

37840

P.- 44.372
82319
U.S. Ser. Nº 823.518.-
Case 1895

378403

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-02</u>
SUBCLASE <u>C</u>



para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de NALCO CHEMICAL COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 180 North Michigan Avenue, Chicago, Illinois, Estados Unidos de América.

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR FOSFATOS SOLUBLES A PARTIR DE UN EFLUENTE DE AGUAS RESIDUALES"
(Clase Internacional CO2c)

5.4.1970

**POOR
QUALITY**



3

Esta invención se refiere a un procedimiento para tratar efluentes de aguas residuales añadiendo a las mismas aluminato sódico en una cantidad al menos - igual al peso del radical fosfato presentado por el - contenido de fosfato soluble por unidad de volumen del efluente.

10

Los detergentes incluidos en las aguas residuales contribuyen a la presencia de fosfatos solubles que sólo recientemente se han reconocido como nutrientes que favorecen la proliferación de ciertas bacterias y vegetación biológicamente primitiva en la masa de - agua que recibe el efluente de aguas residuales. Tal - proliferación altera catastróficamente los equilibrios ecológicos marinos naturales, produciendo un ambiente hostil a la viabilidad de la fauna marina en la masa - de agua que recibe el efluente. De hecho, se calcula - por algunas autoridades que al desequilibrio que reina actualmente en el Lago Erie es biológicamente irreversible.

15

20

Por consiguiente, existe un interés considerable centrado en medidas susceptibles de aplicación - en las instalaciones de evacuación de aguas residuales para minimizar la presencia de fosfatos en efluentes - de aguas residuales, y el objeto primario de la presente invención es aportar un remedio a esta forma individual de contaminación. Más específicamente, es un objeto de la presente invención reducir los fosfatos a un - nivel tolerable en un efluente de aguas residuales por adición de aluminato sódico en el nivel denominado de - efluente secundario, o al menos después del tratamien-

25

30

378403

9 AB



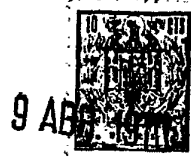
5
10
15
20
25
30

to primario, precipitando de este modo fosfatos insolubles. Se ha encontrado que los fosfatos así precipitados no tienden a lixiviarse por retroceso en el efluente, lo cual es una circunstancia perceptible con otros agentes de tratamiento, principalmente sales de aluminio y hierro. Otro objeto es permitir que la eliminación del fosfato se realice económicamente con un nivel muy alto de eficiencia combinado el tratamiento por aluminato sódico con el tratamiento por un floculante polímero (denominado más adelante "floculante") que precipita o contribuye a sedimentar los fosfatos insolubilizados.

Se ha encontrado que una aproximación practicada para la eliminación de nutrientes de fosfato indeseados a partir de un efluente de aguas residuales, ciertamente desde el punto de vista de economía y predecibilidad, consiste en añadir una cantidad de aluminato sódico al menos igual en peso solamente al contenido en fosfato soluble de la corriente de aguas residuales que se trata. Este tratamiento con aluminato sódico es en sí mismo efectivo para eliminar un alto porcentaje del contenido de fosfato del efluente; y si al mismo tiempo se utiliza un floculante, el grado de eliminación del fosfato es aproximadamente del 97%.

Se admite que antes de ahora se ha propuesto ya insolubilizar los fosfatos en un efluente de aguas residuales por tratamiento con aluminato sódico. Si bien la eliminación se consideraba como "satisfactoria", se requería un tratamiento adicional como alumbre o ácido sulfúrico en una dosis en peso aproximadamente del mismo orden que la de la sal sódica, para evitar la presen-

378403



cia de fosfatos orgánicos complejos. Los autores de la presente invención no han encontrado esta dificultad.

5 Se ha propuesto también la adición de alumbre como el agente principal de tratamiento para la eliminación de fosfatos, pero la experiencia ha demostrado que el alumbre, como las sales de hierro, puede introducir - él mismo fosfatos solubles o producir sistemas reversibles en los que los fosfatos eliminados u otros complejos igualmente indeseados pasan de nuevo al sistema por lixiviación.

