

nº 424.081

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en  
Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A.,  
relativa a:

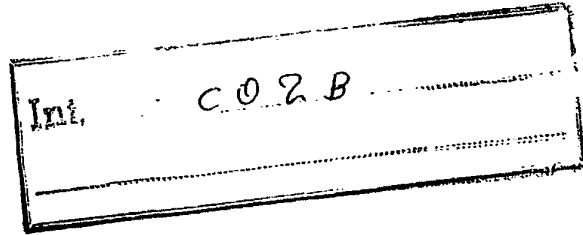
"PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE  
AGUAS"

\*\*\*\*\*

Inventor:     Robert Kunin

Prioridad:    Solicitud de patente en U.S.A. nº  
340.503 de fecha 12 marzo 1973.

BAD ORIGINAL



MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere al tratamiento de agua por intercambio iónico. - - - - -

5. El acondicionamiento del agua para usos domésticos e industriales se ha hecho cada vez más importante en los últimos años debido al gran número de viviendas construidas en zonas con agua de mala calidad. El agua de tales zonas es frecuentemente ácida y puede contener disueltos metales pesados además de iones de dureza. El pH del agua ácida de estas zonas es frecuentemente de alrededor de 6 y no es poco usual tener agua que dé un número de 5 en la escala del pH. El problema viene acentuado por el hecho de que muchos de los aparatos actuales utilizados domésticamente o en la industria requirieron agua de buena calidad. Los materiales de fontanería, tales como las tuberías de cobre, son particularmente sensibles a la naturaleza corrosiva del agua de mala calidad. Por ejemplo, el picado de las tuberías de cobre y el manchado azul-verde de las cubetas de porcelana y de las ropas son signos que delatan los problemas del agua corrosiva. Aunque el ablandamiento del agua por intercambio iónico ha eliminado muchos de los problemas de dureza asociados con el agua de mala calidad, esta técnica bien conocida no corrige las condiciones del agua ácida ni elimina
- 10.
- 15.
- 20.

los metales pesados disueltos, tales como el hierro o el cobre. Dado que la corrosividad del agua es función de la acidez, del anhídrido carbónico y de la dureza, la eliminación de la dureza no puede resolver un problema de corrosión.

5. Por el contrario, el ablandamiento del agua puede en realidad aumentar el índice de corrosión del agua a menos que el ablandamiento venga acompañado por un aumento del valor de pH. Es por ello claro que el simple ablandamiento del agua, en zonas en que se presentan estos problemas, no es ya suficiente. - - - - -
- 10.

Aunque es posible paliar los problemas del agua provocados por la dureza, la acidez y la presencia de metales pesados disueltos mediante cierto número de técnicas que utilizan alimentadores de cáusticos, neutralizadores de calcita seguidos por ablandadores, alimentadores de cloro y depósitos de retención, filtros de carbón y zeolitas en gel tratadas con  $\text{KMnO}_4$ , tales técnicas pueden ser prácticas sólo cuando se realizan a escala industrial debido a que la cantidad de depósitos, a la presencia de productos químicos tóxicos o peligrosos por otros motivos y a los caros dispositivos de dosificación y otros aparatos necesarios para el control del ácido, impiden el uso de tales técnicas complejas en el ámbito doméstico. Es evidente que se requiere con urgencia una técnica simple para acondicionar agua de mala calidad. - - - - -

15.

20.

25.

Los inventores de la presente han hallado ahora que pueden utilizarse resinas de intercambio catiónico de-

bilmente ácidas para ablandar agua y corregir, si es necesario, la acidez de tal agua y eliminar cualesquiera metales pesados disueltos que puedan hallarse presentes. - - - -

- Por ello, la invención comprende un procedimiento para el ablandamiento de agua ácida caracterizado porque el agua se hace entrar en contacto con una resina de intercambio catiónico débilmente ácida en la que del 70 al 96% de los puntos de intercambio iónico son en forma de amonio o metal alcalino. Según las realizaciones preferidas de la presente invención las aguas ácidas pueden alcalinizarse, las aguas duras ablandarse y los metales pesados disueltos eliminarse substancialmente del suministro de agua por tratamiento con resina de intercambio iónico carboxílica sin requerir complicados sistemas de depósitos o caros aparatos.
5. Las resinas carboxílicas que pueden utilizarse en el proceso preferido de la invención son aquellas en las que el grupo ácido carboxílico se provee por copolimerización de ácido metacrílico y de un monómero reticulante adecuado, tal como divinilbenceno. Los monómeros reticulantes
10. alternativos incluyen trimetacrilato de trimetilolpropano, diviniltoluenos, divinilnaftalenos, ftalato de dialilo, diglicrato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, divinilxileno, diviniletilbenceno, divinilsulfona, divinilpiridina, divinilcetona, divinilsulfuro, alilacrilato, dialilmalato, dialilfumarato, dialilsuccinato, dialilcarbonato, dialilmalonato, dialiloxalato, dialiladipato, dialilsebacato, divinilsebacato, dialiltartrato, dialilsilicato, trialil
15. 20. 25.

