



142249

Memoria descriptiva que se acompaña a la Solicitud de Patente de Invención por VEINTE años, a favor de Permutit Aktiengesellschaft, residente en Berlin NW.7, (Alemania), por "UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR, DEL AGUA O DE OTRAS DISOLUCIONES SALINAS, LAS BASES", presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para separar cationes, como por ejemplo sodio, del agua, en el cual el agua, que contiene los cationes, se pone en contacto con lignito de gran superficie, granular, tratado con ácido, y este lignito se regenera, de tiempo en tiempo, mediante disoluciones con ácido diluido.

10 El agua dura contiene generalmente sales de calcio y magnesio en estado disuelto, preponderando de ordinario las sales de calcio y formando el bicarbonato del mismo calcio la llamada dureza temporal. Los métodos ordinarios para desendurecer el agua
15 realizan la sustitución del calcio y el magnesio por equivalentes cantidades de sodio. En los métodos de permutación de bases para desendurecer, con zeolitas por ejemplo, el agua dura atraviesa por una capa de zeolitas que contienen sodio como ión permutable. Las zeolitas fijan el calcio y el magnesio, y ceden al agua cantidades equivalentes de sodio. Cuando dichas zeolitas se agotan, se regeneran, haciendo correr sobre ellas disolución de sal común.



20 En muchos casos, no perjudica la presencia del sodio en el
agua fina o blanda, y aun puede ser de provecho, pero para
muchas aplicaciones conviene obtener un agua que esté exenta
de todas las bases.

25 Según el presente invento, el agua dura, que contiene bicarbo-
nato de calcio o bicarbonato de magnesio, se priva directamente
de sus bases y se transforma en agua exenta de las mismas. Pero
el procedimiento puede también emplearse para separar el sodio
de aguas endurecidas artificialmente. Ciertamente que ya se han
descrito procedimientos para obtención de agua blanda exenta
de sales, a partir de agua que contiene bases, poniéndose en
30 contacto este agua con diversos materiales que contienen ácido
silícico, por ejemplo arcilla calcinada. El material conteniendo
ácido silícico separaba, del agua, las bases, hasta que se tor-
naba inactivo o perdía de eficacia, después de lo cual se seguía
una regeneración con ácido.

35 Estos procedimientos que empleaban silicatos granulosos
diversos, podían, ciertamente, utilizarse, pero dichos silicatos
son sólo de una breve duración, de suerte que económicamente no
son aceptables. Además, su actividad es considerablemente pe-
queña, tanto considerada desde el punto de vista del peso, como
40 del volumen de los silicatos empleados. En estos procedimientos,
es inevitable la breve duración y el descenso de la facultad de
permutación, pues en realidad no se conocen silicatos que resis-
tan mucho tiempo la acción alternativa de ácido y de agua lige-
ramente alcalina. Ninguno de estos silicatos reúne una dureza
45 física y una resistencia química, respecto a los ácidos, con un
buen poder de permutación por lo que se refiere al reemplazo
del ión hidrógeno por el ión metálico. Los granos son atacados
y pierden de peso. El valor del poder permutativo de bases
debe sacrificarse a la resistencia, pero no hay silicato que,
50 en las condiciones explicadas, sea realmente resistente.

Ahora bien, se ha descubierto que pueden obtenerse de los



lignitos sustancias mucho mejores para la eliminación completa de las bases, las cuales poseen un elevado poder de permutación tanto desde el punto de vista del peso como del volumen, juntamente con una resistencia, en el sentido de poder resistir completamente la actuación alternativa arriba explicada. Los lignitos son un producto natural que contiene sustancias húmicas. La serie de sustancias empleadas, que contienen lignito, se extiende desde la turba fibrosa o productos de descomposición análogos, en un extremo, hasta los carbones bituminosos o blandos, en el otro extremo de la serie. Como sustancias las más adecuadas para los fines indicados se consideran los lignitos.