10

La instalación ordinaria de aguas residuales - implica un tratamiento de sedimentación o clarificación primaria, en el que los sólidos que se sedimentan fácilmente presentes en las aguas residuales de entrada se - paran por técnicas conocidas, y un tratamiento secundario en el que ciertas bacterias consumen una gran parte de la materia orgánica soluble, también por técnicas conocidas. La corriente de aguas residuales que efluye del tratamiento primario contiene fosfatos solubles transmitidos al equipo de tratamiento secundario, y la corriente resultante de efluente que sale del tratamiento secundario se descarga de ordinario directamente a la masa de agua receptora, en la que se encuentra el problema de la contaminación. Algunas instalaciones de tratamiento de - aguas residuales llevan a cabo además una etapa de tratamiento terciario, antes de descargar un efluente a la masa de agua natural.

15

20

25

En la presente invención, aluminato sódico y un floculante que ocluye los fosfatos insolubilizados se introducen preferiblemente juntos en la etapa secundaria

30

378403

9 ABR 1970



5

del tratamiento de las aguas residuales, pero el floculante no debe exponerse a una agitación mecánica severa, ya que ello podría verosímilmente producir desintegración física e interferir así con la aptitud del floculante para englobar efizcamente los fosfatos insolubilizados. Los floculantes preferidos son floculantes polímeros aniónicos solubles en agua.

10

Los polímeros aniónicos solubles en agua utilizados en la práctica de la invención están formados por la polimerización de al menos compuesto mono-olefínico mediante un grupo insaturado alifático. Los polímeros pueden ser copolímeros u homopolímeros y deben tener como mínimo un peso molecular de al menos 1.000.000. En una práctica preferida de la invención, el peso molecular de estos polímeros es al menos de 1 millón, siendo también adecuado utilizar pesos moleculares superiores a 1 millón. En la mayoría de los casos, el límite práctico superior del peso molecular es aproximadamente de 30.000.000.

15

20

Los polímeros aniónicos solubles en agua del tipo genéricamente descrito están compuestos de al menos 10% en peso de al menos monómero que contiene un grupo aniónico de cadena lateral hidrofílico. Así, puede decirse que los polímeros contienen en una agrupación de cadena lateral radicales aniónicos tales como ácido carboxílicos, grupos de anhídrido carboxílico, grupos de sal de ácidocarboxílicos, grupos de ácido sulfónico, y grupos de ácido fosfonoso y fosfónico y sales de éstos últimos.

25

30

Los polímeros más fácilmente preparados que -

378403

5.4.1970



dan los mejores resultados son los copolímeros y homopolímeros de ácido acrílico que contienen al menos 10% en peso de ácido acrílico o sales del ácido acrílico.

5 Un grupo particularmente útil de copolímeros del ácido acrílico son aquéllos que contienen 20-60% - en peso de ácido acrílico, y de 40 a 80% en peso de acrilamida, teniendo tales polímeros un campo de peso molecular preferido que oscila entre 1 y 3 millones. Para -
10 ilustrar la preparación de un polímero típico de acrilamida y ácido acrílico , se presenta el siguiente a modo de ejemplo.

Este ejemplo ilustra la preparación de un copolímeros constituido por 30% de monómero de acrilato -
sódico y 70% de acrilamida.

15 Se disolvieron 27 partes en peso de ácido acrílico en 72 partes de agua y se enfriaron a una temperatura inferior a 35°C. La temperatura de la solución anterior se mantuvo mientras se efectuó la neutralización con hidróxido sódico. Fué necesaria la adición de 30 partes en peso de una solución al 50% de hidróxido sódico -
20 para llevar a cabo esta etapa. Después de la neutralización, se alcabzó un pH de la solución comprendido entre 7 y 9.