- tricarbalilato, trialilaconitato, trialilcitrato, trialilfosfato, N,N'-metilendiacrilamida, N,N'-metilendimetacrilamida, N,N'-etilendiacrilamida, trivinilbenceno, trivinilnftaleno, polivinilantracenos y los polialil- y polivinilésteres de glicol, glicerol, pentaeritritol, resorcinol y los derivados monotio o ditio de glicoles. - - - - -
- 5.

- Los monómeros reticulantes particularmente preferidos incluyen los siguientes: hidrocarburos polivinilaromáticos, tales como divinilbenceno y trivinilbenceno, dimetacrilatos de glicol, tales como dimetacrilato de etilenglicol, y ésteres de polivinilo de alcoholes polihídricos tales como divinoxetano y trivinoxipropeno. Aunque el monómero reticulante puede estar presente en una cantidad de 0,5 a 10% en peso, una cantidad demasiado pequeña puede ser inadecuada para la estabilidad física o insuficiente para corregir adecuadamente el pH en ciertas aguas duras. Si se halla presente demasiado reticulante, la resina trabajará insatisfactoriamente debido a las bajas velocidades de reacción. Se ha hallado que una cantidad de 2,5 a 10% de reticulante da los resultados más satisfactorios. Las resinas de ácido metacrílico del tipo útil en la práctica de la presente invención son conocidas y se hallan comercialmente disponibles y la preparación de las resinas de este tipo se indica en detalle en las memorias de las patentes norteamericanas 2.340.110, 2.340.111, 2.541.420 y 3.156.644. Esta información se cita en la presente a título de referencia. Una resina carboxílica particularmente preferida se prepara po-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- linmerizando en suspensión una mezcla de ácido metacrílico y divinilbenceno, utilizando un 3 - 10% de DVB. Este tipo de resina en la forma hidrógeno puede adquirirse comercialmente de Rohm and Haas Company como Amberlite IRC-50. Las resinas adecuadas para el uso en el procedimiento de la invención pueden tener una estructura en gel o macrorreticular. Para los fines de esta invención se designa como "macrorreticular" una estructura como la descrita en la memoria de la patente británica 932.125, patente que describe también métodos que implican, por ejemplo, varios disolventes o extensores de fase, que pueden utilizarse en su preparación. Un sistema extensor de fase de este tipo comprende tolueno e isobutilcarbinol. Tales métodos pueden por ello utilizarse en la preparación de las resinas de intercambio iónico útiles en esta invención. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Como se ha observado las resinas deben utilizarse en su forma de sal de metal alcalino o de sal anfónica. Por "metal alcalino" se designan el sodio, el potasio o el litio. Aunque cualquiera de las formas anteriores puede ser aceptable en el uso industrial, la forma  $\text{Na}^+$  es más preferida para el uso doméstico, dado que las formas alternativas podrían, en circunstancias extremas, provocar que el agua tratada fuera fisiológicamente inaceptable. - - - - -
- 20.

- El método real de hacer entrar en contacto la resina con el agua no se considera crítico para la práctica de la invención. Puede establecerse un lecho de tamaño adecuado de resina por cualquier método conocido para adaptar-
- 25.

se a la magnitud y naturaleza de la operación implicada. El agua a tratar se hace pasar normalmente a través de un lecho de resina a un caudal de 1 a 3 galones por minuto por pie cúbico ( $\text{gpm/ft}^3$ ) (aprox., 1 galón por minuto equivale a 3,78 l/min y un pie cúbico equivale a 28,3 l). - - - - -

Cuando se agota la resina puede regenerarse por uno de varios métodos. Con independencia del método que se utilice, la resina se regenera preferentemente a un 70-96% de su forma de sal. Si la resina se regenera más allá del 96% el agua tratada puede ser demasiado alcalina para el uso normal y tener un pH superior que el del intervalo deseable de 7 - 9,5. - - - - -

