ebullición de  
Soluciones de  $\text{CaCl}_2$



Gráfica #3.



Solubilidad (Coeficientes de Saturación)

Estudios sobre el punto de ebullición del cloruro de calcio puro, fueron efectuados por W. Shaefer, quien determinó el punto de ebullición en 883°C. También estudió el sistema ternario  $\text{CaCl}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{BaCl}_2$ , observando que se forman cristales inmiscibles de  $\text{CaCl}_2 - \text{BaCl}_2$  a 60°C, con 38% mol de  $\text{BaCl}_2$  cristalizando a 631°, también se forma un compuesto ternario  $\text{CaCl}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{BaCl}_2$  que cristaliza a 500°C (2).

E.M. Baker y V.H. Waite establecen que el punto de fusión del Cloruro de Calcio es de 772°C. Esta temperatura se determinó calentando la solución eléctricamente y midiendo la temperatura con un termómetro de platino al vacío con una desviación de menos de 0.1°C y 0.3 mmHg. (3).

Otros estudios pero estos sobre el punto de fusión -- fueron realizados por F.C. Lantsberry y R.A. Page. Quienes hacen un estudio sobre el sistema binario  $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ , encontrando que el punto de fusión para una mezcla al 72.5% de cloruro de calcio es de 505°C.

Para el sistema  $\text{CaCl}_2 - \text{KCl}$  encuentran dos puntos eutécticos, el primero para una solución con 17.5% KCl fué de 608°C y el segundo para una solución con 60% KCl fué de 590°C.

El sistema ternario  $\text{CaCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl}$  se encontraron dos puntos eutécticos a) con solución 70%  $\text{CaCl}_2$ , 25% NaCl 65% KCl fué 495°C y b) con solución 30%  $\text{CaCl}_2$ , 20% NaCl y 50% KCl fue 530°.

Los autores no recomiendan utilizar mezclas ternarias. En este caso por ejemplo, si se añade 5% más de KCl la temperatura únicamente desciende 10°, lo cual resulta desde un punto de vista técnico y económico poco recomendable (4).

El cloruro de calcio forma compuestos con: amoníaco, -alcoholes y ac. carboxílicos.

Otras investigaciones, éstas sobre corrosión del cloruro de calcio, fueron hechas por V. Babkina y N.V. Bredikhina donde recomiendan el uso de compuestos de titanio 4200 y -4201 mientras que no recomiendan el uso de aceros al carbón y metales no ferrosos, ya que sufren cierta corrosión. (5)

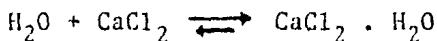
El cloruro de calcio es un inhibidor, se utiliza en el laboratorio y en la industria, para impedir que se lleve a cabo reacciones específicas, es una substancia higroscópica o deliquesciente (la deliquescencia ocurre cuando una solución saturada formada tiene una presión de vapor menor a la del agua en el aire. (No solo es la formación de hidratos). Absorbe la humedad del aire a varios grados; dependiendo de la presión de vapor del agua en el aire, con respecto al cloruro de calcio, el grado al cual el aire circula a través del cloruro de calcio y la superficie aérea de contacto de cloruro de calcio expuesta al aire.

A 25°C y 40% de humedad relativa (Hr) 1 g de agua, es absorbida (aprox.) por gramo de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , hasta que el sistema alcanza el equilibrio.

A 25°C y 95% de Hr 1 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , absorben 14 g de agua (aprox.). Bajo condiciones similares 1 g de cloruro de calcio anhidro (grado técnico) absorbe 1.4 g de agua a 40% de Hr y 17 g de agua a 95% de Hr.

La energía teórica requerida para evaporar agua como vapor de una solución de 20% de cloruro de calcio a un estado

anhidro es de aprox. 10.5 MJ/kg (4500 BTU/lb).



presión de equilibrio 0.34 mmHg a 25°C y 1 atm.

Al hidratarse el cloruro de calcio anhidro inversamente a lo que acontece en la disolución del  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , se desprende mucho calor (-21.7 Kcal/mol) (calor de hidratación).

La sal anhidra no seca absolutamente el aire, pero reduce el contenido de vapor de agua a un valor muy bajo.

Al poner cloruro de calcio en hielo ocurre un efecto muy especial; una solución que contenga 5.3 moles/l, congelada a -48°C. Suponiendo que los iones de cloruro de calcio son 100% efectivos en bajar el punto de fusión (lo que está lejos de la realidad con una alta concentración de electrolitos) el punto de fusión debería ser aprox. -29.6°C.

Este efecto anormal de la sal se atribuye a la fuerte tendencia de los iones calcio a ser hidratados, formando iones del tipo  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ . El agua de hidratación no actúa como un solvente normal y por tanto una concentración efectiva mayor de soluto está presente a la que daría la reacción entre sal sólida y agua líquida.

El cloruro de calcio existe en la naturaleza en los minerales:

Hidrofilita ( $\text{KCa Cl}_2$ );

y Taquidrita: ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ).

Este mineral es sólido, color amarillo cera o miel es romboédrico y ópticamente negativo, se encuentra principalmente en los depósitos de sal del norte de Alemania en Stassfurt, provincia de Sajonia.

El cloruro de calcio está también disuelto en el agua de mar a razón de 0.15% (0.005 M).

Por las propiedades que se han detallado anteriormente, el cloruro de calcio tiene varios usos:

En Control de polvos y deshielo de Caminos. Se utiliza un 55% de la producción mundial.

Por ser delictuante el cloruro de calcio, es único y muy efectivo en el control de polvos.

Se pone en caminos para absorber el polvo, así como en minas (en solución) para evitar el peligro de explosión -- por polvos.

El cloruro de calcio y el cloruro de sodio se utilizaron entre los años 1940-1970, para los caminos con hielo y -- polvo, el consumo subió de 100 000 ton/año a 10 000 000 - - ton/año.

Se dejó de utilizar estas sales en 1972, ya que provocaron la muerte a miles de árboles, y envenenando el suelo y el agua.

En algunas comunidades los niveles de cloruro de calcio en el agua potable se sobre pasaron, provocando víctimas -- por envenenamiento con problemas de corazón, diarreas, etc...

Aunque el propósito de espaciar esta sal por las calles y carreteras era el de evitar accidentes, por derraparse con el hielo y polvo, estas sales causaron otro tipo de accidentes automovilísticos por falta de visibilidad del conductor ya que el polvo de las sales de cloruro de calcio obscurecían los cristales del auto provocando falta de visibilidad.

Hay documentos que demuestran que estas sales fueron suficientemente severas como para alterar a un pequeño lago - de Michigan (Laho Judd) y también una bahía en el Lago Ontario. (6)

Por otro lado J.H. Elleman, recomienda ampliamente el uso del cloruro de calcio por su economía y eficiencia. (7)

H.H. Miller. Describe la cantidad de cloruro de calcio por pulgada cuadrada, según donde se esparsa (aeropuertos, carreteras, caminos, etc.) (8)

En 1952 se funda en E.U.A., la Asociación Nacional de Ingenieros en contra de la corrosión por sales de deshielo. - Como su nombre lo indica, el comité fue fundado para investigar la corrosión causada por sales como el cloruro de calcio - equipos metálicos y medio ambiente. (9)

U.V. Strasse y A. Bokowiecki, reportan que la presencia del cloruro de calcio, cloruro de sodio y cloruro de potasio, aumentan la acción corrosiva del agua sobre los metales - en un 130 a 280%. El uso de inhibidores resulta muy caro para los resultados obtenidos. (10)

El cloruro de calcio no solo se utiliza en polvos de caminos, también se utiliza en minas de carbono, oro, plata, etc.... Donde mezclado con cloruro de magnesio, es una excelente mezcla delicuacante. (11)

En La Industria. Se utiliza un 20% de la producción mundial. Se utiliza en fabricación de adhesivos, como humectante y frigorífico para las bajas temperaturas para formar - un gel. Con ( $\text{HCHO}^-$ ) forma una mezcla adhesiva.

En la fabricación de aceites se utiliza un 7% de la -

producción mundial. En industria de hidrocarburos se utiliza como desecante. (12)

En la industria de plásticos controla el desarrollo - del tamaño de la partícula.

En la fabricación del plástico latex interviene en la coagulación y estabilización del proceso. Sin embargo una investigación señala que si se utiliza el cloruro de calcio en vez de nitrato de calcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) la estructura en la goma, es decir el microporo no sería la misma. Variaría en forma - perjudicial. (13)

En el proceso de la pulpa y del papel, ayuda al desague de aguas y productos residuales, así como para la manufactura de papeles filtro. En la fabricación de la vibra de vidrio es un inhibidor para tratar el ac. oxálico.

En refrigeración industrial (punto eutéctico -  $50^\circ\text{C}$ ).

En la fundición de aceros en altos hornos, controla - el tablado (laminado) disminuyendo la cantidad de alcalis.

En la fabricación de  $\text{CaO}$ :



En la industria de la fotografía, como inhibidor de - polvos en mezclas fotográficas, en emulsiones fotográficas -- con ioduro de amonio ( $\text{NH}_4\text{I}$ ) y ioduro de cadmio ( $\text{CdI}_2$ ) y en el revelado electroestático.

Como deshumidificador de aire: S.B. Heath, hace un estudio sobre este concepto. Llegando a la conclusión de que cuando el calor latente sea menor al 50% del calor total que se va a quitar, es más barato usar cloruro de calcio y hielo que cualquier otra substancia. (14)

Otros estudios del cloruro de calcio como agente secante son efectuados por J.H. Yoe. Donde hace un estudio comparativo de los agentes secantes más comunes:  $P_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ ,  $H_2SO_4$ , NaOH, CaO, MgO,  $CaCl_2$ ,  $CaBr_2$ ,  $ZnCl_2$  y  $ZnBr_2$  entre otros. (15)

También L. Walter. Propone el uso del cloruro de calcio e inclusive diseña un equipo para el sacado de aire. (16)

G.F. Smith. Determina por mediciones directas las eficiencias de las substancias secantes más comunes, encontrando que el cloruro de calcio anhidro es muy rápido pero no es 100% eficiente. (17)

J.L. Hutchinson. Estudia y diseña una torre para secar el gas natural con cloruro de calcio anhidro. (18)

A. Stutzer. Propone otro uso para el cloruro de calcio, al encontrar que éste evita que el amoniaco se volatilice fácilmente. Al hacer el estudio encontró que al añadir cloruro de calcio reduce en un 83% la volatilización. Para conservar un 90% o más se añade 8 partes de cloruro de calcio por una parte de amonio ( $NH_4^+$ ). (19)

El mismo hace otro estudio, donde reporta que el cloruro de calcio reduce la volatilización del amoniaco ( $NH_3$ ). (19)

El mismo hace otro estudio, donde reporta que el cloruro de calcio reduce la volatilización del amoniaco ( $NH_3$ ) en un 96%. (20)



En la fabricación de quesos y de mantequillas, cambia el pH de la grasa de la leche. (21)

Otro uso del cloruro de calcio es la obtención del cloro ( $\text{Cl}_2$ ) y nitratos ( $-\text{NO}_3$ ).

En la fabricación del cloruro de vinil, funciona como inhibidor para el gas natural y lubricantes.

El  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , se ha empezado a usar en obtención de energía solar (22).

La energía solar se almacena al calentar  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a más de  $260^\circ\text{C}$ . El calor se recupera al hidratar el cloruro de calcio. El enfriamiento se efectúa al disolver  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en agua.

Así al calentar  $1\text{m}^3$  de cloruro de calcio y agua a  $260^\circ\text{C}$ , se almacenan  $1.5 \times 10^5$  Kcal y al hidratar el cloruro de calcio y agua a  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se recuperaron aproximadamente  $2.5 \times 10^5$  Kcal.

Se utiliza en terminado de telas y como catalizador de la reacción naftol-amoníaco.

En la Industria de la Construcción: Se utiliza un 10% de la producción mundial.

El cloruro de calcio se mezcla con el concreto y cemento en una proporción de 2% en peso aproximadamente, para mejorar su calidad, así como el tiempo de servicio. En lugares donde el invierno es muy crudo, se mezcla en un 4% para proteger al concreto de las temperaturas tan bajas y evitar que se cuartee.

El cloruro de calcio no acelera la corrosión del concreto, si la cubierta de concreto es adecuada a la superficie del acero. Sin embargo, no deberá usarse en concreto pre-estirado porque hay posibilidades de corrosión en el acero. (23)

También no se puede usar en concreto que tenga aluminio o metales galvanizados porque puede haber corrosión grave, ya que reduce los alcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ), entre las investigaciones y estudios que se han hecho sobre el uso de cloruro de calcio en concreto y cemento se tiene: La efectuada por B.H. - Piempmier quien da la proporción ideal de la mezcla de cloruro de calcio y concreto para carreteras:

3 libras de cloruro de calcio anhidro por yarda cuadrada. Esta proporción se sigue utilizando en la actualidad. (24)

A. Troche. Reporta que al añadir un 10%-15% del cloruro de calcio anhidro a una mezcla 1:1 de cemento-arena, reduce en  $10^\circ\text{C}$  el punto de congelamiento. (25)

D.A. Abrams estudia el cloruro de calcio al 3% (en peso del cemento) de una mezcla 1:5 (cemento-arena), encontrando que aumenta el esfuerzo a compresión en 150 lb/in (26)

W.N. Thomas, reporta que el cloruro de calcio decolora el concreto y a largo plazo puede corroer metales no ferrosos. (27)

Después de varias investigaciones M. Thuilleaux confirma que el uso del cloruro de calcio aumenta la resistencia del cemento, evita el debilitamiento por bajas temperaturas y evita la evaporación del agua. Como dato curioso evita el crecimiento de termitas en el cemento. (28)

Moore O.L. Patenta el producto "vinsol" para evitar que el cloruro de calcio corroa a los metales no ferrosos.(29)

Clemmer H.F., confirma que al usar el cloruro de calcio en mezclas de concreto reduce hasta en 20°F, el punto de congelamiento del agua en la mezcla. También recomienda el uso de las hojuelas de cloruro de calcio, pues se disuelven más rápidamente. (30)

Newman A.J. Encuentra en experimentos realizados que el uso del cloruro de calcio reduce el tiempo para poner el concreto, es decir seca más rápido. (31)

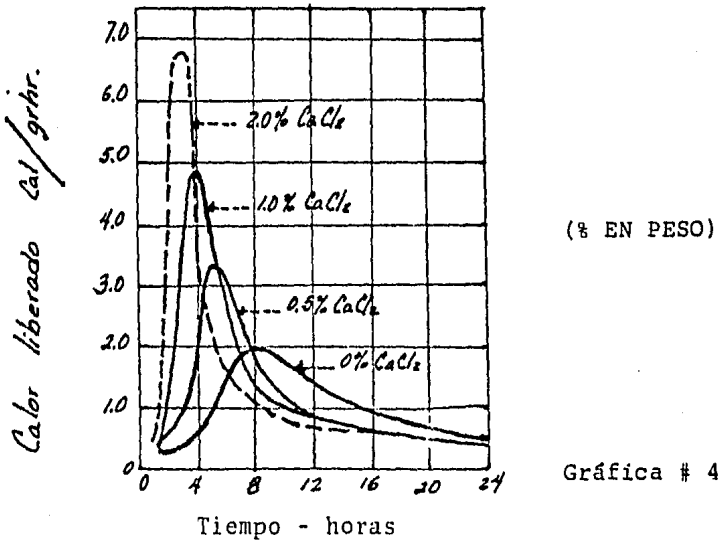
Kaufman S., Krol W. y Lebda E., estudiaron el comportamiento del concreto, tipo portland "350" a-15°C, añadiéndole, a la mezcla distintos porcentajes de cloruro de calcio. Se llegó a la conclusión que 2% es el óptimo desde un punto de vista económico. (32)

Babechev M. y Petrova M., estudian la corrosión del cemento por las sales de calcio, como el cloruro de calcio. Encontraron que por la acción del ion  $\text{Ca}^{2+}$ , se forma  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Este se deposita en los poros y capilares del material destruyéndolo. (33)

Hólden, C.R. investiga sobre los efectos del cloruro de calcio en el cemento portland. Observó que aumenta la liberación de calor. Obteniendo la gráfica No. 4.

Se aclara que con otros tipos de cemento las curvas pueden variar.

Analizando la gráfica se encuentra que en el transcurso de las primeras horas hay un aumento en la cantidad de calor liberada, lo que ocasiona en la práctica que le tiempo pa



ra poner el cemento sea menor, ya que el cemento se debe poner caliente para que se adhiera bien.

Cuando este efecto se comparó con la influencia de la temperatura, se encontró que el poner un 2% peso de cloruro de calcio, era equivalente a un aumento de 11°C aproximadamente. (34)

Con Fines Medicinales. Se utiliza un 2% de la producción mundial.

En medicamentos para la deficiencia de calcio, se administran dosis diarias de 1 a 5 g, dependiendo del paciente. Ayuda a la curación de hemorragias internas, así como las pleuritis exudativas y enfermedad de Basedow.

Contra ataques de asma bronquial, se administra una inyección intravenosa, llamada comercialmente afenil, es una solución de cloruro de calcio y urea.

En el cuerpo humano es necesaria una concentración - aproximada de  $0.00015 \text{ g/cm}^3$ , ya que interviene en varias funciones orgánicas como:

Acción vaso constrictora: favorece la acción sensitiva del músculo cardiaco y controla la contractilidad del corazón; interviene en la secreción gástrica en el intestino y en el peritoneo; presión, coagulación y tensión interfacial de la sangre; en la osmosis del ácido láctico en el hígado y bilis; es absorbido en el intestino y da la tensión necesaria a los músculos abdominales para el reflejo de contracción; tiene efecto en la acción de la adrenalina, insulina y pituitaria.

Se han hecho estudios para utilizarlo en tratamientos contra varias enfermedades y padecimientos como:

En la curación de gangrena; como anti-inflamatorio; - tratamiento de úlcera gastroduodenal; como diurético; tratamiento de la tuberculosis en alcohólicos, a intoxicados con cocaína; como preventivo de la meningitis infantil; contra envenenamiento con cloruro de bario; como tratamiento para la cirrosis; contra el veneno de cobra, para conseguir una rápida calcificación se inyecta por vía intravenosa de 10 a 20  $\text{cm}^3$  de solución al 10%. Es una de las sales de la solución Ringer:

NaCl	0.86%
KCl	0.03%
CaCl <sub>2</sub>	0.033%

Y de la solución Ringer-Locke:

NaCl	0.9	%
KCl	0.042	%
CaCl <sub>2</sub>	0.024	%
MgCl <sub>2</sub>	0.005	%
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (Dextrosa)	0.05	%

Las dos se inyectan vía intravenosa, la primera se utiliza para aumentar la concentración de cloruros en la sangre, la segunda contiene la mayoría de las sales que están en la sangre y además da energías con la dextrosa.

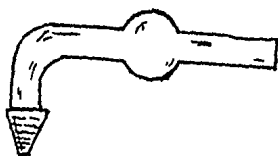
En laboratorio se utilizan estas soluciones para nutrir y mantener el tono de los órganos disecados, tejidos animales y espermas congelados.

Se han propuesto como tratamiento para la epilepsia, sin buenos resultados. (25)

También como tratamiento para la cólera, este con resultados muy halagadores. (36)

Usos Varios. Se utiliza un 6% de la producción mundial.

En el laboratorio se utiliza como medio desecador, en tubo guardian para proteger substancias y aparatos de la entrada de polvos, como reductor para quitar trazas de hidrógeno y nitrógeno gaseosos, como desoxidante en operaciones con metales. Así como, para obtener calcio puro por medio de la electrolisis del cloruro de calcio fundido. (37)



En agronomía se emplea como herbicida y controlador - de crecimiento de plantas.

Para empacar y congelar: manzanas, fresas, duraznos, mangos, cerezas, pepinos, zanahorias, tomate, ayuda a mantener la textura y conservar el sabor. (38)

V. Vicent propone poner al cloruro de calcio anhidro al 1% al final de la época de crecimiento o bien antes de la cosecha para favorecer la asimilación de los fertilizantes. (39)

Genkel, P.A. Propone el uso del cloruro de calcio - - (0.025 M), para proteger a las plantas del frío invernal. Evita la deshidratación de las plantas, al mantener la temperatura en rangos más accesibles para que la planta viva. (40)

Se utiliza también como agente contra incendios forestales.

En alimentos, se utiliza como suplemento alimenticio-líquido, para el ganado en soluciones de calcio.

Se utiliza en procesos de fermentación de quesos y -- otros productos lácteos, así como en conservación de frutas y vegetales.

Otro Tipo de Usos. R. Randall establece que cuando se le añade cloruro de calcio a la leche éste favorece el mantenimiento del sabor y apariencia de la leche congelada. (41)

Para explosivos a prueba de agua. Para quitar cera y chapopote de las pipas transportadoras de petróleo. Para secar seda, algodón y otras fibras textiles.

En la fabricación de jabones y detergentes, donde regula el pH. (42)

## F A B R I C A C I O N

La producción comercial del cloruro de calcio fué desarrollada alrededor del año 1860, como un resultado de la exitosa manufactura del carbonato de sodio por el proceso Solvay, que básicamente consiste de la reacción del cloruro de sodio con carbonato de calcio, para formar, carbonato de sodio y cloruro de calcio después de la introducción de amonio en varios pasos de la operación de descomposición.

En México se comenzó a producir industrialmente después de la segunda Guerra Mundial (aprox. 1950).

El cloruro de calcio es producido en el laboratorio y en operaciones a pequeña escala, por diferentes métodos, -- siendo el más común el de ácido clorhídrico y carbonato de calcio (piedra caliza, conchas de mar, etc.), seguida de cristalización y deshidratación.

También hay depósitos de mineral natural: como Taquidrita a Hidrofilita (Figura No. 4).





Yacimientos de Taquidrita.

Figura # 4.

Datos del Consejo de Recursos Naturales  
no renovables 1972.

Los principales fabricantes de cloruro de calcio en - México son:

- Industria de Alkali, tiene un  $\pm$  65% del mercado nacional, vende a través de distribuidores que son:
  - Prove Quím., S.A. de C.V.
  - Compreno, S.A.
  - Productos Químicos Mardupol, S.A.
  - Casa Hold, S.A.

Obtención: Como sub-producto del método Solvay.

Presentaciones:

Anhidro Costal 45 Kg 780\$/kg(\*)

Solución 38% tambos 289 Kg 132\$/Kg (\*).