Muchos de los lignitos naturales pueden emplearse inmediatamente después de granulados y tratados por ácidos, otros pueden, con ventaja, tratarse antes de usarlos, para elevar su resistencia física, obtener granulaciones de clase adecuada e impedir que se cedan al agua sustancias colorantes. Los lignitos, como se los emplea para calefacción, deben en general someterse a este tratamiento, por ejemplo mediante briquetado o mediante prensado en cordón y caldeo, o, también, mediante tratamiento con vapor de elevada tensión etcétera. Tratándose de lignitos muy hidratados y finamente divididos, como los que se presentan por ejemplo en el sur de Dakota, es muy conveniente el tratamiento con vapor. Si se tienen lignitos finísimamente divididos u otras sustancias húmicas que no poseen una constitución física conveniente, entonces, puede obtenerse un material adecuado para los fines presentes, plastificándolos con pequeñas cantidades de silicato de sodio o con otro material aglomerante, moldeando la masa en cordones, triturándola en granos y calentándola a 200-300°C, o tratándola con vapor a temperaturas superiores a 100°C. El objeto es obtener granos duros, que contengan la sustancia húmica de los lignitos etcétera, en estado químico inalterado y posean su actividad química primitiva. Aun cuando estos preparadas de lignito son resistentes al tratamiento alternativo con ácidos y agua



85 alcaliña, sin embargo se requiere que posean también resistencia
 mecánica, y que sean también resistentes a todo desgaste y cuan-
 to mayor es la dureza mecánica que se comunica a los granos de
 lignito, presuponiendo que sean iguales las demás propiedades,
 tanto más adecuados son para el objeto presente. Sin embargo, co-
90 mo ya se ha dicho, ciertos lignitos naturales son adecuados ya
 sin más, y la mayor parte de los lignitos que se venden para
 calefacción, se pueden también emplear directamente.

 El lignito, empleado según el presente invento, debe ser
 duro e inalterable, pero puede ser poroso o no. Muchas veces
95 conviene una elevada porosidad en una instalación en que se re-
 quiere que sea posible una actuación más prolongada, mientras
 que convendrá mejor un lignito menos poroso cuando se requiera
 una actuación rápida. Un material muy poroso ofrece una super-
 ficie mayor, pero debe darse tiempo para eliminar las bases,
100 con objeto de que el agua pueda penetrar en los poros, y se
 aproveche la superficie interior, igualmente que en el lavado y
 en la regeneración.

 Según el presente invento, un lignito adecuado, duro y
 granulado, se lava hasta agotamiento, y se extrae con ácidos
105 débiles, como por ejemplo ácido sulfúrico al 5%. Así no sólo
 se faculta al lignito para eliminar bases de disoluciones, sino
 que el tratamiento tiene por objeto eliminar las sustancias so-
 lubles en ácido. Muchos de los lignitos adecuados para el pre-
 sente objeto poseen un contenido muy elevado en cenizas, y con-
110 tienen una cantidad considerable de sustancias básicas, que se
 disuelven en el tratamiento por ácidos. Por eso, en general,
 este tratamiento previo con ácido es necesario.

 Al emplear lignitos granulados para las aplicaciones pre-
 sentes puede, por ejemplo, colocarse una caja filtrante en un
115 depósito adecuado resistente a los ácidos, cuando el agua se
 hace correr a través de este lecho en dirección de arriba hacia
 abajo. Cuando la dirección del agua es inversa, o sea de abajo



120♥ hacia arriba, el material granulado se emplea en forma más o me-
nos suelta. Al filtrar de arriba hacia abajo se requiere, en
general, intercalar un lavado de retroceso para eliminar las im-
purezas sólidas depositadas en el filtro. Cuanto más cuidadosa-
mente se filtra el agua, antes de la eliminación de las bases,
tanto más raras veces se necesita el lavado hacia atrás. Si el
agua atraviesa en dirección opuesta, entonces no se requiere nin-
125 gún lavado de reflujo en este sentido. Un lignito adecuado para
los fines presentes resiste todo desgaste, al filtrarse de abajo
hacia arriba. En el filtrado inverso, es menor en todos los casos
el desgaste por rozamiento.

130 En la forma usual de realizar el procedimiento, el agua
natural dura o artificialmente endurecida corre a través del
lignito tratado con ácido, hasta que cesa la acción separadora
de las bases o se reduce inconvenientemente. Con un lignito po-
roso no puede determinarse tan precisamente el punto extremo del
agotamiento como con un lignito menos poroso.

135 Cuando el lignito se ha agotado, se detiene la corriente
de agua y, dado el caso, después de un lavado por reflujo, se
trata la masa filtrante en corriente lenta con una disolución
diluida de un ácido adecuado. Pueden emplearse el ácido sulfúrico
y el clorhídrico, siendo este último aparentemente más activo.
140 La concentración del ácido puede variar dentro de amplios límites,
pudiéndose por ejemplo emplear uno que contenga 1 a 5% de sulfú-
rico o clorhídrico. Después que las bases fijadas se han extraí-
do por el ácido, la capa filtrante se lava con agua y luego se
vuelve a preparar para emplearse de nuevo. Los ácidos débiles
145 como el acético pueden utilizarse para fines determinados.