Un método comúnmente conocido de regenerar una resina de intercambio catiónico débilmente ácida es la técnica ácido/álcali. Este método en dos etapas ha sido hasta ahora el único método práctico disponible para regenerar resina de intercambio catiónico débilmente ácida. En la primera etapa de este método de dos etapas se eliminan los iones de dureza tales como  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$  de la resina por el uso de ácido en exceso. Son aceptables varios ácidos tales como el clorhídrico o el sulfúrico; sin embargo, se prefiere el ácido clorhídrico dado que sirve para eliminar cualesquiera óxidos acumulados de hierro, aluminio, manganeso y cobre y por lo tanto para mantener la resina en un estado relativamente limpio. Si así se desea, el lavado con ácido puede ir precedido por una operación de lavado a contracorriente. Aunque la cantidad de ácido puede alcanzar de 2 a 10 libras

- por pie cúbico (aprox., 1 libra por pie cúbico equivale a 16 g/l) de resina cuando se utiliza HCl y se aplica en una solución acuosa de 1 a 10% es deseable regenerar con unas 3,5 libras de HCl/pie cúbico de resina utilizando una solución al 5%. Si el ácido utilizado es  $H_2SO_4$ , se recomiendan concentraciones inferiores generalmente de una disolución del 0,1 al 5%. La segunda etapa de este método comprende la adición del álcali. Para la forma sódica preferida de la resina, puede añadirse hidróxido sódico, carbonato sódico o bicarbonato sódico en una cantidad suficiente para neutralizar del 70-96% de la capacidad de intercambio teórica de la resina en la forma de sal. Si se requiere una forma de amonio o de sal de metal alcalino diferente, se utilizará el correspondiente hidróxido, carbonato o bicarbonato. A continuación se indica un proceso típico de regeneración ácido/álcali. - - - - -

	<u>Etapa</u>	<u>Tiempo aproximado en minutos</u>
	Lavado opcional a contracorriente (hasta que esté limpio)	15
20.	Regeneración por ácido (0,5 gpm/pie cúbico)	25
	Enjuague (0,5 gpm/pie cúbico)	10
	Adición de cáustico (0,5 gpm/pie cúbico)	10
25.	Enjuague lento (0,5 gpm/pie cúbico)	10
	Retención	15
	Enjuague final	30
	Lavado final a contracorriente	5

30. Se ha descubierto también que una disolución de

- sales de metal alcalino de ácido cítrico o fumárico es capaz de regenerar satisfactoriamente las resinas utilizadas en el procedimiento de la invención. Esta técnica de regeneración es un método en una etapa y, debido a la ausencia de ácidos fuertes, es admirablemente adecuada para las necesidades ambientales de hoy día. Además, la técnica en una etapa es claramente más conveniente que el método ácido/alcali para regenerar las unidades permanentes de acondicionamiento de agua en algunos puntos tales como en el hogar. - - - - -
- 5.
10. Un método preferido de regeneración utilizaría una disolución acuosa de una mezcla de 97,5 - 99% de citrato sódico y 2,5 - 10% de hidróxido sódico en una cantidad que proporcionara una regeneración del 70 - 96%. La cantidad de regenerante químico normalmente requerida para lograr tal regeneración es usualmente de por lo menos 3 libras por pie cúbico de resina a regenerar. Aunque los entendedidos pueden utilizar concentraciones variables de disolución acuosa, se recomienda que la disolución tenga una concentración mínima del dos por ciento. Para los fines de esta invención se sobreentenderá que por "regeneración al 70 - 96% de la forma de sal" se designa una regeneración a una forma de sal substancialmente pura, como en el caso de una resina en forma de  $\text{Na}^+$  que se ha regenerado por medio de la técnica ácido/alcali, o una forma de sal heterogénea, como en el caso de una regeneración con disolución de ácido cítrico o ácido fumárico en que pueda no haberse eliminado cantidades de otros iones tales como  $\text{Mg}^{++}$  o  $\text{Ca}^{++}$  y por lo
- 15.
- 20.
- 25.

tanto pueden también permanecer presentes. - - - - -

Alternativamente, la disolución de citrato sódico en el método anterior puede substituirse por disolución de fumarato sódico. - - - - -

5. Se ha hallado además que pueden también ser regenerantes satisfactorios el polifosfato sódico o el hexametá fosfato sódico. Como sucede con cualquiera de los otros regenerantes utilizados y por razones que se han explicado anteriormente es necesario regenerar la resina para proporcionar una regeneración del 70 - 96%. Cualquiera de las dos disoluciones regenerantes de fosfato contendrá unas 4 libras de fosfato por pie cúbico de resina en una disolución de una concentración de por lo menos 2%. Se darán a continuación realizaciones preferidas del procedimiento de la invención en los Ejemplos siguientes que se proporcionan sólo con fines de ilustración y en los que todas las partes y porcentajes lo son en peso a menos que se indique de otra forma. - - - - -
- 10.
- 15.