El producto está dentro de las normas internacionales (55%), se utiliza para fines industriales, en mezclas y usos en que no importen mucho las impurezas, ya que contiene un al to grado de substancias secundarias del proceso Solvay como -- Ca(OH)<sub>2</sub> (0.25%) y NaCl (0.4%)

---

\* Precios válidos a Diciembre de 1984 dados por distintos - distribuidores, tomando el más bajo (descuento del 5% por-pronto pago y sin envase y transporte).

- Liquid Carbonic de México, S.A., tiene el <sup>+</sup> 25% del mercado nacional, vende el producto a través de distribuidores que son:

Cía. Química Anglo Mexicana, S.A.  
 Productos Químicos Básicos, S.A.  
 Proveedores Químicos Generales, S.A.  
 Técnica Química, S.A.  
 Materias Primas, S.A.

Obtención: Con carbonato de calcio y ácido clorhídrico.

PRESENTACIONES:

Escamas ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 85%  
 Costal de 50 Kg 985\$/kg\*

Perlas al 99% 8,600\$/kg\*  
 Costales de 10 Kg.

Anhidro granulado costal 40 kg 948 35\$/kg\*

Solución al 38% tambo 300 kg 325 60\$/kg\*

Escamas ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  
 Costal de 50 Kg. 5,000\$/kg\*

Como se puede observar, estos productos son más caros, pero de mejor calidad, al compararlo con los productos de Industria de Alkali, S.A., estos productos se utilizan en procesos que requieren cierto grado de pureza y limpieza, como en la fabricación industrial de medicamentos y conservación de alimentos.

---

\* Precios válidos a Diciembre de 1984 dados por los distribuidores tomando el más bajo (5% por pronto pago sin envase ni transporte.

- J.T. Baker, S.A., de C.V., tiene el  $\pm$  7% del mercado nacional, lo vende directamente o a través de distribuidores. (No tiene distribuidores especiales ya que su producción es limitada, sin embargo se habló a 20 casas que venden productos químicos, 8 tenían cloruro de calcio de esta fábrica).

Obtención: Con carbonato de calcio y ácido clorhídrico seguido de neutralización.

Presentación:

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  q.p.

Sacos de 40 Kg. 965\$/kg\*

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Reactivo Analítico

Cuñetes de 22 kg. 2515\$/kg\*

El  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  q.p. se utiliza en laboratorios.

El  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  r.a. se utiliza en la industria farmacéutica.

Es más puro que el q.p.

Estos productos están por encima de las normas int.\*\*  
Son muy buenos pero muy caros.

\* Precios válidos a Diciembre de 1984 dados por distintos distribuidores, tomando el más bajo (descuento del 5% por pronto pago y sin envase y transporte).

\*\* La norma internacional o especificaciones para el cloruro de calcio son:

El más común o grado A con las siguientes características:

El 100% se pasa por malla de 9.5 mm; después un 90% por malla de 4.76 mm y finalmente un 5% por malla de 950  $\mu\text{mm}$ . Todos los productos de cloruro de calcio que se fabrican en México son del tipo grado A.

A continuación se dan otros tipos de cloruro de calcio con sus purezas.

Sólido para uso técnico	73	- 75 % pureza
Perlas anhidras	94	- 97 % pureza
Polvo	77	- 80 % pureza
Hojuelas	77	- 80 % pureza
Líquido uso técnico	42.5	- 45 % pureza
Líquido uso industrial	55	- 71 % pureza

Estos porcentajes de pureza son los requeridos internacionalmente para poder ser aceptados por el laboratorio de control de calidad de cualquier empresa. (43)

El 3% del mercado nacional restante, está dividido entre pequeños laboratorios y de la extracción del mineral natural taquidrita.

Por:

Arcillas Ind. de Durango, S.A.

También se importa a través de:

Dow Química Mexicana, S.A. de C.V.

Productos Químicos Monterrey, S.A.

Amonal Química Mexicana, S.A.

Productos Químicos Madurpol, S.A.

Los cuales lo venden en forma de:

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  escamas marca Solvay (85%)

Anhidro marca Dow sacos 40 kg.

Escamas  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  marca Dow sacos 50 kg.

Los precios en el mercado internacional fueron:

PRESENTACION:P R E C I O  
U.S. DOLL. TON. METRICA

Perlas 94-97% (Bolsas de papel de 36.4 Kg)	\$ 117
Hojuelas 77-80% (Bolsas de papel de 36.4 Kg)	\$ 93.1
Polvo 77-80% (Bolsas de papel de 36.4 Kg)	\$ 88.2
Líquido 42.5% (carros, tanques, etc.)	\$ 26.5
Sólido para uso técnico (tambos de 102 kg)	\$ 860

Los principales productores de cloruro de calcio en -  
América Latina son:

ARGENTINA: (Producción en 1973 de 60,500 Ton.)

Dow Química  
Duperial, S.A.  
Indupa, S.A.

PERU: (Producción en 1973 de 17,800 Ton.)

Soc. Paramongal LTDA

URUGUAY: (Producción en 1973 de 32,000 Ton.)

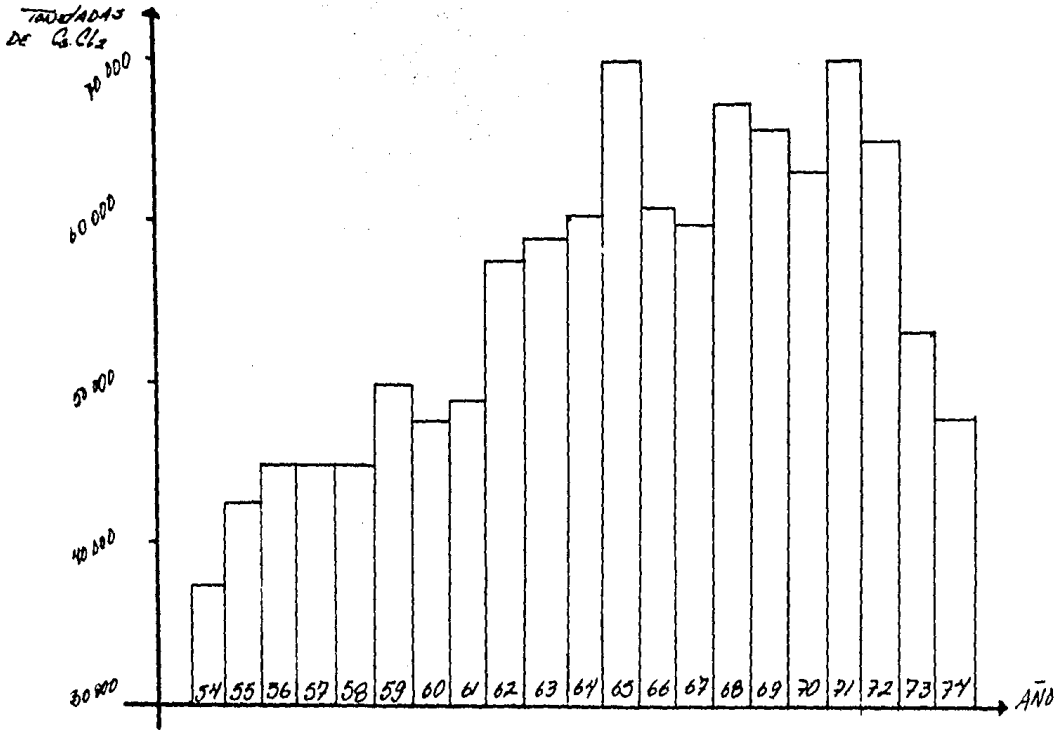
Efice, S.A.  
Willias y Cía. Productos Químicos.

MEXICO: (Producción en 1973 de 53,000 Ton)

Industria de Alkali, S.A.

En E.U.A., en 1973, se produjeron 778.400 Ton., con -  
base cloruro de calcio 100%. (113)

En México la producción de 1954-1974 con base a cloru  
ro de calcio 100% fué la siguiente: (Gráfica NO. 5)



Gráfica No. 5

Analizando la Gráfica No. 5 se observa que la máxima producción de cloruro de calcio fué de 70,000 ton., en 1965 y en 1971 después de 1971 ha venido un decrecimiento en la producción de este producto. Informes no oficiales, dicen que en 1982 se produjeron únicamente 40,000 ton. de este producto.

Debido a la producción tan baja que existe en México este producto se importa, principalmente de Estados Unidos, - que a manera de comparación produjo en 1973 778,000 Ton. mientras que en México ese mismo año se fabricaron 53,000 Ton -- con un consumo nacional de 70,000 Ton.

I M P O R T A C I O N

## Referencias:

Fracción Arancelaria 28.30.A.002 Cloruro de calcio en escamas.

Fracción Arancelaria 28.30.A.003 Cloruro de calcio excepto en escamas

AÑO	FRACCION	P A I S	CANTIDAD (kg)	VALOR EN PESOS
1970	28.30.A.002	Alemania	140 742	89 395
		Bélgica-Luxemb.	386 963	259 224
E.U.A.		4 100 858	2 857 791	
Países Bajos		4	65	
T o t a l		4 628 557	3 206 475	
28.30.A.003	Alemania	5 598	28 622	
	E.U.A.	1 977	9 142	
	T o t a l	7 575	37 764	
1971	28.30.A.002	Alemania	1 067 502	915 676
		Bélgica-Luxemb.	402 000	353 374
		E.U.A.	4 848 206	4 118 362
		Países Bajos	50 250	53 937
	T o t a l	6 367 958	5 441 349	
28.30.A.003	Alemania	5 427	45 560	
	E.U.A.	72 990	72 772	
	T o t a l	78 417	118 332	
1972	28.30.A.002	Alemania	701 884	594 401
		Bélgica-Lux.	508 274	441 284
		E.U.A.	4 743 669	4 363 682
		Polonia	10 200	8 565
	T o t a l	5 964 027	5 407 932	
28.30.A.003	E.U.A.	6	245	
T o t a l	6	245		



AÑO	FRACCION	P A I S	CANTIDAD (kg)	VALOR EN PESOS
1973	28.30.A.002	Alemania	160 220	121 377
		Bélgica-Lux.	335 322	308 557
E.U.A.		6 176 338	6 272 485	
Japón		50 380	48 125	
T o t a l		6 772 260	6 750 544	
28.30.A.003	Bélgica-Lux.	50 350	60 000	
	E.U.A.	3 264	54 983	
	T o t a l	53 614	114 983	
1974	28.30.A.002	Alemania	601 527	663 209
		Bélgica-Lux.	1 250 119	1 658 870
		E.U.A.	8 103 238	10 405 318
		Francia	201 000	221 063
		T o t a l	10 155 884	12 918 460
28.30.A.003	Alemania	106	1 336	
	E.U.A.	4	175	
	T o t a l	110	1 511	
1975	28.30.A.002	Alemania	50 078	54 402
		Bélgica-Lux.	350 650	564 800
		Canadá	270 871	743 356
		E.U.A.	8 440 337	14 564 107
		Francia	50 000	78 125
		T o t a l	9 161 936	16 004 790
28.30.A.003	Brasil	25 000	109 675	
	E.U.A.	681	5 119	
	T o t a l	25 681	114 794	

AÑO	FRACCION	P A I S	CANTIDAD (kg)	VALOR EN PESOS
1976	28.30.A.002	Alemania	350 361	697 280
		Bélgica-Lux.	416 900	700 760
Canadá		127 733	192 657	
E.U.A.		6 506 380	13 234 637	
T o t a l		7 401 374	14 825 340	
	28.30.A.003	E.U.A.	170 266	323 875
		T o t a l	170 266	323 875
1977	28.30.A.002	Alemania R. Fed.	304	21 479
		Alemania R. Dem.	400	18 594
Bélgica-Lux.		150 000	543 891	
E.U.A.		4 748 645	16 800 555	
T o t a l		4 899 349	17 384 519	
	28.30.A.003	Alemania R.Fed.	208	34 254
		E.U.A.	30 345	375 901
		T o t a l	30 553	410 155
1978	28.30.A.002	Alemania R.Fed.	50 267	217 293
		Bélgica-Lux.	401 190	1 500 213
E.U.A.		7 120 068	28 873 262	
T o t a l		7 571 525	30 590 768	
	28.30.A.003	Alemania R. Fed.	300	8 293
		E.U.A.	3 112	44 562
		T o t a l	3 412	52 855

AÑO	FRACCION	P A I S	CANTIDAD (kg)	VALOR EN PESOS
1979	28.30.A.002	Alemania R. Fed.	85	18 801
		Bélgica-Lux.	20 502	75 953
		E.U.A.	8 993 516	23 849 729
		Suiza	10	690
		T o t a l	9 014 103	23 944 552
	28.30.A.003	Alemania R. Fed.	2	3 775
		E.U.A.	1 093 047	4 338 402
		T o t a l	1 093 049	4 342 177

EXPORTACION

Durante el período de 1975 a 1979 este producto llegó a exportarse: Referencia, Fracción Arancelaria 28.30.A.99 Cloruro de calcio.

AÑO	FRACCION	PAIS	CANTIDAD (Kg)	VALOR \$
1975	28.30.A.99	Ecuador	5 456	30 313
		Guatemala	156	17 531
		Honduras	209	29 508
		Rep. Dominicana	270	1 563
		T o t a l	6 091	78 915
1976	28.30.A.99	El Salvador	40	1 168
		Guatemala	5 760	66 887
		Perú	102	338
		Rep. Dominicana	50	6 600
		Venezuela	27	4 906
T o t a l	5 989	79 899		
1977	28.30.A.99	Belice	2 900	14 823
		Ecuador	6 500	70 264
		Guatemala	1 221	16 728
		Honduras	418	9 423
		Perú	500	66 872
		Reino Unido	881	18 864
		Rep. Dominicana	269	47 208
		Venezuela	1 265	38 569
T o t a l	13 954	282 751		
1978	28.30.A.99	Colombia	14 000	131 945
		Costa Rica	246	10 113
		Guatemala	1 087	99 033
		Rep. Dominicana	307	32 959
		T o t a l	15 540	274 050

AÑO	FRACCION	P A I S	CANTIDAD (kg)	V A L O R \$
1979	28.30.A.99	Colombia	1 374	72 837
		Costa Rica	150	13 780
		Ecuador	11 111	130 803
		El Salvador	50	940
		Guatemala	1 830	95 032
		Italia	1 005	52 210
		Panamá	27	17 259
		Venezuela	778	188 114
		T o t a l	16 334	570 975

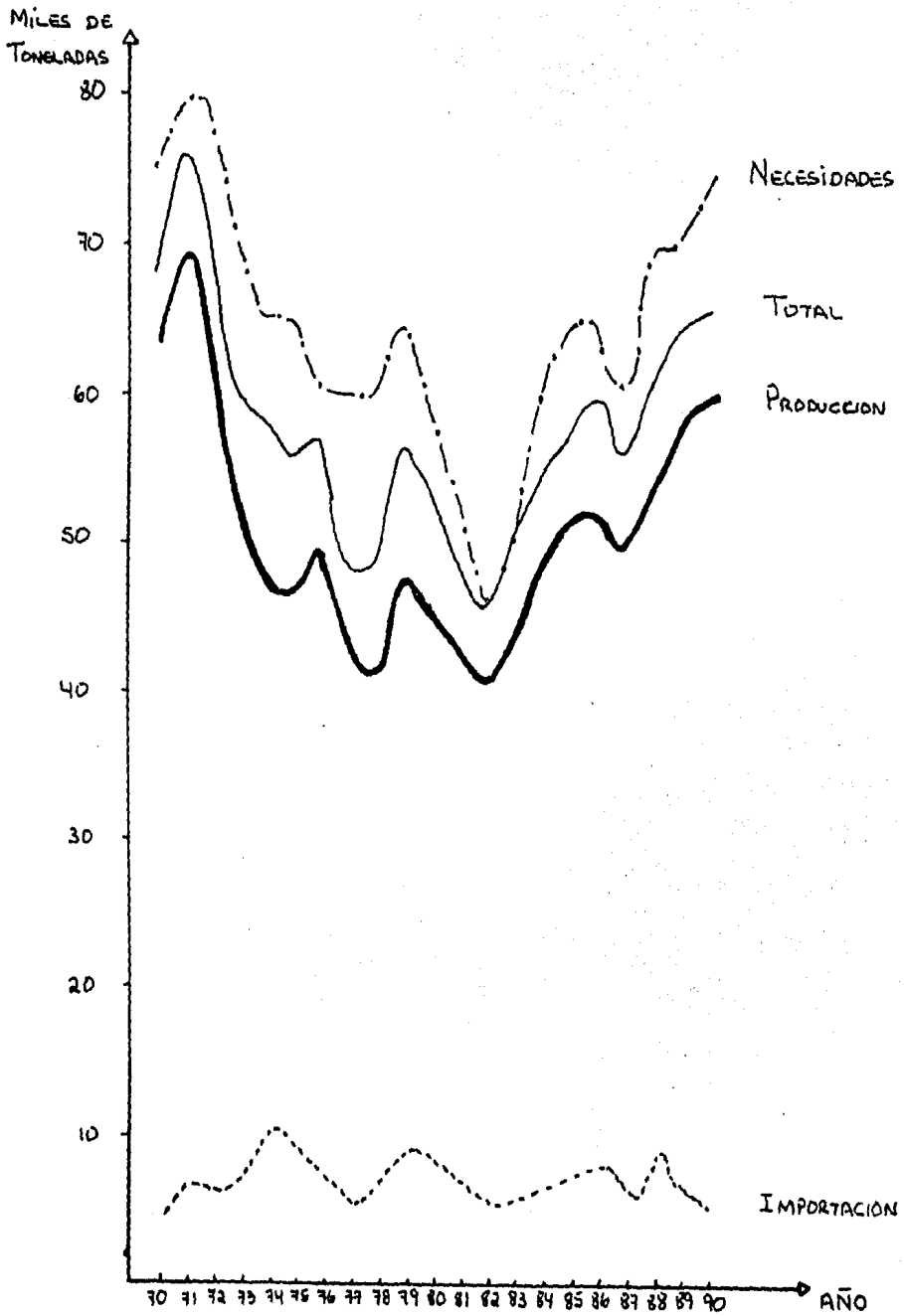
Se buscó en la detección de oportunidades comerciales (otros países solicitan productos a México) del año 1983. No se encontró ninguna solicitud.

Gráfica No. 6

AÑO	<u>PRODUCCION</u> (Miles de Ton.)	<u>IMPORTACION</u> (Miles de Ton.)	<u>EXPORTACION</u> (Miles de Ton.)	<u>TOTAL</u> (Miles de Ton.)	<u>NECESIDADES</u> (Miles de Ton.)
1970	63	4.6	----	67.6	75
1971	70	6.4	----	76.4	80
1972	65	6.0	----	71.0	80
1973	53	6.7	----	59.7	70
1974	48	10.2	----	58.2	65
1975	46.5*	9.2	0.006	55.7	65
1976	50*	7.4	0.006	57.4	60
1977	44*	4.9	0.014	48.9	60
1978	41*	7.5	0.015	48.5	60
1979	48*	9.0	0.016	57.0	65
1982	40*	5.3	0.010	45.3	45
1983**	44	6.0	----	50	50
1984**	48	6.5	----	54.5	60
1985**	52	7.4	----	59.4	65
1986**	52	8.3	----	60.3	65
1987**	50	5.2	----	55.2	60
1988**	53	9.1	----	62.1	70
1989**	58	6.3	----	64.3	70
1990**	60	5.2	----	65.2	75

\* Datos no oficiales (a partir de 1975 a 1979).

\*\* Datos calculados en base a cifras no oficiales proporcionadas por el Banco de México (142).



GRAFICA # 6

Al analizar la gráfica #6 se observa que las necesidades del cloruro de calcio siempre han sido mayores que la producción más importación (total de producto).

Hasta el año de 1982, en la cual se iguala e inclusive se rebasa en  $0.3 \text{ ton.} \times 10^3$ .

También se puede observar como hay un decrecimiento general en todas las curvas, es decir, que la producción y consumo de este producto han ido bajando y lo más interesante y curioso, es que se ha mantenido la proporción de consumo-producción; es decir, al bajar el consumo del cloruro de calcio, baja la producción del mismo, mientras que las importaciones se mantienen casi constantes (7,000 ton. anuales en promedio) sin importar que el consumo o producción aumenten o disminuyan.

Analizando mas a fondo se puede observar un dato muy importante: el consumo en 1982 fué de únicamente 45,000 ton.\*\*,- se fabricaron en ese año 40,000 ton.\*\*, mientras que en el año de 1971 se produjeron 70,000 ton; cantidad suficiente para satisfacer las necesidades nacionales de 1982, no importar e inclusive exportar. Resumiendo, la industria del cloruro de calcio está trabajando a un 57% de su capacidad de 1971.

Al hacer investigaciones sobre este punto, hubo infinidad de problemas, falta de datos e información; y los pocos datos que existían no se proporcionaban más que a personal autorizado. De lo que se llegó a sacar en claro, es de que muchas empresas que laboraban en 1971 dejaron de fabricar el producto en 1975 y otras en 1978.

Entre las empresas que fabricaban el cloruro de calcio y dejaron de producirlo fueron:

Dow Chemical Co.  
Hill Brothers Chemical Co.  
Reich-Hold Chemicals Inc.  
Hooker Chemical Corp.

Se deduce que se dejó de fabricar por problemas económicos en México, lo cual es probable, pues en 1976 hubo una devaluación con el entonces presidente Luis Echeverría Alvarez; aunque en 1978 no se justifica, pues en ese año se caracterizó por un reapunte en la política económica de México dirigida por el entonces recién electo presidente José López Portillo.

De comentarios obtenidos en entrevistas efectuadas con fabricantes, nos dieron a entender que se está dejando de fabricar, debido a que se ha encontrado que el producto es contaminante, produciendo efectos secundarios, repercutiendo indirectamente en el precio del producto, haciendo que éste no sea tan barato como parece.

Entre los efectos contaminantes más importantes están:

Agua potable: el nivel establecido como límite superior de concentración de cloruro de calcio en agua potable es de 250 ppm, menor a 1% en peso (U.S. Public Health Service).

En México el nivel máximo de concentración de sales de hierro, manganeso y calcio es de 0.3 mg/l para la suma de los tres tipos de sales.

Para cloruros, las normas establecidas fijan como límite 250 ppm.