25 Se añadieron luego a la solución anterior 63 partes en peso de acrilamida y se mezclaron hasta disolvente a una temperatura de disolución de 20-30°C. Se - añadieron 33 partes adicionales en peso de agua y se -
ajustó el pH de la solución de monómero a 8,5. Se agregaron a la solución de monómero, con agitación, 0,8 partes de una solución al 1% de persulfato potásico. Esto -
30 fué seguido por la adición de 3,2 partes de una solución

378403

4-10-972



5

al 1% de metabisulfito sódico. Se pusieron en el recipiente propiamente dicho de reacción 575,0 partes en peso de tolueno y 19,6 partes en peso de emulsificador no-iónico de monocoleato de sorbitán. Se añadió a la solución de tolueno la solución de monómero que contenía el catalizador, y se elevó la temperatura a 75°C.

10

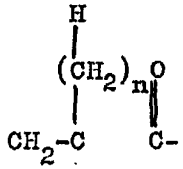
El recipiente de reacción se purgó con nitrógeno y se inició entonces una reacción exotérmica. Una vez que cesó la reacción exotérmica, se enfrió la mezcla a 63°C, y se añadió un catalizador adicional. Especialmente, se añadieron a la mezcla de reacción 15,6 partes de una solución al 1,15% de azobisisobutironitrilo en tolueno. Se continuó la purga con nitrógeno y se mantuvo la temperatura de 63°C, hasta que se completó otra reacción exotérmica. (aproximadamente 30 minutos después de la iniciación). Terminada la segunda reacción exotérmica, se expulsó el agua destilación azeotrópica, y se aisló el producto sólido por filtración. Una solución al 1% de la composición copolímera final tenía una viscosidad de 22,500 centipoises. El peso molecular de este polímero es ligeramente mayor de 1.000.000.

15

20

Así pues, los polímeros preferidos de la invención se preparan a partir de monómeros que poseen la agrupación molecular:

25



en la que n es un entero comprendido entre cero (0) y (1) inclusive.

30

Otro grupo útil de polímeros está constituido

378403



por copolímeros aniónicos cuyos monómeros de partida -
contienen la agrupación:



5

10

15

20

25

30

Ilustrativos de tales polímeros son copolíme-
ros de anhídrido maleico, ácido maleico, ácido fumárico,
ácido itacónico, ácido aconítico, ácido citracónico, las
amidas parciales de estos ácidos, las sales de metal al-
calino (p.ej., sodio, potasio y litio), las sales de me-
tal alcalino-térreo (p.ej., magnesio, calcio, bario y -
estroncio), y las sales de amonio de estos ácidos, los-
alcohol-ésteres parciales (p.ej., mono-ésteres metílicos,
etílicos, propílicos y butílicos), las sales de dichos -
alcohol-ésteres parciales, y las amidas parcialmente sus-
tituidas de estos poli(ácidos carboxílicos). Cuando se -
utilizan los derivados hidrofílicos de ácido maleico como
uno de los componentes de partida para formar el copolí-
mero, los comonómeros hidrofóbicos pueden ser, por ejem-
plo, estireno, alfa metil estireno, vinil tolueno, cloroest-
tileno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, formiato -
de vinilo, ésteres vinil-alcohólicos, acrilatos de alco-
hilo, metacrilatos de alcohol, etileno, propileno, y/o
isobutileno.

Otros polímeros que pueden emplearse son aque-
llos polímeros que contienen en una agrupación de cadena
lateral un grupo de ácido sulfónico, fosfónico o fosfono-
so, bien sea como el ácido libre o en la forma de una -
sal de un catión soluble en agua. Son ilustrativos los-
bien conocidos poli(ácidos estireno sulfónicos). Son tam-
bien ilustrativos los poliestirenos fosforolados ("phospho-
related").