Según el presente procedimiento, el lignito tratado con
ácido puede considerarse como una zeolita de hidrógeno. Contiene,
en efecto, hidrógeno como ión permutable que puede cambiarse, co-
mo ya se ha dicho, por el ión sodio, el ión calcio o el ión
150 magnesio. El presente procedimiento puede especialmente utilizar-



se para tratar agua desendurecida con zeolitas, con objeto de eliminar el sodio y obtener un agua que esté exenta o casi exenta de elementos minerales.

155 El tratamiento ácido del lignito parece ejercer una acción solidificante. Es más resistente a los influjos mecánicos, al atravesar el agua, que el lignito no extraído con ácidos. Esta solidificación se alcanza lo mismo con ácido sulfúrico que con clorhídrico.

160 Pueden realizarse de antemano muchos tratamientos químicos para lograr una mayor solidez, y con muchos lignitos son convenientes estos modos de tratamiento. Puede, por ejemplo tratarse el lignito sulfato de aluminio, con sulfato de cromo, etcétera, antes de la lixiviación con ácido.

165 Se emplea, por ejemplo, un lecho filtrante de lignito de Dakota seleccionado, desecado por vapor, y extraído con ácido, de un tamaño en los granos que quede entre cribas que contienen 10 y 40 mallas por pulgada cuadrada. A través del filtro pasa agua de manantial, de 7,6° de dureza alemana. El agua se torna blanda y al mismo tiempo se priva de los elementos minerales disueltos. El filtro eliminó 8,6 g. de CaO por litro de lignito. Después de terminado el desendurecimiento se regeneró el filtro mediante ácido clorhídrico de 0,15%, con 1,3 veces la cantidad teórica, para volver a disolver las bases fijadas en el desendurecimiento. El filtro se lavó con agua. En un segundo período de desendurecimiento, se eliminaron 7,8 gramos de CaO por cada litro de material filtrante. En este caso el agua saliente tenía un pH entre 3 y 4, y el agua no estaba perceptiblemente coloreada.

175 Según otro segundo ensayo, se granuló el mismo lignito de Dakota tratado por vapor, y se cribó entre cribas de 20/40 mallas por pulgada cuadrada. Luego el material se trató con ácido sulfúrico al 5% durante tres horas a una temperatura de unos 180 100°C. Los granos se revolviéron algunas veces para poner al ácido en íntimo contacto con el material granulado. Dichos gra-



nos se separaron por aspiración y se lavaron cuidadosamente.

185 La pérdida en peso fué de 3% próximamente. Cuando luego este material se trató en un filtro desendurecedor con un agua que previamente se había desendurecido a 0° por una zeolita ordinaria, y la cual contenía 583 mg de carbonato sódico, como bicarbonato, por litro de agua, los elementos sólidos de ésta se redujeron, después de la filtración, a unos 20 mg por litro de

190 agua. El paso se detuvo cuando el agua saliente contenía unos 30 mg por litro. Durante la mayor parte del paso el agua saliente contenía menos de 5 mg de carbonato sódico por litro. El lecho filtrante se regeneró con una disolución al 4,5% de ácido clorhídrico, separando por lavado el exceso de ácido. En el siguiente período de servicio, el filtro presentó un poder de eliminación de álcalis que coincidía exactamente con el de la primera vez. El agua que salía al final contenía, aproximadamente, 30 mg de carbonato sódico por litro, exactamente lo mismo que

195 en el primer caso. Si se emplea un agua que contiene 0,37 mg de CaCO_3 por litro como dureza debida al carbonato, y 103 mg de carbonato sódico, como bicarbonato de sodio, por litro de agua, entonces se obtienen resultados que corresponden a los indicados en el ejemplo precedente. La acción permutadora de bases del lignito descrito es suficientemente enérgica para hacer posible la eliminación de las bases de disoluciones diluídas de sales, de ácidos más enérgicos; por ejemplo, del sulfato sódico se separa el sodio y se pone en libertad el ácido sulfúrico. Esta facultad hace posible cargar el lignito con diversas bases, por ejemplo

205 óxido de cromo, de forma que no vuelvan a disolverse mediante una regeneración ácida. Una carga del lignito con los óxidos de metales trivalentes, por ejemplo Fe_2O_3 , Al_2O_3 y Cr_2O_3 , empleados como sulfatos, es en muchas ocasiones provechosa. Se ha descubierto ser muy eficaz un material cargado con óxido de cromo, pues

210 comunica al lignito mayor dureza y una actividad también mayor. Otra ventaja de los materiales para eliminar las bases, según el

215



invento, es la de que no producen en el agua ningún equilibrio del ácido silícico. La mayor parte de las aguas que se tratan por un silicato, ya sea para eliminar las bases o para permutarlas, llegan a un equilibrio de ácido silícico con los silicatos. Cuando poseen un contenido de dicho ácido menor que el que corresponde al equilibrio, fijan, del material, ácido silícico. Con el presente material, un agua que sólo contiene una pequeña cantidad de ácido silícico no fija más cantidad, cuando se hace pasar a través del lignito.