Las aguas del Río Bravo a la altura de Matamoros, Tams., en el Río Pánuco y Coatzacoalcos en Ver., y el Río Ameca en Col. son las aguas más contaminadas por cloruros. Estos cloruros pueden ser de origen mineral o procedentes de agua de mar o excretas humanas y animales. También pueden provenir de efluentes industriales como plantas de galvanizado y refinerías petroleras.



Los cloruros generalmente no son dañinos a la salud humana, pero si se encuentran en concentraciones altas pueden ser perjudiciales a personas con padecimientos del corazón y riñones. Además producen sabores salobres.

También en plantas, árboles y vegetación en general tiene efectos contaminantes (44).

Corrosión a metales ferrosos y no ferrosos (afecta directamente carrocerías de automóviles, puentes, vías de tren, etc.).

Como menciona R.A. Horne, en su libro "The Chemistry of our Environment": "El cloruro de calcio se utilizó entre 1940-1979, como una sustancia antipolvo en los caminos de terracería, aunque cumplió con su finalidad tuvo efectos secundarios muy importantes, ya que envenenaron suelos, árboles y contaminando agua potable envenenando así a mucha gente que ahora tiene que estar bajo dietas especiales.

Este producto ha completado el ciclo de ser una sustancia inútil, a ser una sustancia útil y volver a la inutilidad, era un subproducto del método Solvay y nadie sabía qué hacer con él, hasta que se le encontró uso en los caminos de terracería y hielo. Como en muchos casos al resolver un problema se creó otro".

Pro, ¿Realmente es un producto que ha vuelto a la inutilidad?. No se considera así, posiblemente ya no se utilice en los caminos para controlar polvos y deshielo, pero sigue utilizándose en la industria de la construcción para mezclas de concreto, en la industria farmacéutica, para la fabricación de medicamentos, en la industria en general como inhibidor de secante y catalizador: se están haciendo investigaciones para aumentar su consumo en la industria petroquímica (ya que mezclado con hidrocarburos funciona como aceite automotriz, etc.), otras investigaciones y con visión más futurista está en utilizarlo como almacenador de calor en calentadores solares, y con el paso del tiempo se irán encontrando nuevos y variados usos de este producto.

## CAPITULO II

## METODOS DE OBTENCION

El cloruro de calcio se obtiene principalmente como sub-producto del método Sovay, También se fabrica industrialmente a pequeña escala a partir de carbonato de calcio con ácido clorhídrico.

Hay estudios e investigaciones proponiendo otros métodos de fabricación, de los cuales se citaran algunos a continuación.

A) Metodos Varios:

W. Heap y E. Newsbery. Proponen la obtención del cloruro de calcio a partir del óxido de calcio (CaO) y ácido clorhídrico (HCl) gaseoso libre de agua para que se obtenga el cloruro de calcio anhidro. (45)

E.A. Ashfort. Obtiene el cloruro de calcio al tratar compuestos de calcio con cloro utilizando carbono como catalizador de la reacción. Se realiza una reacción exotérmica, formándose el cloruro de calcio anhidro, el carbono se separa por evaporación y se utiliza para reacción. Se puede hacer pasar una corriente de oxígeno para quitar trazas de carbono que pudieren quedar. (46)

A.W. Bronne. Para obtener el cloruro de calcio anhidro, toma el cloruro de calcio hidratado y lo trata con soluciones de ácido clorhídrico en tetracloruro de carbono - - -

(C Cl<sub>4</sub>), alcohol metílico, alcohol etílico, eter, acetona o - cualquier solvente no acuoso.(47)

I.G. Ferbenind. Propone la obtención del cloruro de calcio mezclando amoniaco (NH<sub>3</sub>) con soluciones de cloruro de calcio.(48)

El método que se aplica actualmente para la obtención de cloruro de calcio a partir de dolomita es calcinando los carbonatos de esta a 400 - 500°C con cloruro de magnesio.(49)

K. Staib. Toma como base el hecho de que en la fabricación del cloruro de calcio se tienen temperaturas muy elevadas (reacción exotérmica). Propone mezclar con las sustancias reaccionantes cuerpos inertes (como pedazos de carbón) - en cantidad suficiente, para absorber el exceso de calor producido.(50)

H. Takemoto. Reporta las eficiencias de la reacción  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{KCl} \rightarrow 2\text{KClO}_3 + \text{CaCl}_2$ , a varias temperaturas.(51)

Este trabajo no fué editado, sino revisado y editado bajo el nombre de: Y. Osaka y H. Nishio.(52)

O.M. Smith. Se propone recuperar de refinerías petroleras, donde se utilizan compuestos de magnesio y calcio para enfriar el petróleo y condensar estos compuestos, entre ellos el cloruro de calcio.(53)

Otro estudio recomienda mezclar una gran cantidad de cloro en dolomita granulada y agua, formando en algunas partes cloruro de calcio hidratado.(54)

I.G. Ferbenind. Propone obtener el cloruro de calcio anhidro, deshidratando el cloruro de calcio hidratado con una

corriente de aire caliente (160° A 180°C). El producto tendrá 1% de agua. (55)

O.V. Martín. Propone la recuperación del cloruro de calcio de las impurezas del aceite, tratado con cal. Estas impurezas se purifican en un sistema de absorción. La solución se evapora y se enfría, se trata con cloro para liberar al bromo y yodo, se vuelve a evaporar para obtener el cloruro de calcio con un 70% en peso. (56)

Investigaciones de compañías industriales reportan: - Al tratar la dolomita con una solución de sales de amonio y calcinar esta solución se obtiene una mezcla de sales de calcio y magnesio. Se trata con cloruro de amonio diluido para separar el cloruro de calcio. (57)

Se ha diseñado un aparato continuo para deshidratar el cloruro de calcio hexahidratado a cloruro de calcio anhidro. (58)

I.G. Ferbenind. Diseña un proceso continuo para obtener cloruro de calcio, consiste en hacer pasar una corriente de cloro sobre hidróxido de calcio a temperatura superior a 50°C. (59)

F.W. Klingstedt. Escribe un artículo donde se discuten métodos naturales de la formación de cloruro de calcio en minas y arrecifes marinos. (60)

A.Y. Zvoruikin. Investiga la obtención de cloruro de calcio calentando el sulfato de calcio a 850 - 1050°C, en una mufla eléctrica en presencia de una corriente de cloro. (61)

F. Frass y E.P. Partige. Ingenieros de una planta de potasio, proponen la obtención del cloruro de calcio, ya que-

es un sub-producto de este proceso.(62)

También se ha estudiado la obtención del cloruro de calcio a partir de óxido de calcio y cloro. La reacción se efectúa en una olla de cerámica porcelanizada y la temperatura se regula con el cloro gaseoso.(63)

H.W. Gleischert. ingeniero de Pittsburg Plate Products. Propone obtener el cloruro de calcio de las aguas residuales de esta compañía.(64)

También se obtiene el cloruro de calcio a partir de una mezcla fundida de cloruro de sodio y óxido de calcio.(65)

T. Schmidt. Utilizó óxido de calcio y cristales de cloruro de magnesio, se mezclan, se calientan a 105°C y se disuelven con acetona y obtuvo el cloruro de calcio disuelto en hidróxido de calcio e hidróxido de magnesio. Se destila y se obtiene el cloruro de calcio hidratado.(66)

Y. Fuha empleo el siguiente método para obtener cloruro de calcio, piedra fosfórica que contenga  $(Ca_3(PO_4)_2)$  -- ortofosfato de calcio, se mezcla con carbono y se calienta en un horno vertical a 900°C, mientras se pasa una corriente de cloro desde la base del horno. El cloruro de calcio se recoge en el fondo, mientras que  $POCl_3$  (Clorato de fósforo I) se obtiene en la parte superior del horno.(67)

T. Kume obtiene cloruro de calcio como sub-producto del proceso de obtención de NaOH de agua de mar.(68)

H. Guggisch, obtiene el cloruro de calcio al 97% a partir de una mezcla que contiene el 70% en peso de cloruro de calcio, con igual cantidad de cloruro de calcio en polvo. Esta mezcla se trata en un horno a 420°C. Se obtiene el pro-

ducto más puro con concentración de 97% en peso. (69)

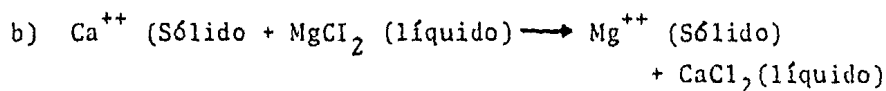
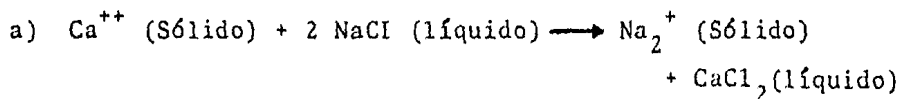
R.A. Dewar, escribe al tratar sales de calcio en soluciones electrolíticas los hidróxidos formados se depositan en el cátodo. Si se electroliza agua de mar, se necesitara utilizar altos voltajes y un cátodo muy grande (para que haya -- una área suficiente) para que se deposite en el cloruro de -- calcio. (70)

En otra investigación industrial de obtención de cloruro de calcio se propone quitar los sulfuros y tiosulfatos - que están mezclados con el hidróxido de calcio del proceso de fabricación de  $C_2H_2$ , para utilizar el hidróxido de calcio - - ( $Ca(OH)_2$ ) en la fabricación de cloruro de calcio. (71)

G. Monev, G. Popov y V.I. Stonava, al hacer investigaciones sobre la obtención del óxido de magnesio de dolomita - encuentran que el cloruro de calcio se obtiene como sub-pro- - ducto de este proceso al efectuarse una cloración sobre - - las soluciones de deshecho. (72)

Mientras C. Waltes y W. William obtienen el cloruro - de calcio de la planta desalinizadora de agua de mar. (73)

M.G. Valy Ashko y N. H. Vlasova, hacen un estudio sobre la formación del cloruro de calcio natural que se forma - en el fondo del mar y arrecifes. Se sugieren dos posibilidades de causas de aparecimiento de salmuera de cloruro de calcio: (74)



H. Haruo, K. Eiichi R. Itaya, T. Hori y O. Motoji, proponen la obtención del cloruro de calcio de sustancias de desperdicio de la fabricación de carburos como:  $\text{CaCO}_3$  (Carbonato de calcio),  $\text{Ca(OH)}_2$  (Hidróxido de calcio),  $\text{SiO}_2$  (Dióxido de silicio). Estos, se mezclan con agua y cloro produciendo una mezcla de  $\text{Ca(ClO)}_2$  (Hipoclorito de calcio). A esta mezcla se le añade un agente acelerador, para que precipite y cuagule el cloruro de calcio. Se obtiene una proporción de 103.2g cloruro de calcio por litro de mezcla.(75)

D. Ernest, propone que el cloruro de calcio puede ser destilado en presencia de  $\text{AlCl}_3$  (Cloruro de aluminio) o  $\text{FeCl}_3$  (Cloruro de fierro III) a  $900^\circ\text{C}$  en tubo pyrex, donde se condensa y se separa el cloruro de calcio anhidro.(76)

El cloruro de calcio, también se puede obtener de aguas de desperdicio de la industria siderúrgica.(77)

Un producto común en la industria, es la mezcla  $\text{CaCl}_2$  -  $\text{SrCl}_2$ . El cloruro de calcio se separa del cloruro de estroncio con alcohol etílico que disuelve al cloruro de calcio, se hidrata, cristaliza y se obtiene el  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .(78)

Este método es economicamente conveniente siempre y cuando el 32.6% como mínimo sea  $\text{CaCl}_2$ .(79)

El cloruro de calcio es un producto residual del proceso de obtención de ácido fosfórico a partir de ácido clorhídrico con roca fosfórica. Se puede separar con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Acido-ortofosfórico).(80)

Las impurezas del proceso de obtención de  $\text{C}_2\text{H}_2$  son principalmente sustancias que afectan al beneficio magnético del  $\text{C}_2\text{H}_2$ , entre ellas ésta la cal, que se separa facilmente y puede ser utilizada para la fabricación de cloruro de calcio.  
(81)

I. Yushi. Al hacer la purificación industrial de la sacarosa invertida en los ingenios azucareros con dowex 50-WX-4 observo que la resina K se separaba con cloruro de potasio y el cloruro de calcio. Propone que se podría utilizar esta resina para la obtención del cloruro de potasio y de calcio. (82)

J.R. Shaeffer, patenta la obtención del  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a partir de la reacción de la cal (que no reacciona en la fabricación del acetileno) con ácido clorhídrico (que no reacciona en la combustión del cloruro de polivinil). A una proporción de 1: 1: 1 ( $\text{HCl} - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ ). (83)

T.A. Solv'lya, V.E. Babenico y A.A. Oiglenbik. Estudian la posibilidad de producir hipoclorito de calcio, sulfato de cloroetanol y cloruro de calcio a partir de sus soluciones, utilizando camas de partículas inertes. (84)

N.A. Akimova, R.A. Karvatzkaya y L. Usacheva, propone separar las sales de las aguas de deshecho de la industria de titanomagnesio por medio de filtración. Si se añade  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  y  $\text{HCl}$ , seguido de una mezcla de agua-fenol y una evaporación en ollas de acero, se obtendrá el cloruro de calcio. (85)

N.M. Nikolaishvili, I.I. Torotzade patentan esta obtención: Utilizando depósitos de roca salina de Avansk, piedra cáliza de minas de Tsiteitskaroisk y ferrosilicón deshidratado a  $600^\circ\text{C}$  por 1 hora. Se puede obtener cloruro de calcio. (86)

V.A. Parfenova y V.A. Lampina, recomiendan utilizar los desperdicios de la producción del aditivo MNI IP-22K. Los desperdicios se separan mecánicamente por medios centrifugos, se les añade gasolina para separar las sustancias orga-



nicas. Al residuo sólido se le trata con una solución de ácido clorhídrico al 10%, se obtiene una solución acuosa del cloruro de calcio. (87)

E.M. Mitkevich, E.M. Korobanov y V.N. Mal'Khanova. - Proponen utilizar las aguas de deshecho industriales mezcladas con una solución de cloruro de calcio para aumentar la recuperación de cloruro de calcio en las aguas y para bajar la pérdida de energía. Se añade sulfato de calcio anhidro y se obtiene una solución con cloruro de calcio al 20%, si se vuelve a mezclar con el  $\text{CaSO}_4^{\text{anh}}$  se obtiene una solución al 45%, se calienta la solución separándose los cristales de  $\text{CaSO}_4$ , - estos se vuelven a utilizar en el proceso de purificación. (88)

B.I. Kogan y T.A. Panchenco. Estudian la utilización de aguas residuales de la industria del estaño. Estas aguas de deshecho se alcalizan con lechada de cal a  $\text{pH} \approx 10$ . El precipitado se filtra y se evapora para secar. Se obtiene cloruro de calcio con alto grado de pureza. (89)

S. Misumi y A. Soichi. Obtienen cloruro de calcio granulado así: cloruro de calcio fundido, pasa gota a gota dentro de un solvente inorgánico inerte para obtener el cloruro de calcio granulado. La coladera por la que pasan las gotas de cloruro de calcio fundido esta a  $30^\circ\text{C}$  y tiene orificios de 3 mm., de diámetro por que los granos de cloruro de calcio sean de 3 - 5 mm. Se obtienen aproximadamente 30 kg. por hora de cloruro de calcio granulado. (90)

Y. Urkevich, R.A. Aprimanov y O. Actukhova. Purifican el ácido utilizado para la producción y purificación de tungsteno, ya que tiene unos 72 g de cloruro de calcio por litro. Para separarlo se neutraliza con  $\text{CaO}$  a un  $\text{pH}$  de 9.5, se evapora y se filtra. El filtrado tiene hidróxido de calcio mientras que el residuo cloruro de calcio. (91)

C. Handelfelt. Obtuvo los cloruros de los metales alcalinos ferreos mediante la reacción de los metales con sus correspondientes haluros de amonio utilizando amoniaco como disolvente. Así el cloruro de calcio se obtuvo a partir de Ca con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en  $\text{NH}_3$  como disolvente. (92)

Ch. Wen Chin. Explica la fabricación y usos del cloruro de calcio deshidratado en Taiwan. (93)

M. Balyashco y M.G. Vlasova. Explican teórica y prácticamente como el  $\text{MgCl}_2$  en soluciones marinas reacciona con el  $\text{CaCO}_3$  sólido (en conchas, etc) y con los silicatos de calcio y aluminio para formar cloruro de calcio.

Explican de esta manera, como se formaron los yacimientos de salmuera de cloruro de calcio en la plataforma marina rusa. (94)

C.E. Berthold, D. Gillespie, Ch. David y T.A. Aplegate. Proponen obtener  $\text{NaCl}$  y  $\text{CaCl}_2$  (entre otras sales) de los geisers de los estados de Nevada y California. El proceso no es muy práctico ya que se tiene que regresar estas aguas una vez tratadas a su lugar de origen (los geisers) para que continúe el ciclo natural sin ser afectado. (95)

F. Eggers, R.O. Wigger y R.L. Coan. Proponen mezclar los lodos de deshecho de la fabricación del cloruro de polívinil con agua para obtener una solución con un alto porcentaje de cloruro de calcio. (96)

M.I. Kutsyana y E.L. Rusina. Hacen un estudio donde demuestran que en la fabricación de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , las aguas de deshecho tienen concentraciones muy altas de  $\text{CaCl}_2$ . Proponen el procesamiento de estas aguas para la obtención de sodio y de calcio, para utilizarlos en la limpieza de los depósitos de petróleo, de chapopote y parafina que se forman. (97)

I.N. Sturua. Propone un origen geológico de la salmuera de cloruro de calcio: La reacción de gases (como HCl, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> etc.) sobre rocas volcánicas (en condiciones de oxidación) y con sulfatos y sal, puede dar origen al CaCl<sub>2</sub>.(98)

L. Plakhina y N.B. Tosybaeva. Presentan únicamente el esquema de la obtención de cloruro de calcio de los desperdicios de la industria del titanio-magnesio, sin explicaciones.(99)

V.P. Sharova y V.I. Lisbaron. Utilizaron una olla porcelanizada para la regeneración del cloruro de calcio de los gases de deshecho de la manufactura del cemento como una trampa de la corriente de aire de salida en la cual hay cloruro de calcio, mezclado con cemento y aire caliente.(100)

M. Toatsu. Propone que de la producción de óxido de propileno donde se obtiene una solución que contiene 4845 partes de cloruro de calcio. Esta solución al meterla en un tanque a 85°C que gira a 380 rpm por 10 min., se separa una solución con 16% de CaCl<sub>2</sub>.(101)

W.W. Dunham Jr. Aprovecha las arenas de desperdicio del proceso de obtención de pipelina donde hay una que contiene entre el 15 - 20% de cloruro de calcio. Se separa el CaCl<sub>2</sub> mezclando estas arenas con ac. clorhídrico en la parte superior de un tubo de PVC de 20 pies de largo. Pasa a lo largo del tubo con un tiempo de residencia de 30 min., se obtiene una solución al 23% de CaCl<sub>2</sub> con un pH de 5.1.(102)

El cloruro de calcio puede ser obtenido de plantas purificadoras de gas, ya que los gases que tiene disueltos SO<sub>2</sub> y HCl son tratados con compuestos de calcio obteniendo cloruro de calcio y calcio dihidratado. Estos se secan y recobran a razón de 0.11 mol de CaCl<sub>2</sub> por litro de gas.(103)

Un método para tratar desperdicios industriales puede considerarse como método de obtención de cloruro de calcio, - como se puede ver a continuación: se separa primeramente las - soluciones de cloruro de sodio, luego las de cloruro de magne - sio y finalmente con HCl al 10% y un pH de 7-9 se recupera el  $\text{CaCl}_2$  al 40%. (104)

A. Dolde, F. Agusiak. Encuentran que en la fabrica - ción de fertilizantes fosfóricos se obtiene como sub-producto el cloruro de calcio. Patentan trabajar en conección con - - plantas de amoniaco - carbonato de calcio (proceso Solvay) pa - ra ahorrar en la separación del amoniaco del cloruro de amonio con cal. (105)

H. Hoelter, H. Igelbuescher y D. Gresch. Plantean la recuperación del cloruro de calcio utilizado en la desulfura - ción de gases. (106)

B) A partir de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y acido clorhídri - co (HCl):

En laborarotio:



En la industria: (Método general)

Al disolver piedra cáliza o mármol en HCl se forma - - una solución de  $\text{CaCl}_2$ . Esta generalmente contiene cloruro fé - rrico como impureza y es de color amarillo. Se agrega un po - co de agua de cloro para oxidar cualquier ion ferroso. La so - lución se filtra y se añade lechada de cal hasta que el líqui - do sea ligeramente alcalino. Al hervirla se precipita el hi - dróxido férrico, el líquido filtrado se neutraliza con HCl, - puro y se evapora hasta que queda un jarabe, cuando está inco

loro se separan al enfriarlo, cristales muy delicuacientes incoloros de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  Estos se disuelven en  $\text{H}_2\text{O}$  con una baja considerable de temperatura. Al calentar los cristales a  $-200^\circ\text{C}$  se desprende agua que se utiliza para preparar soluciones para refrigeradores. Si se calienta más fuertemente se forma una masa porosa de sal anhidra que se utiliza para secar gases, etc. Funde a  $773^\circ\text{C}$  y forma al enfriarla una masa delicuaciente cristalina dura, el producto contiene un poco de cal libre al menos que se funda con gas clorhídrico.

Se han realizado investigaciones para mejorar este proceso. A continuación se citarán algunas: Robert D. Pike, propone mejoras a la eficiencia del proceso, utilizando el  $\text{CO}_2$  que se obtiene de la reacción entre el carbonato de calcio y ácido clorhídrico.(107)

W. Lonza, hace un estudio para investigar la eficiencia de la reacción de ácido clorhídrico y carbonato de calcio a diferentes temperaturas con una resistencia eléctrica de nueva fabricación.(108)

A.M. Mironov, realizó un estudio encaminado a encontrar las condiciones para sustituir la cámara de absorción del proceso de obtención de cloruro de calcio a partir de ácido clorhídrico y carbonato de calcio que resultaba tan poco eficiente.

