

25805 1

3 MAR 1905



PATENTE DE INVENCION

V/Dossier N° 297

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para el tratamiento de las aguas  
"de alimentación de las calderas".

=====

Solicitante: P R O S I M, entidad francesa, domiciliada en  
117 ,Quai Jules Guesdes, VITRY -SUR-SEINE (Seine), Francia.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de las aguas de alimentación de las calderas con objeto de evitar el incrustado de los tubos de estas últimas.

5. Dicha invención se aplica más particularmente al tratamiento de las aguas de alimentación de las calderas denominadas de vaporización rápida, en las que el problema de incrustado se presenta con particularidad más acusada.
10. Estas calderas, en efecto, cuyos tipos comerciales



son las calderas Clarkson, Clayton, De Dietrich y Brola, tienen una reducida capacidad (por ejemplo de 45 litros para un caudal de vaporación importante ( por ejemplo 900 litros/hora). El agua circula a través de un largo tubo de donde sale en forma de vapor para un pO a 95%.

5.

Estas condiciones favorecen la precipitación de las sales en solución en el agua, que forman incrustaciones muy rápidamente en la caldera; En efecto, tales calderas deberán ser alimentadas con agua destilada, sin embargo, esto no siempre es posible, particularmente cuando

10.

las calderas de esta clase ván montadas sobre las locomotoras Diesel para el calentamiento de los vagones. La alimentación con agua ordinaria, aun tratada por los procedimientos usuales, de estas calderas se traduce en un incrustado rápido y masivo, y un cambio de regulación de la caldera. Es preciso por consiguiente desincrustar con frecuencia, todos los 25 a 50 m3 , lo cual es un inconveniente muy serio.

15.

20.

El fracaso de los tratamientos usuales en el caso de estas calderas es debido al hecho de su reducida capacidad y a su modo de funcionar.

25.

Estos tratamientos usuales comprenden la adición de productos alcalinos, tales como el carbonato mono o disódico y el orto-fosfato trisódico, destinados a precipitar los iones alcalino-terrosos, de complejos coloidales destinados a convertir estos precipitados en lodos ligeros, de productos anti-corrosión de productos anti-arrastre, de agua y de fosfatos condensados, para retardar la precipitación. A consecuencia de la gran

30.

capacidad de las calderas clásicas, la eliminación de los lodos y precipitándose así formados por el agua que circula

13 MAY



- 3 - 258051

en los tubos, se efectúa con gran facilidad. No sucede lo mismo en las calderas de vaporización rápida, en las que el tubo se obstruye rápidamente por estos precipitados.

5. Es conveniente pues retardar más la precipitación de los iones alcalino-terrosos con objeto de que los precipitados solo se formen a la salida del tubo y pueden eliminarse con las evacuaciones de agua.

10. Según la presente invención, se ha descubierto que se podía conseguir este resultado gracias a un procedimiento perfeccionado para el tratamiento de las aguas de alimentación.

15. Este procedimiento se caracteriza particularmente porque consiste en añadir a estas aguas, en forma de fosfato condensado alcalino, la totalidad de los iones fosfato necesarios para precipitar los iones alcalino-terrosos presentes en forma de ortofosfatos terciarios y, eventualmente, la cantidad de iones alcalinos que faltan en estas aguas para garantizar la conversión
20. progresiva del fosfato condensado en ortofosfato terciario.

25. En este caso se entiende por "fosfato condensado" todo fosfato que pueda considerarse como formado por condensación de por lo menos dos moléculas de ortofosfato con eliminación de agua y susceptible de regenerar este ortofosfato por hidrólisis. Entran asimismo particularmente en esta definición: los metafosfatos, los polifosfatos y los pirofosfatos.

30. La aplicación de estos fosfatos condensados según la invención permite alcanzar el objeto perseguido.

253051

13 MAY 1951



En efecto, por una parte, estos fosfatos ejercen una acción retardadora propia sobre la precipitación de los iones alcalino-terrosos y, por otra parte, esta retarda-  
ción se acentúa por el retraso necesario para convertirlos  
5. in situ y progresivamente en ortofosfatos que constituyen los agentes de precipitación.

La experiencia confirma de un modo categórico estos extremos, puesto que es posible hacer funcionar calderas con las aguas tratadas según el invento espaciando  
10. las desincrustaciones de modo mucho más importantes de lo que hasta ahora se podía conseguir. Así, pues, el desincrustado puede no efectuarse con las calderas antedichas, mas que todas las 300 a 500 horas de marcha (200 a 300 m3).

15. Por otra parte, el desincrustado de las calderas así tratadas es particularmente fácil porque el ácido diluido utilizado disuelve los fosfatos eventualmente depositados sin dar lugar a la formación de espumas que hace el desincrustado muy difícil cuando los depósitos  
20. son a base de carbonatos, como en los procedimientos anteriores.

A continuación se explicará el mecanismo químico que parece ser la base del procedimiento según la invención, so-entendiéndose que la sociedad solicitante no  
25. piensa que vaya unida por una teoría cualquiera.