378403



TABLA A (continuación)

<u>Núm.</u>	<u>Nombre</u>	<u>Agrupación característica</u>
6	Poli(ácido acrílico)	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{COO} (-) \\ \text{H} (+) \end{array} $
7	Acetato de isopropeni- lo-sal sódica de anhí- drido maleico.	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH} - \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{C=O} \quad \text{C=O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{C=O} \quad \text{O} (-) \quad \text{O} (-) \\ \quad \quad \quad \text{Na}(+) \quad \text{Na}(+) \end{array} $
8	Acido itacónico -vi- nilo	$ \begin{array}{c} \text{COO}(-)\text{H}(+) \\ \\ -\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{COO}(-) \quad \text{O} \\ \text{H}(+) \quad \text{CH}_3\text{C=O} \end{array} $
9	-metil estireno-sal sódica de anhídrido ma- leico	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{COO}(-) \quad \text{COO}(-) \\ \quad \quad \quad \text{Na}(+) \quad \text{Na}(+) \end{array} $
10	Estireno-anhídrido, ma- leico	$ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{COO}(-) \quad \text{COO}(-) \\ \quad \quad \quad \text{Na}(+) \quad \text{Na}(+) \end{array} $

378403

9 ABR 1970

TABLA A (continuación)

<u>Núm.</u>	<u>Nombre</u>	<u>Agrupación característica</u>
5	11 Metacrilato de metilosal sódica de anhídrido maleico	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COO}(\text{Na}^+) \quad \text{COO}(\text{Na}^+) \end{array}$
10	12 Acido acrílico	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}(-) \\ \text{H}(+) \end{array}$

Véanse, asimismo, las descripciones y comentarios polímeros aniónicos que aparecen en las patentes de EE.UU. números 3.377.274 y 3.374,143.

Los polímeros de la invención son utilizados del modo más adecuado en la forma de soluciones acuosas diluídas cuya concentración de solución oscila entre 0,1% y 5% en peso. Tales soluciones se preparan en recipientes de mezclado separados y se utilizan luego para tratar las suspensiones acuosas descritas.

Los polímeros se utilizan a una dosis comprendida en el campo que va desde 0,01 partes por millón hasta dosis no mayores de 100 partes por millón. En la mayoría de los casos se obtienen resultados excelentes cuando la dosis del polímero está comprendida en el campo de 0,05 a 5 partes por millón. Los niveles de dosificación especificados están basados en el sistema total, más bien que en los sólidos suspendidos presentes en el sistema.

Puede observarse también que no siempre es deseable al suministro de una corriente de aguas residuales

378403



5

efluente o parcialmente depurada al equipo de tratamiento secundario, exenta o prácticamente exenta de fosfatos solubles, puesto que un cierto contenido de fosfato soluble en el efluente así suministrado puede ser empleado como fuente de nutriente para las bacterias utilizadas en el tratamiento secundario para consumir materia orgánica soluble como circunstancia concomitante con la etapa de purificación posterior, que en la mayoría de los casos es la última etapa.

10

15

20

La invención puede llevarse a la práctica también añadiendo el floculante en la etapa de tratamiento primario, y añadiendo al aluminato sódico en la etapa de tratamiento secundario. Esto se explica observando que el floculante añadido en la primera etapa favorecerá la separación o precipitación de fosfatos ya insolubilizados que puedan encontrarse en estado de suspensión en las aguas residuales brutas o de entrada. Por consiguiente, se consigue una alta eficiencia de contacto entre el aluminato sódico y los iones fosfato (radical PO_4) en la etapa secundaria al principio, al menos en el grado de que los fosfatos insolubles se han eliminado en gran medida del efluente que se ha de someter al tratamiento secundario.