El problema principal que se logro atacar fué la reducción de la formación del hidróxido de calcio, logrando así mejorar la eficiencia de la cámara de absorción, por lo tanto no fué necesario sustituirla.(109)

Q. Peniston, J. Edwin, C. Turill y H. Murray. Proponen utilizar la cáscara de los mariscos, conchas y huesos de pescado, pues tienen un alto contenido de carbonato de calcio

(entre un 25 a 35%). Se propone en este estudio entre otras cosas utilizar estos desperdicios para la fabricación del cloruro de calcio hexahidratado, para uso industrial y de cloruro de calcio anhidro para uso medicinal. (110)

Al mismo tiempo E.L. Johnson y Q. Peniston, describen un método de tratamiento de los desperdicios de la cáscara de mariscos, huesos de pescado y conchas, establecido en Kodiak, Alaska. También se da un reporte del control de la contaminación de la bahía, que se logra a partir de que se implanto este sistema, así como los beneficios económicos logrados por la producción de cloruro de calcio. (111)

G.U. Stander, W. Sybrandus, G.L. Dalton. Proponen -- que cualquier tipo de salmuera que tenga iones metálicos de magnesio, calcio, sodio y potasio, puede ser reutilizada industrialmente, para fabricar sus respectivos óxidos y/o sales. - Esto se logra mezclando la salmuera con:

a) Acido carbónico y/o carbonato de calcio para separar Mg y Ca.

b) Pasa la mezcla por un destilador multifase elevando la temperatura a 27°C y bajando el p.H. de 8 a 4 se separa  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{KCl}$ . Entre otras sustancias. (112)

Investigadores japoneses encuentran que en la producción de sales alcalinas por el método electrolítico de mercurio, se obtiene una salmuera de desperdicio que contiene precipitados de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  y Hg. El  $\text{CaCO}_3$  se separa de la salmuera con  $\text{HCl}$  formando cloruro de calcio, que se utiliza dentro del mismo proceso para quitar los sulfatos de la salmuera. (114)

R.R. Grinstead y T. Lingafelter. Publican un método de obtención de  $\text{CaCl}_2$ ; el método involucra una precipitación-

de sulfatos con  $\text{CaCl}_2$ , un intercambio de iones entre  $\text{Cl}_2$  y  $\text{H}_2\text{CO}_3$  motivado por una amina y una recirculación externa de una solución de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  para regenerar con cal y  $\text{CO}_2$  el cloruro de calcio que se utilizó para la precipitación de los sulfatos y obtener además  $\text{CaCl}_2$  como producto final. (115)

En la separación de ácido clorhídrico de gases de desperdicio, el  $\text{HCl}$  se separa de otros gases con  $\text{CaCO}_3$  o con  $\text{Ca(OH)}_2$  forma cloruro de calcio. Si 1,000  $\text{m}^3/\text{hr}$  de gas (que tienen 5000 ppm. de  $\text{HCl}$ ), alimentados a  $800^\circ\text{C}$  se le alimenta una solución de 420 kg. de agua y 0.5% de  $\text{CaCO}_3/\text{hr}$  obtendremos 17.1 kg/hr. de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a  $72 - 5^\circ\text{C}$  si se alimenta una solución de 104.3 kg. de agua y 10.7% de  $\text{CaCO}_3/\text{hr}$ . Obtendremos 33.2 kg/hr. de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a  $20^\circ\text{C}$ . (116)

En la obtención del cloruro de calcio de hidrocarburos aromáticos gaseosos, se efectúa este proceso; el gas se inyecta dentro de una solución 35-40% de  $\text{CaCl}_2$ , temperatura  $45 - 60^\circ\text{C}$ , en contacto con  $\text{CaCO}_3$  con lo que se remueven los compuestos orgánicos. Se neutraliza y se obtiene  $\text{CaCl}_2$  acuoso, el cual se trata con una mezcla de  $\text{HCl}$  (74.7) aire (25.2) y  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  (0.1%) inyectándola a 2.5  $\text{m}^3/\text{min}$ . Dentro de agua a  $55-8^\circ\text{C}$ . Se agrega cal para mantener la mezcla a una densidad de 1,346. Después de 17 hr. se suspendió el proceso (ya que es continuo). Se obtuvo una solución de  $\text{CaCl}_2$  al 37% con 4 ppm de compuestos orgánicos. (117)

V.P Shrova. Estudio sobre la reacción de ácido clorhídrico (20-28%) y cilindros de mármol (99.2% de  $\text{CaCO}_3$ ) a 298 y  $313^\circ\text{K}$ , para formar cloruro de calcio para uso de mezclas con cemento y concreto para bajas temperaturas. (118)

L. Mitter. Patenta la recuperación de  $\text{CaCl}_2$  en solución del proceso de hidrocloración de hidrocarburos con cal y ácido clorhídrico. El proceso es el siguiente: se agrega -

ácido clorhídrico para tener un pH de 7-7.5; y 0.1% de carbono activado para absorber el exceso de calor. La suspensión se filtra y se atomiza a una temperatura de 80-90°C con aire caliente, se obtiene una solución concentrada de cloruro de calcio. (119)

En la industria del potasio en Japón, se obtiene cloruro de hierro II ( $\text{CaFe}$ ) y cloruro de hierro III ( $\text{Ca}_3\text{Fe}_2$ ). Al tratarlos con  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o  $\text{CaO}$  y calcinarlos, se obtiene una mezcla de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Si se agrega  $\text{CaCl}_2$  acuoso se recobra el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el filtrado. El residuo se utiliza para la fabricación de cloruro de calcio ya que se tiene un 58.5% de este producto en él. (120)

D.L. Morgan, J.B. Guililand, P.V. Rodeman. Describen un proceso continuo de obtención de cloruro de calcio a partir de  $\text{HCl}$  y  $\text{CaCO}_3$ . Una parte de los licores obtenidos de la reacción se reciclan para que reaccionen otra vez con el ácido clorhídrico, formando más cloruro de calcio. (121)

C) Como sub-producto del proceso Solvay.  
(Fabricación de carbonato de sodio)

Los métodos de producción del cloruro de calcio que se han estudiado son esencialmente los mismos: en cada proceso, después de que la sal ha sido purificada del cloruro de sodio y sulfato de calcio disuelto en ella, se concentra y cristaliza.

Los métodos varían en la forma de purificación, y en la manera en que cristalizan el cloruro de calcio.

V.D. Glokovsky, A.I. Postoronko, y A. Sukovii. Proponen que el cloruro de calcio que se desperdicia en el proce



so de obtención del carbonato de sodio con amoniaco. (Método Solvay) se puede recuperar en un 6% utilizando sales sílicas. Esta mezcla de cloruro de calcio y sal sílica se puede utilizar en mezclas con concreto premezclado. (122)

E.M. Mitkevich, V.N. Korobanov, V.J. Babkina. Estudian la utilización de los licores de desperdicio del proceso Solvay. Observaron que se pueden reprocesar obteniendo 6-35% de cloruro de calcio: el proceso propuesto y puesto en práctica según reportan en el artículo (123), es el siguiente:

Los licores se alimentan a evaporadores que tienen cloruro de calcio (250 kg/hr en 600 lb de cloruro de calcio al 36% en peso). Se evapora la mezcla y precipita el cloruro de sodio (aprox. 14 kg). El líquido restante es una solución de cloruro de calcio al 6-35% en peso con menos de 0.1% de sales de sulfato y menos del 0.25% de sales de calcio.

V.L. Martinenko, y M.P. Ovchnichovka. Describen en este artículo (124) el diseño de planta para la conversión de los desperdicios del proceso Solvay, en productos útiles para la fabricación de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{NaCl}$ . La finalidad real de este proceso no es el de obtener estos productos como beneficio económico, sino el de prevenir la contaminación en aguas ocasionadas por estos residuos, por eso este proceso no es económicamente productivo, pero en cambio si es muy eficiente en purificar las aguas residuales.

P. Kovecevic. Estudia la posibilidad de utilizar el  $\text{CaCl}_2$  de aguas residuales del proceso Solvay, encuentra que por cada tonelada de carbonato de sodio fabricada, se desperdicia 1 tonelada de solución de cloruro de calcio y media tonelada de cloruro de sodio y otras impurezas. Se propone en este artículo (125) el recuperar el  $\text{NaCl}$  y reciclarlo al proceso de obtención de  $\text{NaCO}_3$ , así como el cloruro de calcio para usos varios.

A. Postoronko, I. Shkol'nik, J. Rivny. Patentan la utilización del cloruro de sodio desperdiciado en la fabricación de carbonato de sodio, utilizando cloruro de alquilmetil-bencil-amonia. (como un floculante orgánico) en un 0.01% en peso y óxido de polietileno mezclado en una proporción de 20:80. (126)

En el reporte de la Asamblea Química Alemana efectuada en 1921 se discute la probable utilización de algunos productos de desperdicio del proceso Solvay. (127)

O.I. Andreeva y B.B. Vasil'ev. Escriben un artículo (128), donde proponen utilizar los licores madre obtenidos de la regeneración del amoníaco en el proceso Solvay. Estos se pueden carbonatar (para eliminar el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y concentrar para precipitar el  $\text{NaCl}$  y  $\text{CaCl}_2$ . (128)

S. Wiatrowski, es otro investigador que recomienda utilizar los desperdicios químicos del proceso Solvay para la fabricación del cloruro de calcio. (129)

Y. Hiroya, H. Arimi. Proponen utilizar los lodos de desperdicio del proceso Solvay, estos son tratados con amoníaco y ácido clorhídrico, recuperando cloruro de calcio de alta calidad. Un Kg. de estos lodos de desperdicio contienen  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . El proceso tarda aproximadamente una hora. Se obtiene el cloruro de calcio al 20% en peso y 80% de agua. (130)

C.E. Capes, A.E. Mc. Ilhinney y A.E. Paraschar. Observan que las aguas de desperdicio del proceso Solvay contienen una mezcla de  $\text{NaCl}:\text{CaCl}_2$  3:1. Proponen recuperar estas sales por el proceso de aglomeración "Ball-Mill", obteniendo una masa destilada útil para el deshielo de caminos. (131)

V. Babkina, O. Gapunina y I.K. Vasil'eva. En otro de sus estudios observan que las aguas residuales del proceso -- Solvay al evaporarlas con un electrodo de C-Acero St. 10, se obtiene una solución al 38% de cloruro de calcio. Entre los 120-145°C se obtiene cristales de 1 - 2 mm. de diámetro. Se probó, utilizando otro tipo de el electrodos como: C-Acero SCH-24-44 y KH 18 N 10T-Acero Inoxidable, obteniéndose los mejores resultados en eficiencia-costo con el C-Acero St. 10.(132)

J. Ariga, N. Okamura, T. Oshita y S. Tokura. Patentan este ingenioso método: la solución destilada de aguas residuales del método de fabricación amóniaco-carbonato de calcio-cloruro de amonio (Proceso Solvay), se trata con  $\text{CO}_2$  filtrado y concentrado, removiendo el cloruro de sodio. En la solución residual hay un 40% de cloruro de calcio y 52 ppm de  $\text{SO}_3$ . Esta se trata con agua en exceso y se evapora. El producto disuelto en el agua es claro y limpio. Si aparece una ligera turbiedad se debe a que hay disuelto  $\text{CaSO}_3$  (Sulfito de calcio).(133)

A. Kalman, P. Potop, I. Peton y N. Popescu. Obtuvieron cloruro de calcio en una planta piloto utilizando evaporadores de combustión, uno de 60,000 K cal/hr y el otro de 400,000 K cal/hr y licores residuales del proceso Solvay. El rendimiento fué de 90 - 5%, pero el aspecto económico está a discusión, ya que resulta muy caro.(134)

I.I. Vol'nov. E.I. Letysheva. Hicieron un estudio tomando como base la curva isotérmica del sistema  $\text{CaCl}_2 - \text{Ca(OH)}_2 - \text{H}_2\text{O}$  A 20°C, se determinó que en la fase sólida existen cristales de  $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{Ca(OH)}_2$  y  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Con estos datos obtenidos en otros experimentos se construyó la curva politérmica, donde se obtuvo que el punto triple de este sistema es a -6°C, si se siguen las curvas de calentamiento, se observan 3 efectos endotérmicos:

- 1) Entre 50° - 100°C el agua se evapora
- 2) A 540°C el  $\text{Ca(OH)}_2$  se descompone a  $\text{CaO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 3)  $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{Ca(OH)}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  a 50°C se descompone evaporando 14% (en peso de  $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{Ca(OH)}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ) de agua y 24% de cloruro de calcio.

Se estudio el sistema  $\text{CaCl}_2 - \text{Ca(OH)}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , ya que estas sustancias se encuentran en alto porcentaje en los licores residuales del proceso Solvay.(135)

C. Sundstrom. Propone un método de purificación del cloruro de calcio, donde se obtiene un producto final con dos moléculas de agua, es decir el cloruro de calcio dihidratado. La condición que los licores de deshecho del método Solvay, deben cumplir para poder ser utilizados, es que la concentración de esta sal no sea menor al 55%. El proceso consiste en concentrar el licor a un 73% de cloruro de calcio y evaporando agua con corriente de aire caliente, hasta obtener un producto casi seco ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ). (136)

E.M. Mitkevich, M. Korobanov y V.N. Chesnokova. Hacen una patente donde recomiendan evaporar la solución obtenida de los licores residuales del método Solvay, a una concentración de 42-50%. Se quitan los cristales de cloruro de sodio que lleguen a formarse y los licores madres se enfrían a 10° - 30°C, formándose cristales de cloruro de calcio.(137)

Así como I.I. Shkl'nik, N.T. Moroz y V.I. Koretski. También patentan un proceso muy interesante. La patente indica la recuperación del cloruro de calcio de las aguas residuales de la fabricación de carbonato de calcio con un evaporador de triple efecto al vacío.

El proceso es continuo, se obtienen cristales de 20 - al 30% en concentración de cloruro de calcio.(138)

V.I. Potrashkov, A.P. Georgievskii y G.A. Tkach. Estudian la posibilidad de obtener cloruro de calcio del agua de deshecho del método Solvay si está tiene una concentración de 13 - 20% en peso de cloruro de calcio. El proceso sería a grandes rasgos así:

La solución se enfria de 125°C a 25°C por 5 minutos, separándose una fase sólida, la cual se vuelve a enfriar ahora de 125°C a 100°C evaporándose una solución concentrada de cloruro de calcio al 30% en peso. Se separan los sólidos, la solución se evapora para obtener una concentración del 40% en peso. Se enfria a 25°C por 5 min. y se separan los cristales de cloruro de calcio. (139)

M. Novotny y J. Lonhisky. Diseñan este proceso donde utiliza el agua de deshecho, así como los gases de desperdicio del proceso Solvay, para la obtención de cloruro de calcio.

Se tratan lícores de deshecho con el gas caliente de una solución concentrada de cloruro de calcio con trazas orgánicas y al mezclar 26,000 m<sup>3</sup>/hr de gas de calcinación a 55°C en un evaporador con lícor de desperdicio (concentración: - - CaCl<sub>2</sub> 11.5%; NaCl 4.5%; CaSO<sub>4</sub> 0.15% y Ca(OH)<sub>2</sub> 0.15%), el gas se enfriará hasta 85%; evaporándose 7000 kg/hr de agua, quedando una suspensión acuosa que al ser filtrada a alta presión se obtiene una solución 40% en peso de cloruro de calcio; 2250 kg/hr. (140)

E.M. Mitkevich, V.N. Korobanov y S.G. Fridman. Diseñan este método para disminuir el volumen de aguas residuales de la fabricación de carbonato de calcio, recuperando el cloruro de calcio de esta manera: una vez de haber recuperado el amoníaco de estas aguas, se añadió una solución de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, formando una suspensión, precipitando el cloruro de calcio. -

la suspensión se filtra recobrando el cloruro de calcio y bajando en un 15% el volumen de las aguas de deshecho. (141)

## C A P I T U L O   I I I

## METODO DE OBTENCION PARTICULAR PARA MEXICO

Analizando (anexo I) las investigaciones y pruebas - mencionadas en el capítulo anterior, se encuentra que un alto porcentaje de éstas, no son proposiciones de fabricación del cloruro de calcio propiamente dichas, sino son por lo general métodos de purificación. Esto se debe al hecho de que el cloruro de calcio es un subproducto de la fabricación de carbonato de sodio, donde, se desperdicia el 90%; es decir que la producción neta excede en mucho a la demanda. Por ejemplo en México, Industria de Alkali produjo en 1979 330,000 ton. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  con un desperdicio de aproximadamente 120,000 ton. de las cuales se aprovechó únicamente el 40% para obtener 40,000 ton. de  $\text{CaCl}_2$  y desperdiciando el resto.

En este capítulo se analizará el proceso Solvay, (principal productor de cloruro de calcio mundial), así como un método de purificación de las aguas residuales del proceso Solvay para la obtención de cloruro de calcio más conveniente para México.

La primera fábrica que se construye para producir carbonato de sodio se establece en Inglaterra en el año de 1840, resultando un fracaso. Sin embargo se patentan y editan las ideas básicas de este proceso a raíz de este fracaso.

Entre los años de 1840 a 1860 se establecen varias en Inglaterra y Francia fallando todas ellas debido al control en el proceso y al alto costo de la sal ya que tenía un impuesto especial.

En 1861 Ernest Solvay, redescubre por su cuenta el proceso completo y construye en 1865 una planta en Covillet cerca de Charerot, Bélgica. Esta es la primera planta en tra

bajar con éxito, en 1866 producía 1.5 ton. diarias, para 1872 se había alcanzado la producción de 10 ton. diarias.

Ese mismo año se contruye en Dombasle, Francia la - - planta más grande de Europa hasta la actualidad. En 1874 se funda en Inglaterra la primera planta productora de esta sal con ganancias.

Para el año de 1882 se levanta en Syracuse N.Y., - - E.U.A., la primera planta americana y la mayor del mundo hasta la fecha.

En el mundo existen aproximadamente 70 plantas que -- utilizan el proceso Solvay. La fabricación de esta sal alcalina es una buena medida del grado de industrialización. Por ejemplo en Brasil, se construyo en 1960 la primera planta productora de carbonato de sodio para satisfacer su demanda interna de 60 millones de habitantes; mientras que en Suiza - - existe desde 1915 una fábrica con la misma capacidad, la cual satisface la demanda interna de 5 millones de habitantes. En México existe una planta: Industria de Alkali, S.A., fundada en los años sesenta, su producción satisface a la demanda interna de 70 millones de habitantes, su capacidad es muy parecida a la de Brasil y Suiza. (lo cual quiere decir que estamos desde un punto de vista de industrialización poco más o - menos igual que Brasil)

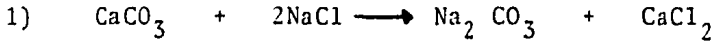
Descripción del Método Solvay:

Reacciones Químicas: La descripción siguiente no es un mecanismo de reacción, pero muestra como las sustancias - utilizadas en el proceso reaccionan en los equipos que se han diseñado para este proceso a través de los años. Las ecuaciones no estan escritas en forma iónica.

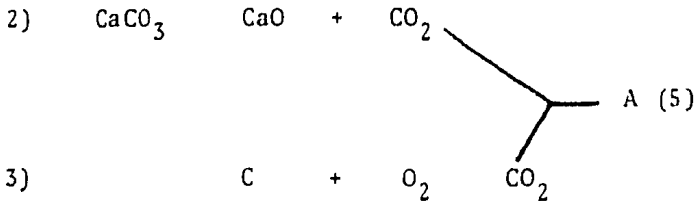


Las materias primas son: Cloruro de sodio (sal común) y carbonato de calcio. Aunque el amoníaco interviene dentro del proceso no se considera materia prima, ya que se reprocesa para volver a utilizarse.

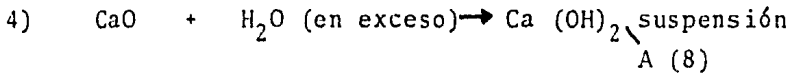
La ecuación general sería:



Esta reacción no puede llevarse a cabo directamente, pero si en varios pasos. El proceso es cíclico por eso se considera como el primer paso quemar la piedra caliza con carbono en un horno.

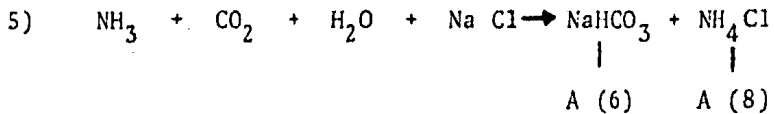


La cal se descarga del horno y se enfría con agua formando una lechada de cal.

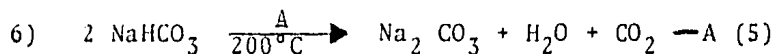


Por otro lado, la sal común en forma de salmuera saturada se trata con amoníaco y con dióxido de carbono, para precipitar bicarbonato de sodio en tal cantidad que éste sea insoluble en la presencia del cloruro de amonio.

La reacción que se lleva a cabo se puede escribir como sigue:

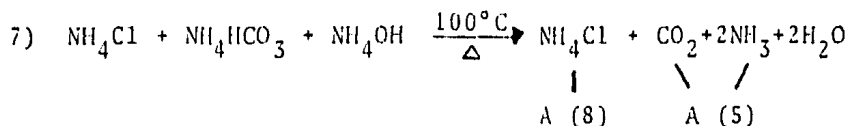


El bicarbonato de sodio filtrado se calienta a 200°C, descomponiéndose en carbonato de sodio, dióxido de carbono y agua.

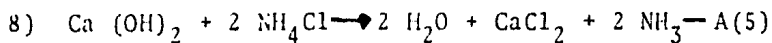


El filtrado de la reacción (5) contiene cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), algo de cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) exceso de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Es poco probable que existan iones bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), ya que hay exceso de amoníaco. Todo el amoníaco debe ser recuperado de esta solución. Esto se realiza en dos pasos, ya que si se calentara únicamente, solo se lograría secar el amoníaco correspondiente al bicarbonato y iones hidróxido, en cambio con óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) se logra recuperar el amoníaco del cloruro de amonio.

El primer paso puede representarse así:



La solución caliente con cloruro de amonio se trata con la lechada de cal de la reacción (4)



Esta reacción se conoce como: reacción pre-cal.

Si se arreglan todas las ecuaciones y se relacionan con el equipo donde se llevan a cabo se tiene:

<u>Reacción</u>	<u>Equipo</u>
$CaCO_3 + CaO + CO_2$ (EC(2) y (3))	-Horno
$Ca(OH)_2 \leftarrow CaO + H_2O$ (Ec (4))	-Enfriador
$2 NH_4Cl + 2 NaHCO_3 \leftarrow 2H_2O + NH_3 + 2 NaCl + 2CO_2$ (EC (5))	-Torres de Absorción y filtros.
$2NaHCO_3 \rightarrow H_2O + CO_2 + Na_2CO_3$ (Ec (6))	-Calcinadores Rotatorios
$Ca(OH)_2 + 2 NH_4Cl \rightarrow CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$ (Ec (8))	-Destiladores y pre-cal para recuperación del amonio.