Otra ventaja esencial del material según el invento es la de que después de la regeneración ácida sólo se requiere una cantidad considerablemente menor de agua de lavado para eliminar el ácido, que en el caso de las sustancias eliminadoras de bases que contienen ácido silícico. Se pierde, por consiguiente, menos agua para el lavado.

En el servicio de calderas de vapor, no es conveniente obtener un agua de alimentación completamente privada de sales, pues ataca fuertemente los metales calientes. Se considera conveniente un pequeño contenido de sal. Pero la cantidad más conveniente es muy pequeña. El sulfato de sodio se considera como la sal más favorable y, en muchos casos, en los que el agua desendurecida artificialmente contiene carbonato sódico y sulfato sódico, el primero se transforma en sulfato por adición de ácido sulfúrico. Este es un método improcedente, y el contenido en sales resulta, frecuentemente, mucho mayor que el requerido. Aun cuando el agua de alimentación haya de contener ciertas cantidades de sal, cuando el contenido es grande aumenta excesivamente en las calderas la concentración salina. El presente invento conduce, por sí mismo, a la obtención de un agua de alimentación que sólo posee una pequeña cantidad de sal, a saber, sulfato de sodio. Una parte de un agua desendurecida, que contiene tanto sulfato como carbonato sódico, se hace pasar sobre lignito granuloso en la forma descrita, eliminándose todas las bases, y apareciendo en la disolución



250 ácido sulfúrico libre. Con el agua saliente se reúne una cantidad retenida de agua desendurecida, en una proporción en la que el ácido sulfúrico de una de las aguas se encuentra en debida relación con el carbonato sódico de la otra. El resultado es un agua que se presta muy bien para la alimentación, pues
255 sólo contiene poca sal, y esta sal en forma de sulfato sódico.

Un método más sencillo, pero menos eficaz, para tratar el agua de alimentación, es la regeneración del lignito con una disolución ácida que contenga cloruro sódico. Así se obtiene un lignito que contiene sodio permutable e hidrógeno también permutable,
260 o sea una zeolita mixta de sodio y de hidrógeno. El tratamiento del agua dura ordinaria con estos carbonos produce la eliminación de la dureza temporal y permanente, transformando los carbonatos en anhídrido carbónico libre, y la dureza del sulfato en sulfato de sodio. En este método de trabajo se fijan por el lignito
265 todos los iones de calcio y magnesio del agua dura. El agua se desendurece por completo, y la regeneración puede conducirse de manera que el agua a continuación tratada, y que pasa por el filtro, sólo contenga sulfato sódico y esté exenta de alcalinidad debida a los carbonatos. Esto se logra ajustando convenientemente las
270 relaciones de los ácidos y sales, en la disolución regeneradora de la dureza de los carbonatos y sulfatos en el agua cruda, incorporándose sal en tal cantidad que las combinaciones de calcio se transformen en el lignito en combinaciones de sodio, en las cantidades que corresponden a las relaciones de la dureza del
275 carbonato respecto a la del sulfato en el agua cruda.

En casos especiales, por ejemplo para cervecerías, se requiere un agua que contenga en disolución sales de calcio, pero no otras bases, siendo la más preferible el sulfato de calcio. En muchas aguas, es conveniente hacerlas pasar por un material
280 de lignito tratado según el invento, eliminando todas las bases. A medida que los sulfatos pasan al agua, se forma en el agua saliente ácido sulfúrico libre, y, naturalmente, también anhídrido



315 con tanta cantidad de agua no tratada que el ácido mineral libre (ácido sulfúrico) se sature, completa o esencialmente, por el contenido en carbonato del agua no tratada.

Esta Patente recae sobre "UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR, DEL AGUA O DE OTRAS DISOLUCIONES SALINAS, LAS BASES", como queda descrito en la presente Memoria y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid, 13 de Mayo de 1936.