25

La tabla 1 siguiente presenta datos interesantes obtenidos en una instalación de tratamiento de aguas residuales de un municipio que implica el tratamiento de primera etapa que se indica:

30

TABLA 1
Tratamiento en la Primera Etapa (Instalación)-
- muestras de 500 ml-



OPERACION	CANTIDAD DE ADITIVO (ppm)		ANALISIS (ppm en el Sobrenadante)		
	NaA10 ₂	Floculante [✽]	Sin Filtrar PO ₄	Filtrado PO ₄	Eliminación %
5	Primer Día		8,9 (comienzo)	4,1 (comienzo)	
		1,5	2,5		72
		2,0	2,3		74
		2,85	2,2		75
		4,0	1,9	1,5	79
10		4,0	1,1		88
		0,2	4,5		50
		0,2			
Comentario: Suspensión Coloidal; pH 7,5					
15	Segundo Día		47 (comienzo)	9,6 (comienzo)	
		2,88	9,2		81
		4,8	8,2		83
		6,7	7,3		85
		9,6	4,6	2,9	91
Comentario: Suspensión Coloidal; pH 7,3					
20	Tercer Día		69 (comienzo)	12,9 (comienzo)	
		3,87	2,3		96,7
		6,45	2,1		97,0
		9,7	1,5		97,8
		12,9	1,3	1,0	98,2
Comentario: Transparencia excelente; pH 7,1					
25	Cuarto Día		39 (comienzo)	6,9 (comienzo)	
		2,07	7,0		82
		3,45	5,8		85
		5,17	5,0		87
		6,9	4,0	2,4	90
30	✽ Copolímero de acrilamida + 50% de ácido acrílico, P. Mol > 1.000.000.				

378403



5

En la Tabla 1, el análisis sin filtrar representa el contenido total de fosfato de la corriente de aguas residuales de entrada que ha de someterse al tratamiento en la etapa primaria, tanto fosfatos solubles como insolubles. El análisis filtrado representa únicamente el contenido de fosfatos solubles que, si no se elimina, queda en la corriente de efluente de aguas residuales que se envía a la etapa secundaria de tratamiento en la que tienen lugar el ataque de las bacterias al efluente.

10

15

Los datos de la Tabla 1 establecen en algunos aspectos desventajas del trabajo en el nivel primario de la instalación de tratamiento de aguas residuales, al menos en términos de eliminación de fosfatos solubles. Lo más probable es que la dificultad se deba a un nivel elevado de impurezas totales que interfieren con el contacto insolubilizante entre los iones PO_4 y los iones aluminio.

20

25

30

La operación del tercer día (Tabla 1) fué notable, en el sentido de que la eliminación de los fosfatos fué superior al 98%, cuando la dosis de aluminato sódico (soportado por el floculante) fué exactamente igual al peso de PO_4 presentado por los fosfatos solubles; sin embargo, este efecto no se repitió al día siguiente, aun cuando el contenido de fosfato soluble en el nivel inicial (6,9:39) era casi el mismo que el día anterior (12,9:69). No obstante, la ventaja de utilizar el floculante (inicial en la Tabla 1) fué evidente en la operación del primer día; permitió la eliminación de casi un 50% (4,4 partes en peso de un total de 8,9) de los fosfatos,

378403



los cuales por supuesto habrían sido los fosfatos insolubles suspendidos o no-sedimentados contenidos en las aguas residuales de entrada. De hecho, el efecto del floculante se demostró dos veces en la operación del primer día, Tabla 1.

5

En otro caso, la alta dosis de aluminato sódico requerida en la etapa primaria de tratamiento, junto con la comprobación de la ventaja de alimentar fosfatos solubles a las bacterias de la etapa secundaria de tratamiento, indujo a trabajos en campo en el nivel secundario de la misma instalación de evacuación de aguas residuales, con los siguientes resultados indicados en la Tabla 2.