En la Figura No. 5 y No. 6 se tiene el diagrama de bloques del proceso Solvay.

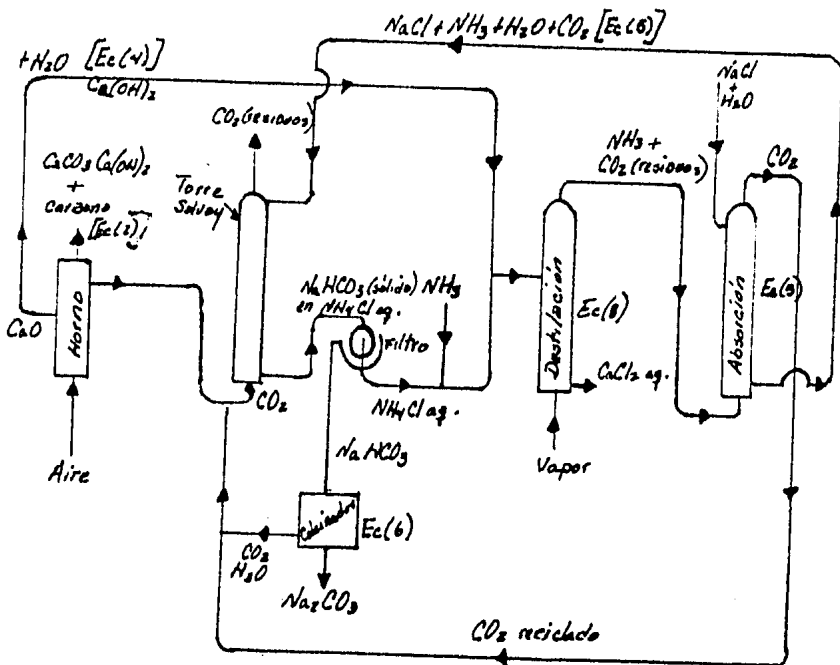


Figura # 5

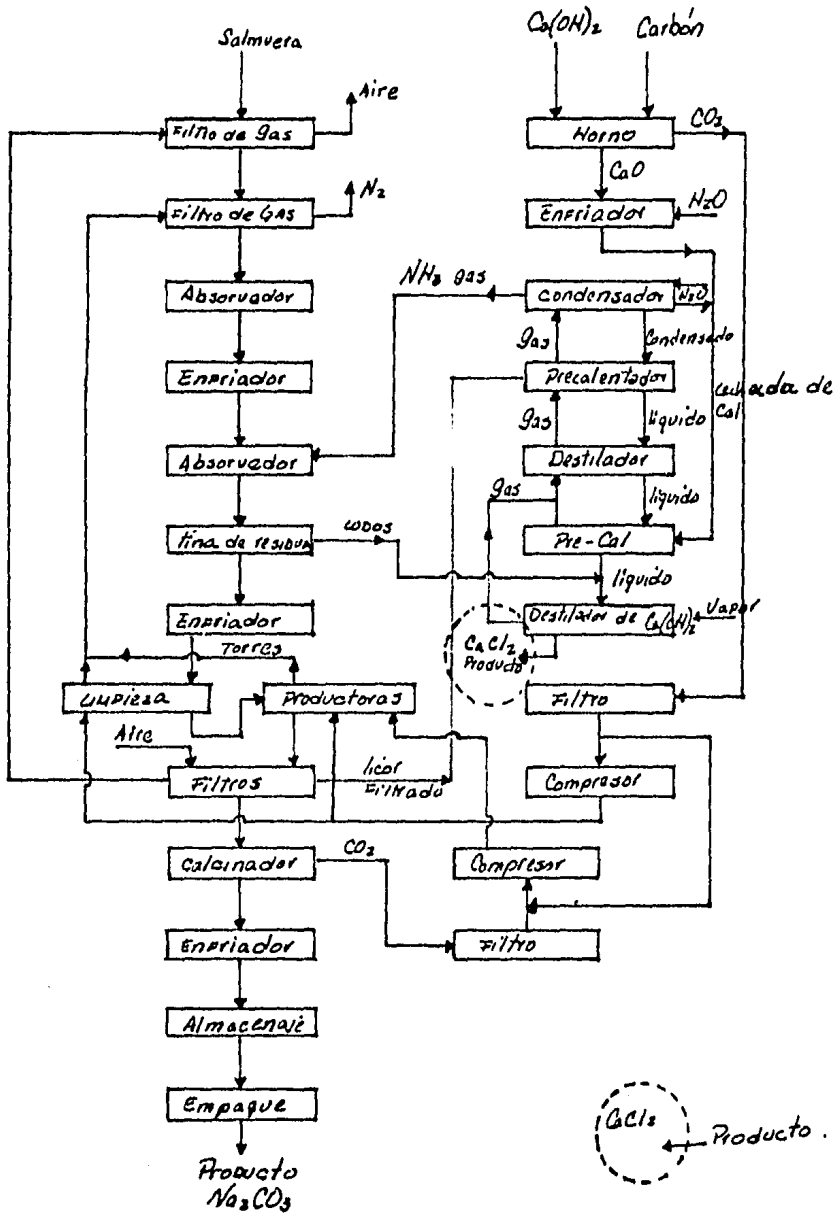


Diagrama de Cuadros del Proceso Solvay.

Figura # 6.

El bicarbonato de sodio es la única sal común que tiene una baja solubilidad comparada con las demás sales de sodio, y esto es significativo bajo las condiciones que prevalecen en la torre de absorción o torre carbonatadora Ec (5). Este es el factor fundamental bajo el cual se basa el éxito de este proceso, ya que permite que por una simple operación de filtrado se recupera casi completamente el amoníaco.

Tanto en la ecuación como en el diagrama de flujo, no se dan indicaciones de la manera en que los reactantes deben ser mezclados. Si se prepara la salmuera y luego se le añade el bicarbonato de amonio, el proceso tendrá éxito ya que el manejo de sólidos será el adecuado para el equipo. Si se efectuara la mezcla en forma inversa (al bicarbonato de amonio se le agrega la salmuera) el equipo trabajará forzado, restándole tiempo de vida al equipo y obteniendo un producto de menor calidad ya que no cristalizará en forma adecuada.

Cuando se utiliza salmuera de cloruro de sodio es esencial que el amoníaco se absorba en ella antes de que se añada cualquier cantidad de dióxido de carbono. Este descubrimiento y el detectar la necesidad de hacer el proceso continuo son las contribuciones que finalmente dieron a Solvay el éxito tan buscado por otros científicos.

Las ecuaciones (1) a (8) han sido escritas con una flecha en un solo sentido indicando la dirección del proceso. Realmente todas las ecuaciones son reversibles y para notaciones científicas deberán ser escritas con flechas en ambos sentidos.

En la amonización, la solubilidad del amoníaco en la salmuera de cloruro de sodio depende de la concentración y de la temperatura, así como de la presencia de dióxido de carbono disuelto en el mismo amoníaco.

Una operación razonablemente económica es posible úni

camente si la salmuera que entra al absorbedor esta saturada o cerca de la saturación.

La carbonatación de la salmuera amoniacal es un proceso muy complejo, ya que intervienen mecanismos de transporte de reactantes iónicos a través de interfaces líquido gas; la nucleación de una fase cristalina; el crecimiento de cristales sólidos mantenidos en suspensión a través de agitación gaseosa; y algunos aspectos de calores de reacción.

En la industria se ha logrado una conversión de sal del 72 al 76%. Lo que realmente diferencia a una fábrica con éxito a una que no tendrá ganancias será el aprovechamiento del amoniaco. El amoniaco vale por lo menos 3 veces más que el carbonato de sodio, así que para operaciones favorables y provechosas, las pérdidas de amoniaco deben mantenerse pequeñas. La mejor de las fábricas modernas, pierden menos de 2 libras de amoniaco por tonelada de carbonato de sodio vendido. Para obtener este alto rendimiento en recuperación de un material tan volátil, es el resultado de años de estudio y desarrollo en plantas piloto como en práctica.

Ahora se analizaran las reacciones involucradas en la obtención del cloruro de calcio en el proceso Solvay.

Una vez formada la lechada de cal (Hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) en la ecuación (4) pasa a un tanque llamado "pre-cal" donde el amoniaco se recupera y se recicla al proceso (figura No. 6). En el "pre-cal" se requiere una agitación violenta, ya que las partículas de cal reaccionan muy lentamente. Una vez concluida la reacción, se obtiene una solución caliente de cloruro de calcio y el amoniaco residual en forma de hidróxido de amonio, la cual se recircula a una destiladora de 10 a 14 platos. En este destilador entra vapor (de las compresoras y otras operaciones mecánicas de la plan-

ta) a la altura del plato No. 1. Este vapor barre practicamente todo el amoniaco restante. La cola o desperdicio del destilado contiene cloruro de calcio y en menor cantidad, cloruro de sodio, cal, vapor de agua e impurezas de la misma cal como sulfatos y silicatos.

Para obtener una solución sin impurezas (sulfatos y silicatos) en algunas fábricas en las que se recupera el cloruro de calcio, se selecciona bajo normas muy rígidas la pureza del carbonato de calcio. El calentamiento se realiza también bajo condiciones especiales. Se utiliza carbón mineral (previamente limpiado) al 7% en peso del carbonato de calcio, se efectúa en hornos altos (de 60 a 100 pies de altura) donde se alcanzan temperaturas de 950 a 1,100°C. Bajo estas condiciones, la cola obtenida del destilado está "limpia" de impurezas, siendo más fácil recuperar el cloruro de calcio. El control de este proceso es complicado, ya que es continuo y cíclico. El control químico necesita muestras de licro en cada proceso para ser retirado en caso de que el análisis no sea correcto, en la operación y control se requiere mucha precisión y buen juicio, ya que las tolerancias y especificaciones son realmente chicas y muy precisas.

Los aparatos utilizados en la obtención del cloruro de calcio, en el proceso Solvay son: El Honro de Cal, La Torre de Absorción o Carbonatadora, conocida también como torre Solvay y el Destilador de Amoniaco. El Diagrama de esta parte del proceso Solvay sería el mostrado en la Figura #7.

Hornos de Cal..- Aquí se realiza la formación del óxido de calcio a partir del carbonato de calcio y calor (ec (2) y (3)).

Los hornos modernos tienen una capacidad de 200 a 500 ton./diarias de piedra caliza, sus dimensiones varían de 12 a 16 pies de diámetro y de 70 a 100 pies de altura. Está revestido con una gruesa capa de ladrillo refractario y la coraza exterior de acero. La parte superior del horno esta sella

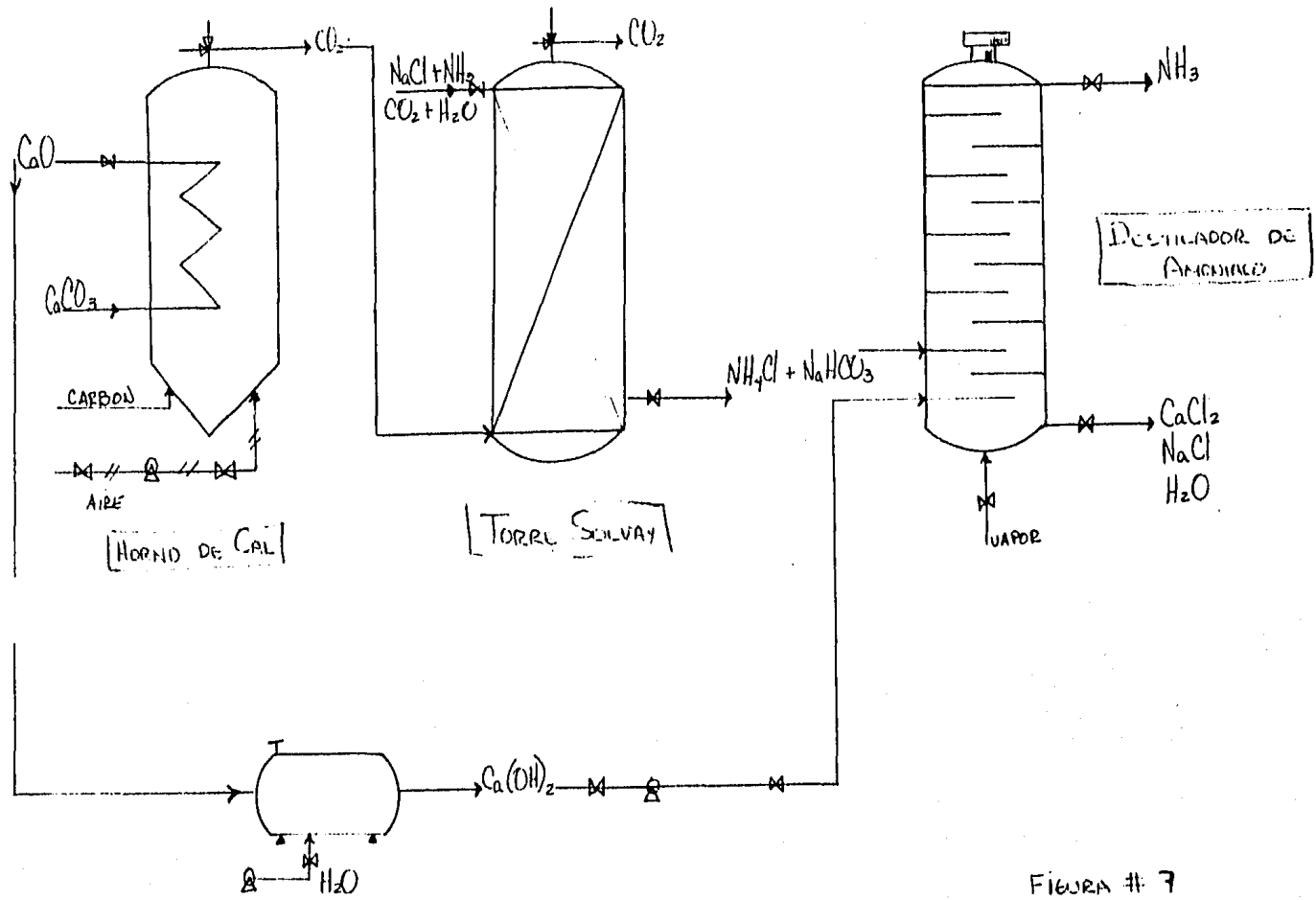
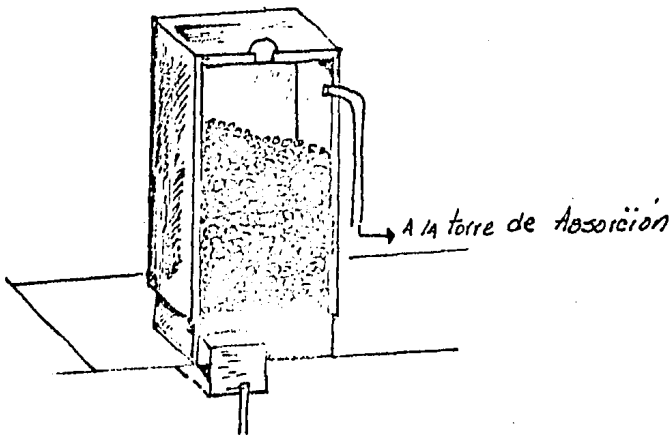


FIGURA # 7



da para prevenir la fuga de gases tóxicos que se cargan dentro de la cámara.

Los mecanismos de carga son hoyos con 2 esferas cónicas. El mecanismo de descarga consta de aparatos especiales que sacan la cal uniformemente y con la velocidad adecuada para dejarla enfriarse con el aire. En algunas fábricas donde se utilizan las conchas marinas como materia prima de carbonato de calcio, se utilizan hornos rotatorios.

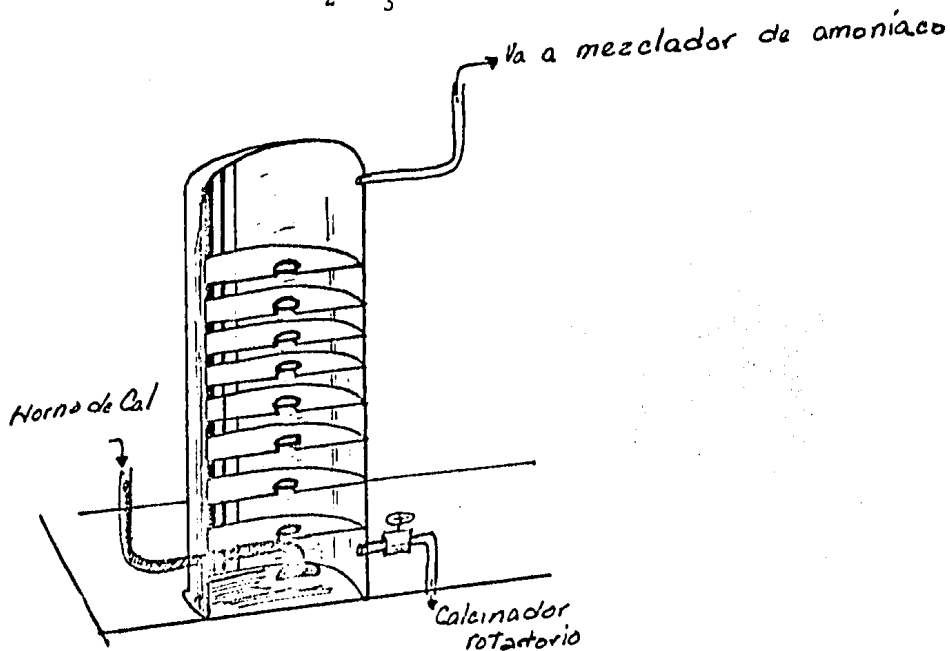


Torre de Absorción o Carbonatadora.- Aquí se realiza la formación del cloruro de amonio con la salmuera de cloruro de sodio, dióxido de carbono, amoníaco y agua (ec (5))

Estas torres de absorción fueron desarrolladas por E. Solvay alcanzando el tamaño de 6 pies de diámetro y 80 de altura. La parte superior tenía platos y empaques diseñados para romper la corriente de gas y convertirla en pequeñas burbujas. Estos empaques están esparcidos a 18 pulgadas aprox. -- uno del otro para evitar la tendencia de las burbujas a chocar entre si. La parte media inferior de la torre consiste en compartimientos enfriados por válvulas de acero colado que esparcen agua a través de la torre y entre cada compartimien-

to hay platos y empaques como los descritos anteriormente.

Para la producción de 300 ton. de carbonato de sodio se requieren 5 o 6 torres de 6 pies de diámetro. Actualmente, las torres de absorción tienen 9 a 10 pies de diámetro y 80 - 90 pies de altura, utilizando 5 torres se producen aprox. - - 1,000 ton./ diarias de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



Destilador de Amoníaco. - Aquí se obtiene el cloruro de calcio en la cola del destilado, en solución con  $\text{NaCl}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  principalmente por motivos de las características del proceso, la eficiencia de estos aparatos dependen de la cantidad de amoníaco que se logre recuperar y no de cuanto cloruro de calcio se obtenga.

Las dimensiones de estos equipos dependen de la capacidad de la planta. Hay destiladores pequeños de 500 ton. de capacidad (con diámetro de 10 pies) y hay otros más grandes - de 700 a 750 ton. con 12 pies de diámetro. La altura es de -

170 pies aprox. Incluyendo el condensador y la sección de precalentamiento así como la sección de destilado libre y la sección de destilado de la cal.

El destilador de cal normalmente tiene de 10 a 14 platos, en espacios de 2 1/2 a 3 1/2 pies de uno de otro, por eso tienen una altura aproximada de 40 pies. Estan hechos de acero, y a todo lo largo tienen puertas de acceso para poder quitar las escamas que se acumulan y que reducen seriamente la capacidad del equipo. Esta limpieza se hace cada dos a tres meses dependiendo del control de operación que tenga la fábrica. Antigüamente estos destiladores eran de diámetro mayor y equipados con agitadores mecánicos para tratar de evitar la acumulación de estas escamas. Estos destiladores siguen funcionando (principalmente en Europa), pero son equipos obsoletos debido a su complejidad y alto costo.

Actualmente se tienen en plantas modernas destiladores que trabajan tan eficientemente que solo es necesario limpiarlos una vez al año. Esto se debe a que se tienen mejores controles de temperatura así como el uso de aditivos que evitan la formación del yeso (como el aluminato de sodio).

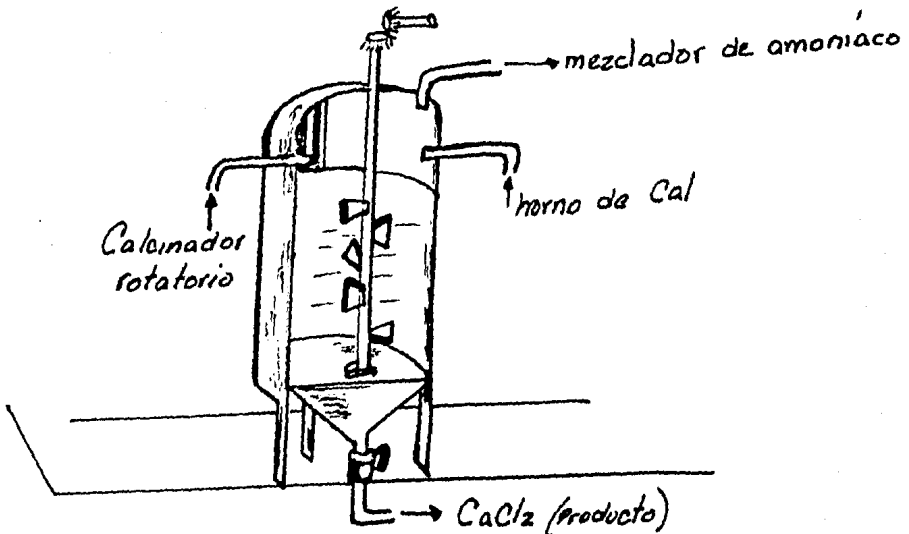
Sobre el destilador de cal, generalmente esta la sección de destilado libre. Esta sección es parte del destilador, está fabricado en acero colado y empacado con carbón, empaques esféricos o platos de cerámica. Dependiendo de la eficiencia de estos empaques dependerá la altura de la sección de destilado libre (a mayor eficiencia, menor altura).