Se supondrá que el fosfato condensado es meta-  
fosfato, en forma de metafosfato sódico, de fórmula  
 $(\text{PO}_3\text{Na})^n$ , siendo  $n$  un número entero por lo menos igual  
a 2. En los reactivos que se indican a continuación,  
30. se ha suprimido el exponente  $n$ , por razones de sencillez.

258051



Para restablecerle será suficiente multiplicar todos los términos de las ecuaciones por este exponente.

Entre los iones alcalino-terrosos que figuran en las aguas de alimentación es conveniente distinguir en ellos dos tipos.

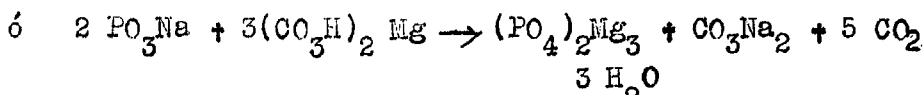
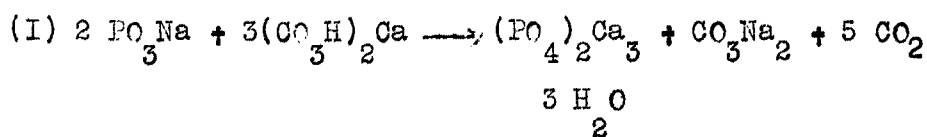
5.

1ª.- Los que van unidos a aniones volátiles esencialmente  $\text{CO}_3\text{H}^-$ , pudiendo denominar la dureza que comunican al agua "temporal".

10.

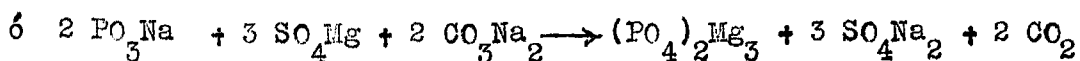
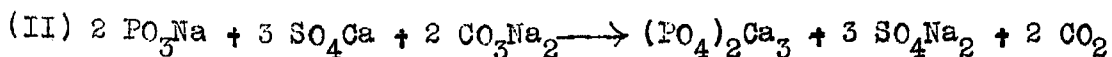
2ª.- Los que van unidos a aniones fijos, esencialmente  $\text{SO}_4^{--}$  y  $\text{Cl}^-$ , pudiendo denominarse "permanente" la dureza que comunican al agua.

En el primer caso se tiene la reacción:



15.

En el segundo caso se tiene la reacción



En cada caso se ha escrito la reacción de una manera global. Sin embargo debe sobrentenderse

20.

que, en efecto, estas reacciones se producen en dos tiempos, implicando el primero la conversión del fosfato o condensado en ortofosfato y el segundo la reacción del ortofosfato con los iones alcalino-terrosos. Además la reacción (II) no podrá continuarse mas que a medida

25.

que la reacción (I) haya liberado el carbonato sódico necesario para la precipitación total de los alcalino-terrosos en forma de ortofosfatos terciarios. Esta libera-



ción implica una retardación complementaria ventajosa en la precipitación de los iones alcalino-terrosos. Las reacciones (I) y (II) por otra parte, generan  $CO_2$  que frena las reacciones que tenderían a hacer precipitar carbonatos de calcio o de magnesio (por descomposición de los bicarbonatos con desprendimiento de  $CO_2$ .)

5.

Si se designa por  $t$  y  $p$  los números de equivalentes de calcio o de magnesio que son responsables de la dureza temporal y de la dureza permanente respectivamente

10.

y si se evalúa la equivalencia del metafosfato en relación con el ortofosfato terciario que dará después hidrólisis, se pueden deducir de las reacciones (I) y (II) lo siguiente:

15.

Para evitar la dureza temporal del agua, es preciso utilizar  $t$  equivalentes de metafosfato y será liberado  $1/3 t$  de equivalentes de  $CO_3Na_2$ .

Para evitar la dureza permanente del agua, es preciso utilizar  $p$  equivalentes de metafosfato y  $2/3 p$  de equivalentes de  $CO_3Na_2$ .

20.

En total, será conveniente pues utilizar  $(p + t)$  equivalentes de metafosfato y  $(2/3 p - 1/3 t)$  de equivalentes de  $CO_3Na_2$ .

Estas relaciones se simplifican utilizando la anotación clásica del título hidrotimétrico del agua

25.

TH que expresa la dureza total del agua, es decir,  $p + t$ . Las relaciones antedichas se hacen entonces: TH para la cantidad de equivalentes de metafosfato y  $2/3 TH - t$  para la cantidad de equivalentes de  $CO_3Na_2$ .

30.

Las ecuaciones antedichas permanecen válidas alcalinos en el caso de aguas que contienen cationes/si  $t$  representa



la alcalinidad total del agua (TAC) permaneciendo la salinidad alcalino-terrosa a añadir por definición igual a  $p = (TH - t)$ .