10

TABLA 2

Tratamiento en la Etapa Secundaria (Instalación)
(Entrada de Aireación - muestra de 15,2 Litros)

15

CANTIDAD (ppm)

	NaA10 ₂	Floculante	Sin Filtrar	Filtrado	% de Eliminación [⊠]
			PO ₄ total	PO ₄	
20	2,3	0,1	15,0 0,45	2,3	97% [⊠]

[⊠] (15,0 - 0,45/15 x 100)

Ensayos ulteriores realizados sobre la corriente de aguas residuales en la etapa de tratamiento secundaria revelaron consistentemente una alta eliminación de fosfatos con dosis bajas, económicamente factibles, de aluminato sódico en conjunción con sólo 0,1 partes por millón del floculante. Como se ha indicado arriba, la cantidad de floculante está basada en el sistema total, o lo que es lo mismo, en la cantidad en volumen de aguas

25

30

378403

9 APR 1970

residuales suministradas para el tratamiento. Esto es una cuestión de conveniencia y asegura una cantidad efectiva de floculante. Por tanto, Es posible con la presente invención analizar simplemente con respecto a fosfatos solubles en el efluente descargado en el nivel de tratamiento primario, y añadir al mismo una cantidad de aluminato sódico al menos igual al peso analizado del radical fosfato por unidad de volumen de efluente en conjunción con el floculante que engloba y sedimenta el fosfato insoluble resultante practicamente a la misma velocidad en que se forma éste. Se ha determinado que puede ser suficiente la adición de una cantidad tan pequeña como 0,01 partes por millón de floculantes a la corriente de aguas residuales, y en este sentido se apreciará que el volumen de la corriente de aguas residuales que se trata por unidad de tiempo puede variar de un día para otro. La cantidad de floculante añadida, tanto si se añade en la etapa primaria o si se añade al efluente descargado para el tratamiento secundario, puede por tanto ser la misma.

Como se ha indicado arriba, el floculante debe añadirse en un punto en el que exista escasa agitación mecánica y se puede añadir en la etapa primaria de tratamiento.

Mediante ensayos independientes se ha determinado que no se produce lixiviación alguna de fosfatos solubles a partir de los efluentes de aguas residuales precipitados que se han tratado de acuerdo con la presente invención.

Debe entenderse en lo que concierne a la adi-

378403

4-10-1972



5

ción de alumbrado sódico a un efluente de aguas residuales esta invención puede llevarse a la práctica en cualquier etapa subsiguiente al tratamiento primario y antes de descargar el efluente final a una masa natural de agua.

10

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 9 de Mayo de 1.969, con el número 823.518, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

15

Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años son los siguientes:

20

1.-Un procedimiento para eliminar fosfatos solubles a partir de un efluente de aguas residuales que comprende añadir aluminato sódico en una cantidad al menos aproximadamente igual al peso del radical fosfato presentado por el contenido de fosfatos solubles por unidad de volumen de efluente.

25

2.-El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 que incluye un floculante que englobará y sedimentará los fosfatos insolubles.

3.- El procedimiento de la reivindicación 2 -

5.4.1970

378403



en el que el floculante es un polímero aniónico soluble en agua.

5

4.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 ó 3 en el que el floculante se añade a las aguas residuales de entrada sometidas al tratamiento primario en una cantidad de al menos aproximadamente 0,01 - partes por millón de aguas residuales de entrada.

10

5.- El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en el que el floculante es un copolímero de acrilamida y ácido acrílico,

15

6.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-6 en el que una corriente de aguas residuales de entrada que contiene fosfatos solubles se somete a la sedimentación de sólidos en una etapa primaria - de tratamiento, dando por resultado una corriente efluente parcialmente depurada que ha de someterse a un tratamiento de depuración adicional que se incluye la destrucción bacteriana de las materias orgánicas solubles en una etapa secundaria de tratamiento, y en la cual el tratamiento secundario produce otro efluente de mayor pureza, y la adición de dicho aluminato sódico a uno de los efluentes.

20

25

7.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 en el que el floculante se añade en la etapa secundaria de tratamiento.

8.- Un procedimiento para eliminar fosfatos solubles a partir de un efluente de aguas residuales.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a má-

30

378403

5/4.1970



quina por una sólo cara.

Madrid,

9 ABR. 1970

P.A.

Alberto de Elzaburu
For Federa

5.4.1970

378403

POOR
QUALITY