Ultimos diseños de estos equipos, han logrado obtener la sección de destilado libre y el precalentador en un solo destilador o condensador tubular. Sigue la sección de precalentamiento, ésta consiste en series de tubos de acero colado, seccionados los cuales permiten el precalentamiento a con

tra corriente del licor filtrado. El licor filtrado normalmente va a través de los tubos y es cambiado en 3 o 4 lugares a lo largo de su recorrido para ventilar el  $\text{CO}_2$  disuelto en él. En los diseños modernos, esta es la parte más grande en tamaño, mientras que el condensador es pequeño. En las plantas mas viejas era al revés, el condensador grande y el precalentador pequeño.

El condensador también está hecho de acero colado y con una distribución de tubos similar a la del precalentador, con la diferencia que en los tubos exteriores circula agua fría y no licor filtrado como en el precalentador.

Algunos destiladores tienen bandejas con esferas entre cada caja de enfriamiento del precalentador así como del condensador, mientras que otros dependen de las capas internas del tubo y rugosidades para proveer de suficiente área de contacto interfacial.



Las plantas productoras de carbonato de sodio se tienen que localizar cerca de las minas de carbonato de calcio, ya que se necesitan 8 ton. de  $\text{CaCO}_3$  por cada tonelada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fabricada. Así el precio de transportación de la materia prima principal es mínimo.

La mayoría de los métodos de purificación de las aguas residuales del método Solvay para obtener cloruro de calcio podrían generalizarse bajo el siguiente patrón; una vez purificado el licor residual, pasa a un evaporador de múltiple efecto (tres efectos) donde precipita el cloruro de sodio. En el primer efecto cristaliza el cloruro de sodio y de calcio, se dejan sedimentar las sales y se descargan al segundo efecto donde cristaliza  $\text{NaCl}$ , se deja sedimentar y pasa al 3er efecto donde más  $\text{NaCl}$  cristaliza. La evaporación es continua hasta que se alcanza una gravedad específica de 1.41 (40 a 42°Be) en el último efecto donde practicamente toda la sal ( $\text{NaCl}$ ) ha cristalizado.

El licor clarificado es decantado del evaporador de tres efectos y se bombea a un evaporador de simple efecto donde se concentra hasta obtener un sólido con concentración de  $\pm 75\%$  ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .)

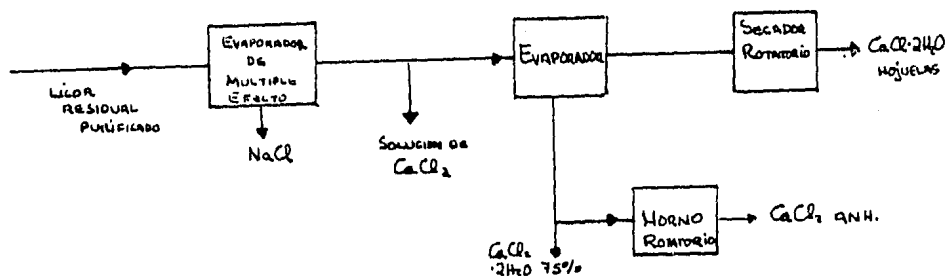
Este sólido se pasa a un secador rotatorio formando hojuelas de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (77 - 80%) para obtener el cloruro de calcio anhidro se toma el  $\text{CaCl}_2$  al 75% y se calienta en un horno rotatorio o reberveratorio.

Parte de la sal se descompone en  $\text{CaO}$  y  $\text{HCl}$ , pero otra parte se deshidrata produciendo una masa fundida de  $\text{CaCl}_2$  anh. (95%). Figura No. 8

Comercialmente se venden los 3 tipos de presentaciones:  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (75%) en tambos.  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (77-80%) hojue

las en costales.  $\text{CaCl}_2$  (95%) en bolsas.

Figura No. 8.



El método que se propone para purificar el cloruro de calcio en México entra dentro del patrón descrito anteriormente.

El método que se ha elegido como el más conveniente para las necesidades en México es el diseñado por los ingenieros J. Ariga, N. Oramura, T. Oshita y S. Tokura (133). Donde proponen tratar la solución destilada de cloruro de calcio -- (obtenida del proceso Solvay) con dióxido de carbono (del mismo proceso Solvay) a simple vista este método no tiene nada en particular para ser recomendado. Pero en el análisis del anexo 1 se encuentran las razones por las cuales fué escogido entre las otras patentes e investigaciones.

La solución residual del proceso Solvay tiene por lo general las siguientes substancias:

H <sub>2</sub> O	83.3 %	
CaCl <sub>2</sub>	11.5 %	
NaCl	4.5 %	
CaSO <sub>3</sub>	0.15 %	
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.15 %	(Promedios
Ca SO <sub>4</sub>	0.15 %	Porcentuales)
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0.10 %	
Na <sub>2</sub> OH	0.10 %	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<u>0.05 %</u>	
T o t a l	100.00 %	

El proceso consta de inyectar en un cristalizador, dióxido de carbono a la solución residual, a una temperatura y concentración tal, que en un sólo paso evapora el agua y precipita todas las sales excepto el cloruro de calcio que queda con el vapor de agua y dióxido de carbono. El CO<sub>2</sub> se toma de los residuos del proceso Solvay, se caliente, purifica y concentra en un cristalizador (figura No. 9) diseñado y desarrollado por la compañía Toyo Soda Manufacturing Co. LTD (quien patrocinó esta investigación) y Kawasaki Heavy Industries LTD - - (quien vende, distribuye y da servicio). El éxito de esta purificación radica justamente en este cristalizador ya que logran en una sola operación purificar, calentar y concentrar el dióxido de carbono, a la temperatura y concentración requerida para purificar la solución residual del proceso Solvay. Otra gran ventaja es el utilizar el dióxido de carbono del mismo método Solvay, logrando así disminuir la contaminación de este proceso al purificar las aguas residuales y absorber gran parte del CO<sub>2</sub> producido.

Este cristalizador consiste esencialmente de dos secciones:

a) Filtro y condensador en la parte superior por donde se alimenta el dióxido de carbono; y una vez que se filtró y condensó, se mezcla con el licor Solvay separándose dos fa-

ces, la primera contiene cloruro de sodio y otras impurezas - del licor Solvay y la segunda que contiene cloruro de calcio (aprox. 40%) y agua. La primera face se descarga por la parte inferior del equipo mientras que la solución de cloruro de calcio se alimenta al cristalizador.

b) El cristalizador a su vez consta de dos partes: el evaporador y el colector-clasificador de cristales.

La solución de cloruro de calcio pasa a través del -- evaporador haciendo la solución ligeramente sobresaturada, ésta pasa a una cama de cristales depositando sobre ellos el exceso de cloruro de calcio, clasificando simultáneamente los - cristales en tal forma que los mayores se asientan contra la corriente, en tanto que los cristales finos y la solución saturada salen por la parte superior del colector-clasificador de cristales para recircularse en el evaporador.

En la parte inferior del aparato se descargan cristales de  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  clasificados con impureza probable de - - 0.05% de  $\text{CaSO}_3$ .

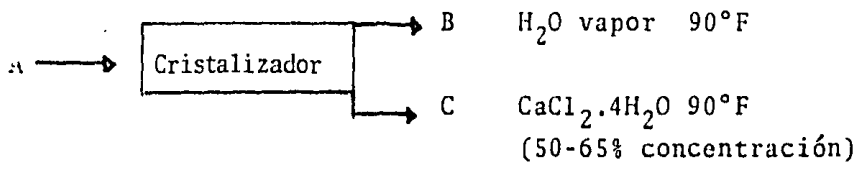
La patente corresponde a la cámara donde se filtra y condensa el dióxido de carbono, así como a la forma de mez- - clarse con el licor Solvay para separarlo en dos faces.

El cristalizador es semejante al cristalizador continuo de un solo paso tipo Oslo que se utiliza en la producción de cristales uniformes con aristas ligeramente redondeadas, - la diferencia está en que este cristalizador tiene el evaporador externo mientras que en el cristalizador motivo de nues-- tro estudio es interno.

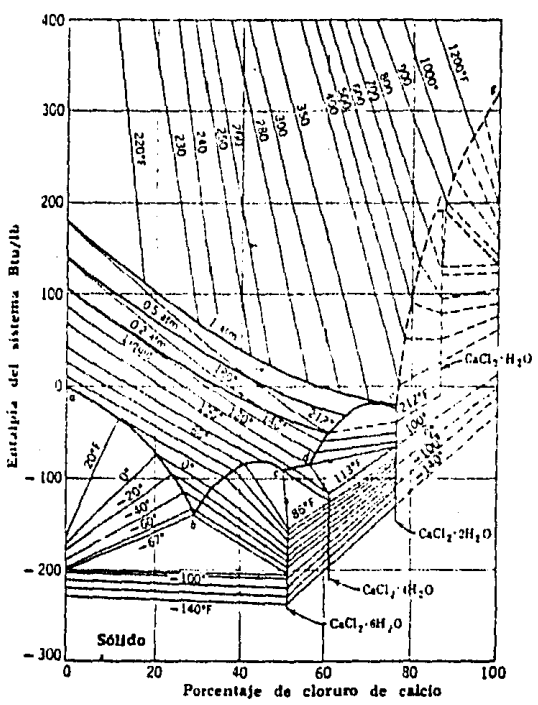
Se sabe que la carga de entrada al cristalizador es - de  $\text{CaCl}_2$  al 40% en peso con una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  ( $180^\circ\text{F}$ ).-



El producto final son cristales clasificados de  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a  $30^\circ\text{C}$  ( $90^\circ\text{F}$ ). Con base a estos datos el balance de materia- y energía sería:



Entalpía de Carga: - 8 Btu/lb de solución.



Entalpía de Vapor a  $90^\circ\text{F}$ .

$$H_{V90^\circ\text{F}} = 1,100 \text{ Btu/lb}$$

Limitantes:

Concentración de 52 a 61%  
 Entalpía de -90 a -120 Btu/lb

De la figura #10

Entalpía y concentración de carga:

$$H_f = 230 \text{ Btu/lb} \quad X'_f = 40\%$$

Condiciones de vapor

$$H_v = 1,100 \text{ Btu/lb} \quad Y'_v = 100\%$$

$$\text{Masa de vapor generada} = \frac{59-60}{59} = 0.322 \text{ lb/lb de carga}$$

$$\text{Masa de cristales obtenida} = (1 - 0.322) \frac{59-60}{61-52} = 0.527 \frac{\text{lb}}{\text{lb carga}}$$

$$\text{Rendimiento de CaCl}_2 = \frac{0.527 \times \frac{111}{183}}{0.4} = 0.799 \text{ lb CaCl}_2 \text{ en cristal por lb de CaCl}_2 \text{ de carga}$$

$$\text{Rendimiento} = 0.678 - 100\%$$

$$0.527 - X$$

$$X = 77\%$$

Como se puede observar, para la obtención del cloruro de calcio por este método, no se gasta desde un punto de vista económico, nada en materias primas ya que se obtienen de los deshechos del proceso Solvay; pudiéndose considerar este método como anticontaminante. La producción calculada bajo este método es de 2,550 kg/Hr. (20,000 toneladas/año) de  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , utilizando aprox. 30,000  $\text{m}^3/\text{hr}$  de  $\text{CO}_2$  el rendimiento es aproximadamente 80% en base a la energía eléctrica utilizada por el calentador (los kilogramos de  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

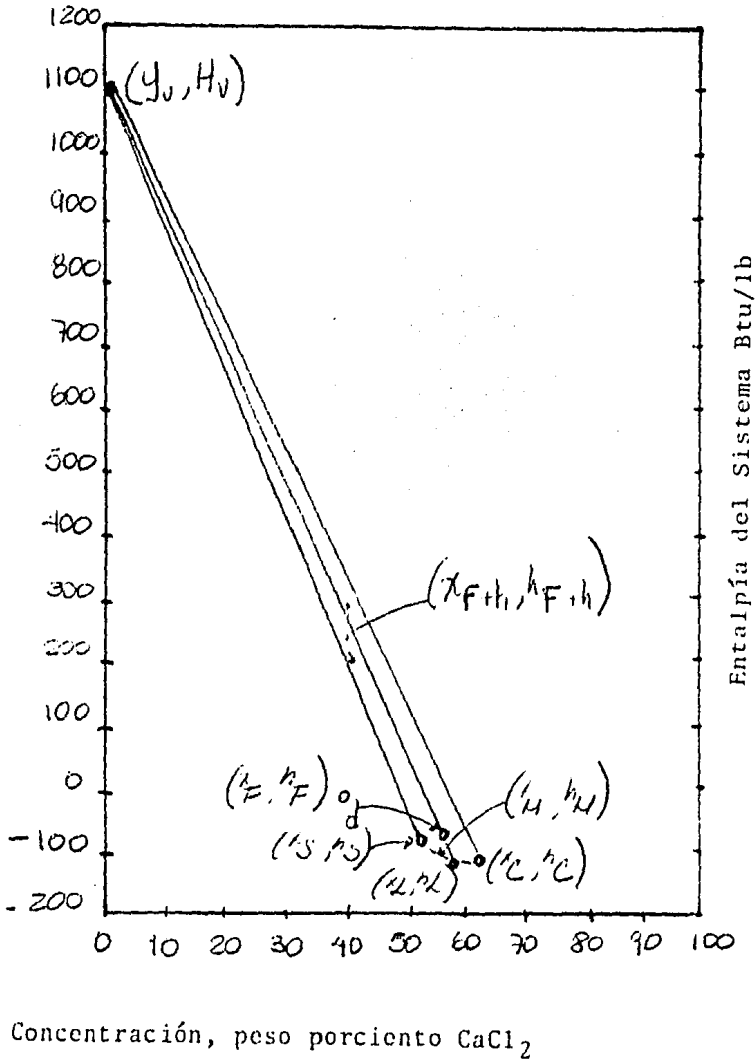
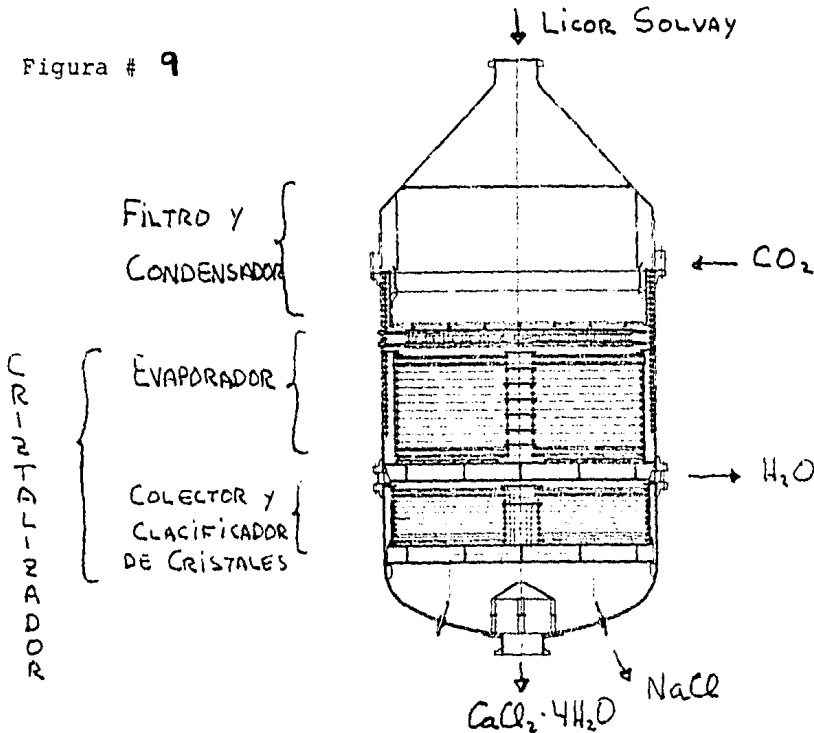


Figura # 10.

producidos, por kilowatt). Estos datos fueron obtenidos de - Kawasaki Heavy Industries LTD.

El precio del calentador depende del lugar en donde - se instale, tamaño, la forma de pago así como de la venta de la tecnología y servicio a largo plazo, etc.

Figura # 9



El llevar a cabo este proyecto, requerirá de la compra del cristalizador, así como de equipo auxiliar normal en este tipo de procesos como bombas de lodos, mezcladores, condensadores, trampas de vapor y separadores de arrastre entre otros para su operación con éxito. No se discutirá ciertamente aquí estos equipos ya que pueden encontrarse en los catálogos de los fabricantes.

Las materias primas se obtienen del proceso Solvay. - Se requiere de poco espacio y de poco mantenimiento, se obtiene un producto puro (0.05% de CaSO<sub>3</sub> como probable) y con futuro comercial halagador.

## A N E X O I

Para la elección del método de obtención de cloruro de calcio propuesto se efectuó un análisis que a continuación se detalla.

El Capítulo II de este trabajo se dividió en tres métodos generales:

- 1) Métodos varios
- 2) A partir de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{HCl}$
- 3) Como sub producto del proceso Solvay.

Los métodos varios se descartaron ya que son procesos que utilizan ya sea equipos, sustancias y/o condiciones muy especiales y difíciles de conseguir por lo tanto caros. Además estos métodos en lo general son a pequeña escala con rendimientos bajos (8%) y muy alta pureza (87%) en experimentación. Son en realidad más que métodos de obtención, estudios de laboratorio de reacciones para obtener cloruro de calcio.

El obtener el cloruro de calcio a partir de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{HCl}$  es un buen método ya que se obtiene el  $\text{CaCl}_2$  con buen rendimiento (70%) y pocas impurezas (55%). El equipo a utilizar no es muy sofisticado, ha sido estudiado y por tanto mejorado, inclusive en México, Liquid Carbonic de México, S.A. de C.V. y J.T. Baker, S.A. de C.V. obtienen cloruro de calcio a partir de este método.

Como única desventaja se tiene el utilizar  $\text{HCl}$ , este vale por lo menos 2.5 veces más que el  $\text{CaCl}_2$  así que para ope

raciones provechosas las pérdidas de ácido clorhídrico deben mantenerse pequeñísimas.

Por último, el obtener el cloruro de calcio a partir de los licores de desperdicio de proceso Solvay no se requiere de ninguna sustancia ya que únicamente se requiere purificar y cristalizar esta sal. El  $\text{CaCl}_2$  se obtiene con un rendimiento del 75% aprox. y con una pureza de 55%.

Para el análisis de las tres opciones posibles se tomaron como datos más relevantes: equipo, condiciones de presión y temperatura, reactivos, pureza del producto y rendimiento. Así se obtuvo la siguiente tabla:

Factor	M é t o d o			Criterio	Importancia relativa
	1	2	3		
Equipo	0	2	3	Equipo más económico de fácil manejo y funcionamiento es lo mejor.	Normal 0 - 5
Condiciones	0	7	8	P= 1 atm T=20°C lo mejor	Alto 0 -10
Reactivos	0	1	5	Reactivos más económicos mejor	Baja 0 - 3
Pureza	10	7	8	Mayor Pureza mejor	Alto 0 -10
Rendimiento	0	9	8	Mayor rendimiento mejor	Alto 0 -10.
T o t a l	10	26	30		

Una vez definido que el método general es como sub-producto del proceso Solvay, se analizará para la elección del método particular para México.

En el capítulo II de este trabajo se tienen 20 métodos distintos de obtención de cloruro de calcio a partir de Licor Solvay numerados con el método 122 al 141.

Los procesos con los números 122, 126, 130, 131, 132- y 141 se descartan pues utilizan reactivos para efectuar la purificación y cristalización con un alto costo (sales sílicas, alquil-metil-bencil-amonia, amonio y ac. clorhídrico, ball-mill, electrodo de acro al carbón ST-10 y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  respectivamente).

Los métodos con los números 124, 134 y 135 son estudios de laboratorio con altas eficiencias y altos costos por lo tanto se rechazan, así mismo las patentes 125, 127, 128 y 129 por ser muy específicas, con poca información para poder lograr un criterio sobre ellas. (Esta información no se ha podido conseguir por ningún método).

De esta manera quedan las referencias 123, 133, 136, 137, 138, 139 y 140 por analizar y elegir entre éstas el método más conveniente para la fabricación de cloruro de calcio en México.

Este análisis es una evaluación técnica, es subjetivo, está basado en la experiencia, análisis y criterio que se obtuvo al hacer este trabajo.

Se considera:

- a) El rendimiento como lo más importante.
- b) La presión baja se castiga más que la alta pues es más cara.
- c) Las temperaturas bajas se castigan más que las altas pues en altas temperaturas se puede recuperar la energía que se administró al sistema.

FACTOR	M E T O D O							CRITERIO	IMPORTANCIA RELATIVA
	123	133	136	137	138	139	140		
EQUIPO	4	5	5	3	2	1	3	Equipo más económico en gastos de inversión y de operación.	Normal 0 - 5
CONDICIONES	6	1	3	2	1	2	4	P=1 atm T = 20°C	Alto 0 -10
REACTIVOS	3	5	1	2	4	3	5	Más economía	Normal 0 - 5
PUREZA	4	8	6	7	4	5	6	Mayor pureza	Alto 0 -10
RENDIMIENTO	4	8	5	6	7	6	7	Mayor rendimiento	Muy alto 0 -10
SEGURIDAD Y CONTAMINACION	2	2	2	1	1	2	1	Menor contaminación y menor requerimiento de seguridad	Bajo 0 - 3
T O T A L	23	29	21	22	18	19	26		



Se elijen las patentes 123, 133 y 140 por ser los de más alta puntuación para hacer el análisis económico.

- Se considera:
- a) Costos Fijos
    - 1) Costo del Equipo
    - 2) Costos de Instalación
  - b) Costos Operación.
    - 1) Sustancias
    - 2) Energía Eléctrica
  - c) Costos Totales

METODO	COSTO APARATO	COSTO INSTALACION	COSTOS FIJOS	COSTOS OPERACION	COSTOS TOTALES
123	40,000.00	20,000.00	60,000.00	10,000.00	70,000.00
133	25,000.00	25,000.00	12,500.00	37,500.00	50,000.00
140	32,000.00	16,000.00	48,000.00	18,000.00	66,000.00

Costos en dólares a Enero de 1985 aproximados.

De esta manera se elije el método 133 como el proceso más conveniente para la obtención de cloruro de calcio en México.

## CAPITULO IV

## CONCLUSIONES

A través de este trabajo, se ha hecho un esfuerzo en desarrollar una recopilación de datos sobre el cloruro de calcio, abarcando el campo bibliográfico, experimental y práctico.