- Se vé , pues que es extremadamente fácil mediante
5. una simple medición de las dos características clásicas del agua el TH y el TAC determinar las cantidades de metafosfato y de carbonato sódico o derivado alcalino soluble equivalente a añadir.

Puede suceder que la cantidad  $2/3 TH-t$  sea

  10. negativa. En este caso es conveniente no añadir derivado alcalino, sino por el contrario utilizar productos coloidales o reductores en forma susceptible de neutralizar el exceso de alcalinidad generada por las reacciones de purificación (por ejemplo, extractos curtientes).
  15. Cuanto precede es válido para los metafosfatos de los cuales el hexametafosfato es un ejemplo preferente. Sin embargo, es fácil de determinar para los polifosfatos y los pirofosfatos las cantidades a añadir de cada ingrediente, basándose en lo que se ha indicado anteriormente.
  20. Además del fosfato condensado y, eventualmente de los iones alcalinos, se añade de preferencia según el invento a las aguas a tratar los coadyuvantes clásicos entre los cuales pueden citarse:(los mencionados en la patente francesa nº 976.620 depositada el de de mayo de 1942).
  25. - productos coloidales/<sup>v</sup>de suspensión destinados a hacer más complejos los precipitados formados en forma de lodos ligeros fáciles de evacuar (extractos curtientes lignones sulfonados, ligno-sulfatos, etc.).

- productos reductores para bloquear las

  30. corrosiones.



258051

- 8 -

- productos tensio-activos anti-arrastre de aguas destinados a facilitar la separación del agua y del vapor en el separador colocado con dicho objeto a la salida de los tubos vaporizadores.

5. Según una característica complementaria del invento y en el caso en que los productos de tratamiento deban dosificarse en forma líquida, se utilizarán los productos alcalinos bajo su forma potásica que permitirá una mayor concentración de los complejos de
10. tratamiento.

15. Cuando se conocen las características del agua a tratar, estos productos pueden industrializarse en forma de una mezcla dispuesta para su empleo conteniendo el fosfato condensado, iones alcalinos y los coadyuvantes enumerados anteriormente. En caso contrario, el compuesto que suministra los iones alcalinos se acondicionará separadamente y se mezclará en el momento de su empleo con el resto de los otros componentes según las características del agua a tratar.

20. A continuación se deará, con objeto de ilustrar la invención, un ejemplo no limitativo de la ejecución del presente procedimiento.

#### EJEMPLO

25. Supongamos que ha de tratarse un agua de alimentación de caldera de vaporización rápida que tenga un TH de 6 miliequivalentes (me) y un TAC de 3 me.

Se añadirá por cada m<sup>3</sup> de agua una mezcla de los componentes siguientes:

30. - 6 me de hexametáfosfato de sodio, o sea  
6 x 34 = 204 g. y por encima a título de seguridad 0,5 me,

13400  
- 9 - 258051



o sea  $0,5 \times 34 = 17$ . Esto representa un total de 221 g. de hexametáfosfato.

-  $\frac{2 \times 6-3}{3} = 1$  me de  $\text{CO Na}$  y por encima para obtener en caldera un exceso de alcalinidad que arrastre el pH deseado y para neutralizar los productos coloidales y reductores utilizados, 0,8 me. O sea en total  $1,8 \text{ me} \times 53 = 95,4 \text{ g}$ ;

5. - como producto coloidal y reductor 60 g. de extracto curtiente de castaño (vease patente francesa nº 976.620 antedicha).

10. - 1 g. de producto tensio-activo antiespumoso.

Se sobrentiende que la invención no se limita a los modos de ejecución descritos, que solo han sido indicados a título de ejemplo.

15. N O T A

Describe suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 14 de mayo de 1959, nº 794.705, acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden Los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para el tratamiento de las aguas de alimentación de las calderas"; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1º.- Procedimiento para el tratamiento de



- las aguas de alimentación de las calderas, en particular de las calderas de vaporización rápida, caracterizándose porque se añade a dichas aguas, en forma de fosfato condensado alcalino, la totalidad de los iones fosfato necesarios para precipitar los iones alcalino-terrosos presentes en forma de ortofosfatos terciarios y, eventualmente, la cantidad de iones alcalinos que faltan en dichas aguas para garantizar la conversión progresiva del fosfato condensado en ortofosfato terciario.
5. 2º.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el fosfato condensado es un metafosfato (en particular un hexa-metafosfato) un polifosfato o un pirofosfato.
10. 3º.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizándose porque los iones alcalinos que faltan se añaden en forma de carbonato de sodio o de potasio o de sosa cáustica.
15. 4º.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizándose porque se añaden a las aguas a tratar, además del fosfato condensado y el compuesto que suministra los iones alcalinos, los siguientes compuestos: productos coloidales y suspensivos para hacer complejos los precipitados formados en forma de lodos ligeros, productos reductores anti-corrosión y productos tensio activos anti arrastre de aguas.
20. 5º.- Procedimiento para el tratamiento de las aguas de alimentación de las calderas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de diez hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1960  
P R O S I M.

J. GOMEZ ACEDO Y CAÑA  
P. P.