Se hizo una propuesta, señalando un método para obtener este producto en México de la manera que se estima más -- ventajosa. Ya que la inversión para llevar a cabo el proyecto es relativamente pequeña, aproximadamente 40,000 dólares, -- pues únicamente se requiere comprar el cristizador. Las ma -- terias primas y demás aparatos se obtienen de la misma planta de fabricación de carbonato de sodio. No se requiere de mu -- cho espacio, ni de mantenimiento especial.

El producto que se obtiene es de buena calidad, bas -- tante puro y con un futuro comercial halagador, ya que el con -- sumo nacional e internacional puede crecer. (En 1985 se re -- quieren de 65,000 ton y para 1990 de 75,000 ton).

La tecnología que se tiene que importar es de fácil -- aprendizaje, el equipo no es sofisticado, tiene garantía y -- servicio en el país. Es un equipo moderno ya que la patente -- es de 1975 y el primero cristizador comenzó a funcionar co -- mercialmente en 1980 con mucho éxito.

Del éxito que pudiera tener esta propuesta en la prác -- tica, depende el valor de este trabajo. Se puede afirmar por

lo tanto, que es a largo plazo y dependiendo de la forma como sea llevado al campo de la práctica, el que pueda tener más o menos utilidad.

México, necesita como primer paso en su recuperación-económica, el producir y utilizar las materias primas de las que posee una gran riqueza potencial.

En este caso particular, el cloruro de calcio, el utilizarlo en la fabricación de medicamentos, fertilizantes, mezclas frigoríficas, mezclas con concreto, calentadores solares, etc... produce fuentes de trabajo y por tanto genera riqueza.

El anhelo es el que este trabajo sea de utilidad para todas las personas relacionadas de alguna manera con la industria del cloruro de calcio.

## R E F E R E N C I A S    B I B L I O G R A F I C A S

- 1). Baker E.M. y Waite V.H. Vapor Pressure of the System, -  
CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Chem. Met. Eng. 25, 1174 - 8 - (1921).
- 2). Shaefer W. En Thermal and Crystallographic Investiga- -  
tion of the Ternary Systems Lithium Chloride - Sodium -  
Chloride Potassium Chloride and Calcium Chloride-Stron-  
cium Chloride Barium Chloride. Neues Jahrb. Min. Geol.-  
Beil. Bd 43, 132 - 89 (1919).
- 3). Baker W.M. y Waite V.H. Boiling Point of Salt Solu- - -  
tions Under Varying Pressures. Chem. Met. Eng. 25, - -  
1137-40 (1921).
- 4). Lantsberry F.C., y Pague R.A. Solidification Points of-  
Mixtures of Metallic Chlorides. Art. I. Mixtures of So-  
dium Potassium and Calcium Chlorides. J. Soc. Chem. Ind  
39, 37-41 T (1920)
- 5). Babkina V. y Bredikhina N.V. Corrosión of Construction-  
Materials in the Production of solid Calcium Chloride.
- 6). Proc. Am. Soc. Testing Materials 21, 447-831 (1921) - -  
Astm, Tentavive Standards.
- 7). Elleman J.H. Calcium Cloride Surface Consolidated Roads  
Proc. Highway Research Board, 29, 807-11 (1940).
- 8). Miller H.H. Calcium Chloride in Ice Control on Highways.  
Eng. Contract Record 59, No. 12, 60, 62 (1946).

- 9). Technical Practices Committee 19 (National Association-Corrosion Engineers). Corrosion By de-Icing Salts. Consolidated Edison Co. Of. N.Y., Inc. N.Y., U.S.A. Corrosión 8, 225-6 (1952).
- 10). Strasse U.V. y Bokowiecki A. The Problem of Corrosión - Deterioration of Cars Caused by Salt Spread on the Roads in Winter For Melting The Snow. Chimie and Industrie 69, 687 (1953).
- 11). Buggisch Heinz y Lever Hans, Patente Ger 1.243, 129 - - (Cl, E, 21f) June 29, 1967, Sept. 28, 1966.
- 12). Marcusson J. y Smec Kus H. Determination of the Composition of Lubricating Grases. Petroleum Z. 17, 818-9 -- (1971)
- 13). Thorsrud A. Influence of Salt Coagulations on the Properties and on the aging of Products Made by the Dipping Process. Rev. Gen Cadutchouc 31, 977-82 (1954). French-Rubber Inst., Paris.
- 14). Heath, S.B. Dehumidifying Air with Calcium Chloride. -- Heating and Ventilating 29, 40-3 (may 1932).
- 15). Yoe J.H. Drying Agents. Chem. News, 130, 340-3 (1925).
- 16). Walter L. Chemical Drying Of Air. Indian Pulp and Paper, 14, 302-4 (1959).
- 17). Smith G.F., Bernahart D.N. y Winderkehr V.R. Dessicator Data Anal. Chim. Acta 6, 42-6 (1952).
- 18). Hutchinson J.L. Vapor-Liquid Contact Tower, Especially- For Dehidration of Natural Gas.

- 19). Stutzer A. Prevention Of Volatilization of Ammonia by Means of Calcium Chloride. Fuhiling's Landw. Z. 68, - - 59-53 (1919).
- 20). Stutzer A. Prevention of Volatilization of Ammoniac By Means of Calcium Chloride. Fuhilig's Landw. Z. 69, 73-4 (1920)
- 21). Price W.V. Concerning the Addition of Calcium Chloride-fo Milk for Cheese Making. J. Dairy SCI., 10, 373-6 - - (1927).
- 22). Kleen F., Jung G., y Boshnakow I. Storing and Recovering Hat and/or Cold. Patente: East Ger. 141, 194 (Cl F 24 J 3/02) 16, Apr. 1980 Appl 210, 248, 10 dec. 1978 14 pp.
- 23). Guttman A. Influence of Additions of Calcium Sulfate or Chloride on the Shrinkage of Cement. Zement 9, 310-3, -- 429-32 (1920).
- 24). Piepmier B.H. y Clemmer H.F. Calcium Chloride in Concrete Highway Construction. Eng News-Record, 88, 409-11 - - (1922)
- 25). Troche A. Calcium Chloride as an Agent for Protecting Cement An Concret Work From Destruction By Frost. Ze- - mment 13, 226-7 (1924).
- 26). Abrams D.A. Calcium Chloride as an Admixture in Concrete. Proc. Am. Soc. Testing Materials. 24 part 11 781 -- 834 (1924). Structural Materials Research Lab. Lenis -- Inst. Chicago Bull. 13, 57pp.
- 27). Thomas W.N. The Use of Calcium Chloride or Sodium Chloride as a Protection for mortar or Concrete Against - -

Frost. Dept. SCI Ind. Research Special Report #14, 30pp (1929).

- 28). Thuilleaux M. The Influencen of Calcium Chloride on - - Portland Cement and on Metallurgical Cement. Ciment, 41 44-8 (1936).
- 29). Moore O.L. Pavement Scaling Succesfully Cheked. Eng. -- New Record 125, 471-4 (1940).
- 30). Clemmer H.F. Lastest Methods for Winter Concreting. -- Eng Contract Recor 56 No. 1, 13-15, 23 (1943)
- 31). Newman A.J. Effects of The Addition of CaCl<sub>2</sub> To Portland Cement and Concretes. Concrete Construction Eng. 38, 159 67 (1943); Bldg. SCi. Abstracts 16, 148-9 (1943).
- 32). Kaufman S., Krol W. y Lebda E. Hardening Of Concrete At-Subfreezing Temperature. Materialy Buddwlane 12, No. 11, 321 30 (1957).
- 33). Babechev M. y Petrova M. Corrosion of Cement Stone and - Concrete Caused by Magnesium Salts. (Bulgaria) Stroitelstvoto 1974, 21 (8), 22-4 (Bulg).
- 34). Holden C.R. Effects of Calcium Chloride on the Hidration of the Cement. (Missour Portland Cement Co. St. Louis) - Ind. Eng Chem 42, 337-41 (1950).
- 35). Klein E. y Frocione E. Intravenous Treatment Of Some - - Epileptics with CaCl<sub>2</sub> And Gluld Calcium. J. Nerv. Mental dis. 65 372-7 (1927).
- 36). Mukherjee S.Ch. Intravenous CaCl<sub>2</sub> in the Treatment Of -- Cholera. Indian Med. Gaz., 65, 498-9 (1930)

- 37). Redus R. Operating Experience With CaCl<sub>2</sub> Dehydrators. - (Colorado Interstate Gas Co. Colorado Springs) Proc. -- Gas Condition Conf. 1960, 119-26.
- 38). Vincet V. Calcium Chloride in Agronomy. Chemie and Industrie Special number 816-22 (march 1932).
- 39). Vincet V. Salt Soil And CaCl<sub>2</sub> J. Agr. Prat., 96, 119 - (1932)
- 40). Genkel, P.A. Stimulative Effect of Calcium Chloride Solutions on Plants. I.V. Suetkovat V. Pamet Mettodal Popov, Sbomik Nauchni Trudove Boil. ; Med. 1958, 137-48 - (En ruso)
- 41). Randall R. Keeping Quality Of Frozen Milk Refrig. Eng., - 57, 883-4 (1949).
- 42). Fischer W., Sing W. Alkalyne Oxides By Saponification of Alkylene Chlorohydrins. Patente East Ger. 101 395 -- (Cl C07 d) 05 Nov. 1973. Appl. 1667 59.09 Nov. 1972; 3p
- 43). Astm D 98- Especification.
- 44). Effluent Guidelines and Standards. Inorganic Chemicals Manufacturing Point Source Catagory. Anon (Environ. - - Prot. Agency, Washington, D.C. Fed. Regist. 12 Mar - - 1974, 39 (49), 9612-35.
- 45). Heap W. y Newbery E. Chlorides of Cerium, Aluminium, Magnesium and Similar Metals. Patente US 1.221, 257, -- feb. 17, 1920.
- 46). Ashfort E.A. Preparation of Anhidrus Magnesium or Calcium Chloride. Patente. Ger 321, 256 Sept. 8, 1917.



- 47). Bronne A.W. Dehydratin Calcium Chloride And Other Sust.  
Pat. 1.354, 279 Sept. 28, 1921.
- 48). Ferbening I.G. Metalic Compounds A - G Fr 665, 088 Dec-  
4 1928.
- 49). Calcium Chloride: Magnesia Verein fur Chemische Und Me-  
tallurgische Production. Ger 488, 029 Oct. 21 1924, Add  
to 422 470 Ger 422470.
- 50). Saib K. Efecting Exothermic Reactions Such As Calcium -  
Chloride Production. Patente U.S. 1.764, June 30, 1930.
- 51). Takemoto H. Preparation of  $KClO_3$  From  $CaCl_2$  and  $KCl$  --  
and Eq. Sistem Repts. Imp. Research Inst. Osake Japan -  
10 No. 11 (1929)
- 52) Osake Y y Nishio H. Bull. Chem. Soc. Japn 5, 181-3 - -  
(1930)
- 53). Smith O.M. Salt a By-Product of Condeser Cooling. Ind.-  
Eng. Chem 24, 547-8 (1932).
- 54). Imperial Chemical Industries, Ltd. Calcium Chloride Ger,  
541, 821 Nov. 26 1930.
- 55). Ferbening I.G. (M. Jager Inventor). Calcium Chloride. -  
Ger 544, 959, Oct. 27 1929.
- 56). Martin O.V. (To Texaco Salt Products Co.) Calcium Chlo-  
ride. U.S. 1875, 070 AG. 30 1932.
- 57) Dolomite Inc. Treating Dolomite, etc. Fr. 711,022 Feb -  
11 1931.

- 58). Bectel K., Stoetzel H. y Erpenbeck T. Patente Ger 601,-048, AVG. 8-1934 (Cl 12 m. 2).
- 59). Ferbenind I.G. Calcium Chloride Patente Ger 599, 628 -- July 4 1934 Cl. 12 e. 6).
- 60). Klingstedt F.W. Basic Calcium Salts and the formations of Calcium Chloride. Acta Acad. Abdensis Math. Et. - - Phys. 6 No. 18, 18 pp (1932)
- 61). Zvoruikin A.Y. Descomposition of Sulfates with Chlorine. J. Applied Chem. (USSR) 9, 1-8 (1936).
- 62). Frass F. y Partige E.P. Potash From Polyhalite by Reduction Process Ind. Chem. Eng. 28, 956-62 (1936).
- 63). Calcium Chloride. Ges. Sur Verwertung Chmisch Tecchnischer Verfahren. Ger 675, 614 May 12 1939 (Cl. 12 i, 6).
- 64). Gleischert H.W. Calcium Chloride Pittsburgh Plate Products 48 No. 3-5-9 (1940).
- 65). E.I. Du Pont de Nemours and Co. Prep. And Utilizations of Calcium Chloride. Ger 712, 566 Sept. 25, 1941 (Cl, - 40 c 6.01)
- 66). Schmidt T. Mg (OH)<sub>2</sub> And Crystalline CaCl<sub>2</sub> Ger 738, 892, July 29, 1943. (Cl. 12m. 3)
- 67). Fuha Y. (To Noguchi Research Institute, Inc.) Phosphorus Oxichloride. Japan 1807 ('50), June 21.
- 68). Kume T. (Tokushima Univ.) Direct Manufacture of Sodium-Hidroxide from Sea Water. Records Oceanog. Woks Japan - 12, 57 (1957)..

- 69). Guggisch H. y Ley P. (Chemische Fabrik Kalk 6 m.b.H.) - Anhydrous Calcium Chloride. Ger. 1,007,752 May 9 1957 - (Cl. 12 mm)
- 70). Dewar R.A. (Imperial Chemical Industries Of Australian- and New Zeland LTD). Electrolytic Cell For Calcium and Magnesium Salts. Australian.
- 71). Imperial Chemical Industries, LTD. Removal of Oxidizable Sulfur Compounds from Calcium Hydroxide to be used in the Manufacture of Calcium Chloride. Belg 616, 955 - Oct. 26 1962 Brit Appl. May 1 1961. 6 pp.
- 72). Monev G., Popov G. y Stonava V.I. Obtaining MgO From Dolomite. Godishnik Nuchoizled, Inst. Khim. Prom. 2. 21--30 (1963) Bulgaria.
- 73). Blanco R., Walter C. William Y. Chemical Cycle for An - Evaporative Water Desalination Plant. (U.S. Dept. Of Interior U.S. e, 463, 814 (Cl. 260-555 C o 7 C) 26 August-1969 Appl 7 pp.
- 74). Valyashko M.G., y Vlasova. Fromation of Chlorine Calcium Brines. Geokhimiya, 1965 (1). 43-55).
- 75). Haruo H., Eiichi K., Itaya R., Hori T., Motoji O. Preparation of Bleach Liguor From Carbide Waste. Japan 68 30. 179 (Cl 15E 32) 25 Dec 1968 Appl 16 Sep. 1966, 4 pp.
- 76). Ernest D. (Aluminium Laboratories Ltd) Distillation Of-Complex Metal Chlorides. Fr. 1,512, 160 (Cl.CO1 fg) 2 - feb 1968, US App 25 feb. 1966; 17 pp.
- 77). Taylor R., Kirkau F. (Du Pont de Nemours, E.I. And Co. And Co. And Inter Lake Steel Corp.) Treatment of Waste-

Pickle Liquor. U.S. 3, 434, 797 (Cl. 23-90 COf), -  
25 mar 1969 Appl 27 Jul 1967, 2 pp.

- 78). Gaska R., Canute R. (Dow Chemical Co.) Separating Calcium Chloride From Strontium Chloride. US 3, 495, 953 -- (Cl. 23 308; COIF, B Old), 17 Feb. 1970 App. 17 Jun. - - 1968; 2 pp.
- 79) Gaska R., Canute R. (Dow Chemical Co.) Recovering Strontium Chloride From Brines. US 3, 498, 758 (Cl 23-296; C Olf, B Old) 3 Mar 1970 Appl 17 Jun. 1968; 2 pp.
- 80) Williamson K. (Allied Chemical Corp.) Recovering Phosphoric Acid From A Reaction Mixture Produced By Reacting Hydrochloric Acide With Phosphate Rock. US 3, 595, 613 (Cl. 23-165, B Old, C O1b) 27 July 1971, Appl 1 July -- 1968, 5 pp.
- 81) Baimurzin F.S. Panovarev V.D. Magnetic Benefication Of-a (C<sub>2</sub> H<sub>2</sub>) Generating Slurry. Sb. Statei Aspir, Soiskate lei, Min. Vyssh. Srednego Spets. Obrazov. Kaz. SSR - - Khim. Khim Tkh nol. 1968 No. 7-8 (93-8 USSR).
- 82) Yushi I. (Nissin Sugar Manf. Co. Ltd Tokyo Japon) Ion - Exclusion Purification of Refinery Molasses. Seito Jijutsu Kenkryu kayshi 1970, 22, 1-12 Japan.
- 83) Sheaffer J.R. Calcium Chloride. Ger Offen 2, 148, 920 - (Cl. C. Olf) 3 Aug 1972 Seiss Appl 14, 572/70, 1 Oct. - 1970 6 pp.)
- 84) Slov'eva T.A., Babenko V.E., y Oiglenbik A.A. Drying of Solutions In A. Fluidized Bed of Inert Particles. Teor. Osn. Khim Tekhnol. 1972, 6 (4), 544-52).

- 85) Akimova N.A., Karvatzkaya R.A. y Usacheva L. Salts Removal From Titanomagnesium Industry Waste Waters. Sb. Tr-Vses, Nauch. Issled Proekt. Inst. Titana 1970 No. 5 109 13.
- 86) Nikolaishvili, y Torotzade I.I. Pretechnological Study Of the Avansk Deposit, Armenian SSR, Rocksalt as Raw Material for Obtaining Metallic Sodium And Calcium Chloride. TR. Kavkaz Inst. Miner. SYR' RA 1970 No. 8 111-114.
- 87) Parfenova V.A. y Lampina V.A. Recommendations for using wastes from the Production of Additive MNI IP-22K. Nef-tepererab Neftekhim. (Moscon 1974, (3), 52.
- 88) Mitkevich E.M., Korobanov E.M. y Mal Khanova V.N. Recovery of Calcium And Sodium Chlorides From Still Wastes. USSR 386, 844 (Cl. CO1f, C. Old) 21 Jun 1973, Appl 13 - Dec. 1971.
- 89) Kogan B.I. y Panchenco T.A. Purification of Waste Waters Formed During The Leaching Of Tin Concentrates. Soversh. Tknol. Proizvod. Olova 1972, 58-60.
- 90) Misumi S. y Soichi A. Granulated Calcium Chloride Japan Kokai 74, 127, 898 (Cl 15 E 22) 6 Dec 1974 Appl 73 41, - 345 13 apr 1973; 4 pp.
- 91) Urkevich Y., Aprimanov R.A. y Actukhova O. Reducing Industrial Effluents in the Production of Tungsten Compounds. Nauchn Tr. Uses. Nauchno-Issled Proekin. Int. - Tugoplavkikh Met. Tverd Splavov. 1973, 14, 270-4.
- 92) Handelfelt C. Preparation And Properties of Calcium Phosphide, Chloride and Strontium Phosphide Chloride. Christian-Albechts Univ. Kiel. Ger. 1975-308 (3-4), 16508.

- 93) Wen Chin Ch. Taiwan Salt Corp. Taiwan). CaCl<sub>2</sub> .2 H<sub>2</sub>O - Yen Yen Yu Yen King 1975, 2, 14-18.
- 94) Balyashco M. y Vlasova M.G. Stability Of Magnesium Salts in Sea-Genesis Salts in Sea-Genesis Solutions and ts Geochemical Significance. Vestn. Mosk, Unive. Geol.-1975, 30 (4) 16-27.
- 95) Berthold C.E., Gillespie D., David Ch. y Aplegate T,A. Process Technology for Recovering Geothema Brine Minerals. U.S. NTIS, PB Rep. 1974, #241867 225 pp. from Gav Rep. Announce Index (U.S.) 1975, 75 (16) 64.
- 96) Eggrs F., Wigger R.O. y Coan R.L. (Cerro Corp.) Removing Chlorine Contain Ing. Insulatin With a Fluidized Medium Containing Reactive Calcium Chloride. U.S. 4,040 865 (Cl 134-7; B08 B7/04). 9 Aug. 1977. Appl. 429 967.-2 Jan 1974. 10 pp.
- 97) Kutsyana M.I. y Rusina E.L. Research Of The State Scientific Research and Design Institute for basic Chemistry for protection of Water Resources. T.R. Gos. Nauchno- - Issled Proektn. Inst. Osnovn. Khim. 1973, 30,41-3.
- 98) Sturua I.N. Formation of CaCl<sub>2</sub> Waters (Brines). Probl.-Giorogeol. Inzh. G-ol. 1976, 101-13. Tiflis URSS.
- 99) Plakhina y Tosybaeva N.B. Development of a Scheme for Producing Comercial Calcium Chloride Solutions From Was tes From the Ust'Kamenogorsk Titanium. Magnesium Works. SB. TR. N. i.i. Proekt In t P o Obogashch. Rud. Tsvet.-Met. Kazmeknor. 1978 (20) 171-5.
- 100) Sharova V.P. y Lisbaron V.I. Regeneration Of CaCl<sub>2</sub> and-Wet Dedustingin A Scrubber. Ter Aganov G.L. Viniti 2510 80, 17 pp.

- 101) Toatsu M. Recovery Of By-Product Calcium Chloride From-Alkaline Oxide Produc. Chemical Inc. Jpn. Kokai Tokkyo-Koho JP 81, 120 512 (Cl. C O 1 F11/24). 21 sept. 1980.- Appl. 80- 21,071. 23 feb. 1980; 5 pp.
- 102) Dunham Jr. W.W. (Amax Magnesium Corp.) Pipeline Reaction Apparatus and Method. U.S. 4, 367, 210 (Cl 423-497; C01 F11/28) 4 Jan 1983. Appl. 36533 7 Mar 1979; 5 pp.
- 103) Mitsubishi Heavy Ind. Flue Gas Treatment. Jpn. Kokai -- Tokkyo Koho. Jp. 57 136921 (82, 136 921) 19 Feb. 1982;- 5 pp.
- 104) Method Of Treating Industrial Waste Waste Waters Containing Sodium, Calcium, and Magnesium Chlorides So As To Recover Metal Values - Union Scientific Research and Design Institute for Institute for Purification Of Industrial Wastes and Recovery of Energy from Ferraus Metal lurgy, Dontsk Indian. In 150 503 (Cl C01 D3/04) 30-Oct. 1982. Appl. 791 Ca 868. 21 aug. 1979; 5 pp.
- 105) Dolde A. y Agusiak F. (Chemische Fabrik Kalk G.m.b.H) - Mixid Phosphatic Fertilizers. Gr. 1 046 639. 18 Dec. -- 1958 (Cl 16).
- 106) Hoelter H., Igelbuescher H. y Gresch D. Disposal of Waste At Coal Fired Power Plants and The uses of These Wastes Under Applications of Waste Heat as Damming Materials for Under groun mining. Gr. Offen. de 3 109 879 - (Cl. Co4 B11/10) 23 sept. 1982. appl. 3 113 714. 14 marz 1981; 5 pp.
- 107) D. Pike Robert U.S. Patente 2,639,217 Mayo 19-1953.
- 108) Lonza W. Werke Electrochmische Fabriken, G.m.b.H, Neth-

appl. 6,606,298 (Cl.C.01 b), Nov. 11-1966, Swiss appl. -  
may. 10-1965; 12 pp.

- 109) Mironav. A.M. De Toxication of Chlortne - Containing -- Gases. KHIM. Prom. 43 (4), 281-3 1967.
- 110) Peniston Q., Edwin J., Turill C., y Murray H. (Food - - Chem. and Res. Lab., Inc. Seattle Wash)., New Process - for Recovery of by-products from shell fish Waste. Eng. Bull. Purdue Univ., Eng. Ext. Ser. 1969 No. 135 (Pt. - 1). 402 - 12.
- 111) Johnson E.L. y Peniston Q. (Food Chem. Res. Lab. Inc. - Seattle Wash) Pollution Abatement and by Product Recove ry in the shell fish Industry. Eng. Bull. Purdue Univ. - Eng. Ext. Ser. 1973 No. 140 (Pt. 1) 497-513.
- 112) Stander G.U., Sybrandus W. y Dalton G.O. (South African Council for Scientific and Industrial Research.) Treat- ment of Brine to Obatain Metal Oxides and/or Salt. S. - African 72 02.952 (Cl.Co<sub>2</sub>B) 2 August 1973. Appl. 72 2952 1 May. 1972; 3 app.
- 113) U.S. Bureu of mines. Mineral Handbook 1975.
- 114) Noriyuki Y., Hingo T.S., Shigeo A y Yasushi I. (Osaka - Soda Co. Ltd). Treating Precipitate Containing Magne- sium Hidroxide, Calcium Carbonate and Mercury from Bri- ne Purification in Electrolysis, Japan Kokai 74 34, 497 (Cl. 15 F 212, 123, 13 (7) A w, 15 A 9) 29 Mar. 1974. - Appl 72 76, 796 31 Jul 1972; 4 pp.
- 115) Grinstead R.R. y Lingafelter T. (Res. Dep. Dow Chem. -- U.S.A. Walnut Creek Calif.) Disponal of Desalination - Brine Effluentes by conversion to by Products. SYMP. -- Salt 4 Th 1973 (Pub. 1974) 2, 489-500.



- 116) Shigeru S., Tsetsuda W., y Katsutosh K. (Kureha Chemical Ind. Co. Ltd). Separation Of Hydrogen Chloride from Waste Gases. Ger. Offen 2,549,796 (Cl B01 D 53/6) 26 -- may. 1976 Japan Appl 74/131, 149, 15 Nov. 1974, 21 pp.
- 117) Kiyoshi I., Ailo A. y Gentaro T. (Hadogaya Chemical Co. Ltd). Aqueous Ca Cl<sub>2</sub> By Treatin Waste Gas from Aromatic Hydrocarbon Chlorination. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 7978, - 399 (Cl.CO1 F11/24) 22 Jun. 1979, Appl. 77/145, 641 6 - Dic. 1977 spp.
- 118) Shrova V.P, Manuf. Of. Calcium Chloride By Calcium Carbonate and HCl. Ter Aganov, G.L. (USSR) Deposited Doc.- 1980 Viniti 660; 15 pp.
- 119) Mitter L. Recovery of a Concentradted Calcium Chloride-Solution from wastes. (Zech. CS. 187, 151 (Cl. CO1 F11/24), 31 Jam. 1979. Appl 76/8,253 16 dec. 1976.
- 120) Nippon Soda Co. Ltd., Treatment of Spent Pickling or -- Etching Acid Containing Iron Chlorides. JPN. Kokai Tokkyo Koho JP 82 56, 332 (cl. CO1 649/02) 3 Apr. 1982, - Appl. 80/99, 799 23 Jul 1980, 4 pp.
- 121) Morgan D.L., Guililand J.B., y Rodeman P.V. Continuous - Production of Salt Solutions. S. Africa Za 80,03,345 -- (Cl.CO1B). 31 Marz. 1982. ZA Appl 79/3, 161 25 Jun. - - 1979).
- 122) Glukovski V.D., Postoronko A.I., y Sukhovii Y.A. Use of Wastes From Soda Production. Sb. Rab. Usorvesa. Tekhnol. Proizvod. Sody 1971, 13-19.
- 123) Mitkevich E.M., Korobanov V.N. y Babkina V.J. Calcium - and Sodium Chlorides. Patente Brit. 1. 312, 709 (Cl. C. Oldf) 4 Apr 1973, Appl. 54302/70 14 Nov. 1970; 5 pp.

- 124) Martinenko V.L., y Ovchinichovka M.P. Complex Scheme -- for Studying Soda Production Wastes. VOP Proekt Sodovykh Zavodav 1971, No. 2; 47054.
- 125) Kovecevic P. Effect of Calcium Chloride From Soda Productions on Waste Waters. Possibilities for its Production- And Uses. Arch. Rud. Tehnol. 1972, 10 (1), 13-16.
- 126) Postoronko A., Shkol'nik I. y Rivny J. (Slavyansk Soda-Combine) Calcium Chloride USSR 473, 674, (Cl.C Olf) 14- Jun. 1975. Appl 1,873,700 1.9 Jun. 1973).
- 127) Molitor H. The Simultaneous Preparations Of Calcium - - Chloride and Lime for Fertilizing Purposes. Glashütte 52 97-100, 113 5, 129-3, 145-7, 16103, 177-9, 19304, 209-11 (1922).
- 128) Andreeva O.I. y Vasil'ev. B.B. Obtaining  $\text{CaCl}_2$  and - - NaCl from the Waste Liquor of the soda factory. J. Chem Ind 15 No. 8 12014 (1938)
- 129) Wiatrowski S. Utilization Of Industrial Wates in Chemical Processes Chemik 8, 9-12 (1955).
- 130) Hiroya Y. y Arimi H. (Tokuyama Soda Co. LTD) Recovery - of Calcium Chloride From Bleaching Waste. Japan 70 28, - 287 (Cl 15 E 22) 16 sept. 1970 Appl 19, Jul. 1965 2 pp.
- 131) Capes C.E., Mc. Ilhinney A.E. y Paraschak A.E. (Div. -- Chem. Natl. Res. Counc. Ottawa Ont.) The Aeglomeration of Chloride By-Productos from the ammonia Soda Process. J. Ponder Bulk Solids Technol. 1977, 1 (3), 10-14.
- 132) Babkina V., Gapunina O. y Vasil'ev. K. Corrosión in - the Production of Liquid Calcuim Chloride. Issled Obl.-

Zashch. Met. Korroz. Prozvod. Kalytsinirovannoi Sody So doproduktov 1972 82-9.

- 133). Ariga J., Okamura N., Oshita T. y Tokura S. (Tokyo Soda MFG. Co. LTD). Japan Kokai 75 93, 894 (Cl. C 01F) 26 -- Jul. 1975, Appl 73 143, 789, 25 Dec. 1973; 4 pp.
- 134) Kalman A., Potop. P., Peton I. y Popescu N (submerged -- combustion Evaporation and its application in the Heavy Chemical Industry. I. Calcium Chloride Recovery From the Residual Liquors of the Ammonia Soda Industry. Rev. Chim. 9, 366-70 (1958).
- 135) Vol'nov I.I., y Letysheva E.I. Recovery of Calcium Chloride from spent Liquors (Solvay Process) Through Calcium Hydroxichloride. Zhur Priklad. Khim. 30, 977-85. -- (1957).
- 136) Sundstrom C. (To Solvay Process Co.) Hydrated CaCl<sub>2</sub> Pat. U.S. 1, 951, 886 March 1934.
- 137) Mitkevich E.M., Korobanov M. y Chesnobova V.N. CaCl<sub>2</sub> -- From Still Liquor of Soda Production. Pat. USSR. 526, - 597 (cl. C 01 F11/24) 30 Aug 1976. Appl. 2, 074, 598, 5 Nov. 1974.
- 138) Shkl'nik I.I., Moroz N.T., y Koretski V.I. (Ukrainian - Corresp. Politechnic Inst.) Calcium Chloride. pat. USSR 660, 937 (Cl C 01 F11/30), 30 may 1978 Appl. 1,762,426 17 marz. 1972.
- 139) Potrashkov E.I., Georgievskii A.P. y Tkach G.A. Calcium Chloride And Sodium Chloride. Pat. USSR 662, 499 (Cl. C 01 F 11/24) 15 may. 1979, Appl. 2,302, 181 22 Dec 1975.

- 140) Novatny M. y Lonhisky J. Utilitation of Waste Liquor -- from the Solvay Production of  $\text{NaHCO}_3$ . Pat. CZECH. 180. 433 (Cl. CO1D 7/18) 15 agust 1979 Appl. 76/1, 917 25 -- mar 1976 2 pp
- 141) Mitkevich E.M. Korobanov V.N. y Fridman S.G. Proce--- ssing Of Still Residues in the Ammonia-Soda Process. -- Pat. USSR 704, 899 (Cl. CO1D 7/18) 25 Dec 1979. Appl 2, 525, 146 6 sept. 1977.

## B I B L I O G R A F I A

- 1). Othmer Kirk. Encyclopedia Of Chemical Technology. Tercera Edición, USA, 1978, Vol 1 pp. 868-883, Vol. 4 pp. -- 432-436.
- 2). Spector W.S. Handbook Of Toxicology, Vol. 1, Saunders, - Philadelphia, Pa, 1954 pp 58-59.
- 3). Anuario Alalc, Grupo Andino Sieca 1977 pp 520.
- 4). Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos, años: 1970 pp 54; 1971 pp 54; 1972 pp. 67; 1973 pp 68; 1974 pp, 64; 1975 pp 48-49 y 504; 1976 - pp 45 y 473; 1977 pp 46 y 484; 1978 pp 52 6 547; 1979 pp 46-47 y 502. Secretaría de Programación y Presupuesto - Fracción Arancelaria 28.30A.002 y 003.
- 5). Detección de Oportunidades Comerciales año 1984. Secretaría de Programación y Presupuesto.
- 6). Thorp. F.H. Curso de Química Industrial. Editorial Gustavo Gili, S.A., Barcelona, España, Segunda Edición 1948 - 523-530.
- 7). Tyler DH. Chemical Engineering Economics. Mc. Graw Hill Book Co. Inc. N.Y., U.S.A., Segunda Edición 1983 pp 227.
- 8). Bottle R.T. Use Of Chemical Literature. Butterworths - Boston, U.S.A. Tercera Edición, 1982 pp 136-142, 236.
- 9). Sark J.G., Wallace H.G. Chemistry Data Book. John Murray,

London, England, Primera Edición 1969 pp 7, 12, 15, 17--26,33, 35, 48, 53, 55.

- 10). Lagowski J.J. Química Inorgánica Moderna. Editorial Reverte Barcelona, España 1978 pp 242.
- 11). Eddison W.E. Structural Principles in Inorganic Compounds. Longmans, Green And Co. Ltd, Edinburgh, Great Britain, Quinta Edición 1965 pp 63.
- 12). Bargallo M. La química en México y el Beneficio de los Metales en el México Pre-Hispánico y Colonial. UNAM Primera Edición 1966.
- 13). Bargallo M. Tratado de Química Inorgánica Fundamental y Sistemática. Editorial Porrúa, Segunda Edición 1972 pp. 390, 410, 407, 409.
- 14). Caven R.M., Lander G.D. Systematic Inorganic Chemistry. Blackie and Son Ltd., Glaswgow, Great Britain, Sexta Edición 1952 pp 188.
- 15). Moeller T., Blair J.C. Jr., Kleinberg J., Guss C.O., Castellion M. E. Metz C. Chemistry With Inorganic Qualitative Analysis. Academic Press, N.Y., U.S.A.1980 pp. 361.
- 16). Cotton F.D. and Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry Interscience Publishers, U.S.A. 1962 pp 329.
- 17). Huckel W. Structural Chemistry Of Inorganic Componnos. - Publishing Co., Inc., N.Y., U.S.A. 1950, Vol I y vol II- pp 57, 318, 335, 573.
- 18). Holleman, A..F. Tratado de Química Inorgánica. Manuel - Marin Editor, Barcelona, España, Primera Edición 1924, - pp 367-368.

- 19). Hackspill L., Besson J., Herold A. Chimie Minerale. -- Press Universitaires de France, Paris 1958. Tomos I y II pp 301, 985.
- 20). Gould E.S. Inorganic Reactions And Structure. Ed Hult - Rinehart and Winston, N.Y., U.S.A., Tercera Edición 1966 pp 108.
- 21). Jones W.N. Inorganic Chemistry. University Microfilms, - Inc., London, Great Britain, Segunda Edición 1947 Tomos - I y II pp 614.
- 22). Jander G. y Spandau H. Química Inorgánica General. Ediciones Grijalvo, S.A., México, D.F. Primera Edición 1965 pp 199, 543.
- 23). Partington J.R., Tratado de Química Inorgánica. Editorial Porrúa, S.A., México, D.F. Sexta Edición 1959 pp. - 725.
- 24). Latimer W.H., Hildebrand J.H. Reference Book Of Inorga-- nic Chemistry. The Mc. Millan Co., N.Y., USA, Séptima - Edición 1959 pp 177.
- 25). Bell C.F., Lott K.A. Modern Approach To Inorganic Chem-- mistry. Butterworths, London, Great Britain, Segunda -- Edición 1967 pp 240-242.
- 26). Wilson J.G. Newall A.B., General And Inorganic Chemistry. Cambridge University Press, London, Great Britain. Prime ra Edición 1968 pp 314-315.
- 27). Tyree S.Y. Jr. Knox K. Textbook Of Inorganic Chemistry. - The Mc. Millan Co., N.Y., U.S.A. Primera Edición 1961 -- pp 104-109.

- 28). Sneed M.C., Maynard J.L. General Inorganic Chemistry. D. Van Nostrand Co., Inc. Philadelphia PA., U.S.A., Quinta Edición 1942 pp 850-51.
- 29). Klinger H. Textbook Of Inorganic Chemistry. P. Blakistons Son And Co., Philadelphia PA., U.S.A., Quinta Edición 1960 pp 302.
- 30). Demistras G.C., Russ Ch. R., Salomon J.F., Weber J.H., Weiss G.S. Química Inorgánica Ediciones Grijalvo, S.A., México, D.F. Segunda Edición 1977 pp 233.
- 31). Remy H. Treatise on Inorganic Chemistry. Elsevier Publishing Co., Amsterdam. Holanda, Primera Edición 1959 pp 72, 268-270.
- 32). Gómez J. Química Inorgánica. Anuies, México, D.F. 1972.
- 33). Galaso F.S. Structure And Properties Of Inorganic Solids. Pergamon Pres, Great Britain 1970 pp 45, 153.
- 34). Cotton F.D., Wilkinson G. Basic Inorganic Chemistry. - - John Willey And Sons Inc., N.Y., U.S.A., Cuarta Edición-1980 pp 280-282.
- 35). Huhery J.E. Inorganic Chemistry Principles Of Structure-And Reactivity. Harper And Ron Publishers, N.Y., U.S.A., Segunda Edición 1980 pp 674.
- 36). Thoms H. Curso de Química General y Aplicada. Editorial Labor, Barcelona, España Segunda Edición 1941 pp 189-190.
- 37). Bogue R.H. The Chemistry Of Portland Cement. Reinhold - Publishing Corp., N.Y., U.S.A., Segunda Edición 1955 pp-664-65.



- 38). Brunni G. Química Inorgánica. Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana, México, D.F., Doceava Edición - 1964 pp 51.
- 39). Barker J.W., Glasoe P.K. First Year College Chemistry. - Mc. Graw Hill Book Co., Inc., N.Y., U.S.A., Primera Edición 1951 pp 348, 356.
- 40). Babor J.A. Química General Moderna. Editorial Marín, -- S.A., México, D.F. Séptima Edición 1968 pp 736.
- 41). Andrews P.H., Kokes R.J. Química Fundamental. Editorial Limusa, México, D.F. Segunda Edición 1982 pp 23, 551.
- 42). Courchaine A.J. Chemistry Visualized And Applied. G.P. - Putnam's, Sons, N.Y., U.S.A., Segunda Edición 1961 pp -- 212, 226.
- 43). Graham R.P., Gragg L.H., The Essentials Of Chemistry. - Reinhart And Co., Inc., N.Y., U.S.A. Segunda Edición -- 1959 pp 380-385.
- 44). Gregg D.C. Principles Of Chemistry. Allyn And Bacon, -- Inc. Boston, U.S.A., Segunda Edición 1964 pp 289, 410.
- 45). Holmès H.N. General Chemistry The Mc. Millan Co., N.Y. - U.S.A, Quinta Edición 1953 pp 440.
- 46). Keenan Ch. W., Wood J.H. Química General Universitaria. Cía. Ed. Continental, S.A., México, D.F., Cuarta Edición 1981 pp 535.
- 47). Cuny S. Chemie. Herman Schroeder Verlag, Berlin, Alemania, Segunda Edición 1964 pp. 44.

- 48). Deming H.G. Química General. Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana, México, D.F., Segunda Edición -- 1960 pp 46.
- 49). Markham E.C., Smith S.E. General Chemistry. Houghton - Mifflin Co., Boston, U.S.A., Segunda Edición 1955 pp 479.
- 50). Masterton W.L., Slowinski E.J., Química General Superior. Editorial Interamericana, México, D.F. Tercera Edición - 1978 pp 291.
- 51). Sienko M.J., Plane R.A., Chemistry Mc. Graw Hill Book Co., International Student Edition, Cuarta Edición, Tokio, Ja pon, 1974 pp. 366.
- 52). Nitz O.W., Introductory Chemistry. D. Van Nostrand Co., - Inc., New Jersey, U.S.A., Cuarta Edición 1960 pp 99-100.
- 53). Moody B. Comparative Inorganic Chemistry. Edward Arnold Publisher, LTD., Londres Inglaterra, Segunda Edición -- 1969 pp 96, 146, 159, 184, 249.
- 54). Timm J.A., General Chemistry. Mc. Graw Hill Bok Co., - - N.Y., U.S.A., Cuarta Edición 1969 pp 472, 505.
- 55). Heilbrunn. L.V., Calcium And Live. SCI. Amer. 184 No. 6, 60 (1951).
- 56). Horne R.A. The Chemistry Of Our Environment. John Wiley- And Sons, N.Y., U.S.A., Primera Edición 1978 pp 288, 736, 756.
- 57). Bereit A.E., Borst K., Clapp., L.B., Derosé J.V., Fitge- rel R.K., Fuller E., Graham E., Livermore A.H., Miller- R., Heiding H.A., Parker H., Shenbert R., Strong L.E., -

- Taylor W.H., Verhoek F.H., Westmayer P., Wik H. Chemical Systems CBA. Mc. Graw Hill Book Co., N.Y., U.S.A., Primera Edición 1972 pp 389, 507, 562, 574.
- 58). Whittaker R.M., Química General. Cía. Ed. Continental, - S.A., México, D.F., Onceava Edición 1980 pp 469.
- 59). White J.H. Inorganic Chemistry. University Of London - - Press Ltd., Londres, Inglaterra, Segunda Edición 1964 pp 194, 223.
- 60). Selwood P.W. General Chemistry. Henry Holt And Co., N.Y., U.S.A., Tercera Edición 1960 pp 509.
- 61). Stark J.G., Wallace H.G., Chemistry Data Book. John Murray Inc., Londres Inglaterra, Primera Edición 1969 pp - 57, 65, 74.95.
- 62). Vogel A.L. Textbook Of Practical Organic Chemistry. Long man, N.Y., U.S.A., Cuarta Edición 1980 pp 34.
- 63). Chemical Abstracts. Calcium Chloride. años 1920-1983.
- 64). Sepulveda G. Cloruro de Calcio como Sub-Producto en una Fábrica de Clorato de Potasio por Método Químico. UNAM, - 1947 pp 2-4, 7-13, 39.
- 65). Faith W.L., Keyes, R.L. Clark. Industrial Chemicals. Ed- John Wiley And Sons, Cuarta Edición 1975 pp 186-190.
- 66). Mannion L.E. Industrial Minerals And Rocks. American -- Institute Mining, Metallurgical, And Petroleum Engineers, Inc., N.Y., U.S.A., 1975.

- 67). Diem K. Tablas Científicas. Ciba-Geigy, S.A., Basilea - Suiza Sexta Edición 1971 pp 319, 325, 335, 337, 341, -- 512, 515, 530, 584.
- 68). Perry R.H. y Chilton C.H. Chemical Engineers Handbook. - Mc. Graw Hill, N.Y., U.S.A., Quinta Edición 1973.
- 69). Consejo de Recursos Naturales no Renovables 1972.  
Secretaría de Patrimonio y Fomento Industrial.  
Sub-Secretaría de Minas y Energía.
- 70). Metals Handbook, Vol 1 8o. Edition. American Society For Metals Novelty Ohio 1961 pp 48.
- 71). Alkaline Earth Metals And Alkaline Earth. Metals Alloys- "Calcium And Calcium Alloys" 1st. Ed. Vol 1, pp 458-463 BY C.L., Mantell, Consuting Chem Engineer.
- 72). Perspectivas Económicas en México, fines del siglo XX. - Banco de México.
- 73). Atlas del Agua de la República Mexicana, Secretaría de - Recursos Hidráulicos 1976. pp. 208.
- 74). Proctor N.H. y Hughes J.P. Chemical Hazards of the Workplace. J.B. Lippincott Co. USA. 2a. edición 1978 pp.14.
- 75). Sax N.I. Dangerous Properties of Industrial Materials. - Van Nostrand Reinhold Co. USA 5a. edición 1979 pp. 460.