Ejemplos 1 a 7 y Experimentos Comparativos 1 a 5.

20. Una corriente de agua que contiene 350 ppm de  $\text{CaCl}_2$  y 150 ppm de  $\text{MgSO}_4$  se ajusta con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para que presente un pH de 5,0 y se hace pasar a través de diferentes lechos de resina que tienen cada uno un volumen de 250 ml y una profundidad de lecho de 30 pulgadas (aprox., 1 pulgada equivale a 25,4 mm). En cada caso el agua a tratar se hace
- 25.

pasar a través del lecho con un caudal de 2 galones por minuto por pie cúbico de resina. Las resinas ensayadas son como sigue: - - - - -

Experimento Comparativo 1

5. La resina A es una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida de estireno-divinilbenceno sulfonado utilizada universalmente para ablandar agua doméstica y obtenible comercialmente de Rohm and Haas Company como Amberlite IR-120(Na). - - - - -
- 10.

Experimento Comparativo 2

15. La resina B es similar a la resina A excepto que se regenera por medio de la técnica ácido/álcali utilizando grandes excesos de ácido, mientras que la resina A se regenera por medio de 20 libras/pie cúbico de NaCl. - - - - -

Experimento Comparativo 3

20. La resina C es una resina de intercambio catiónico débilmente ácida basada en ácido metacrílico copolimerizado con 4,5% de divinilbenceno regenerado a 100% de su forma de sal. - - - - -

Ejemplo 1

La resina D es similar a la resina C difiriendo

do sólo en que se ha regenerado al 96% de su forma de sal. - - - - -

Ejemplo 2

5. La resina E es similar a la resina C difiriendo sólo en que se ha regenerado al 70% de su forma de sal. - - - - -

Experimento Comparativo 4

10. La resina F es similar a la resina C difiriendo sólo en que se ha regenerado al 50% de su forma de sal. - - - - -

Experimento Comparativo 5

15. La resina G es un copolímero de ácido acrílico reticulado con 6% de divinilbenceno y regenerada al 100% de su forma de sal. - - - - -

Ejemplo 3

La resina H es un copolímero de ácido metacrílico reticulado con 2,5% de divinilbenceno y regenerada al 90% de su forma de sal. - - - - -

Ejemplo 4

20. La resina I es similar a la resina E pero, mientras las resinas B, C, D, E, F, G y H se

5. regeneran por medio de la técnica en dos etapas ácido/álcali, la resina I se regenera por medio de una disolución al 4% que contiene sal sódica de ácido cítrico e hidróxido sódico en cantidades de 4 libras y 0,1 libras, respectivamente, por pie cúbico de resina. - - - - -

Ejemplo 5

10. La resina J es similar a la resina I diferenciándose sólo en que se utiliza como regenerante disolución de sal sódica de ácido fumárico en vez de una disolución de sal sódica de ácido cítrico. - - - - -

Ejemplo 6

15. La resina K es similar a la resina E excepto que la resina se regenera con 8 libras/pie cúbico de polifosfato sódico en una disolución de una concentración del 2%. - - - - -

Ejemplo 7

20. La resina L es similar a la resina K excepto que el regenerante era una disolución de hexametáfosfato sódico utilizada en cantidades y concentraciones idénticas que las mencionadas para la resina K. - - - - -

Los resultados de los ensayos se indican en la Tabla I. - - - - -

Tabla I

	<u>pH medio del agua tratada</u>	<u>Capacidad de ablandamiento (m)</u>
5.		
	Resina A	5,2 35 kilogramos/pie cúbico
	Resina B	5,2 35 " "
	Resina C	> 10,0 40 " "
	Resina D	9,0 39 " "
10.	Resina E	7,2 30 " "
	Resina F	6,5 25 " "
	Resina G	6,9 40 " "
	Resina H	8,5 25 " "
	Resina I	8,5 15 " "
15.	Resina J	8,5 15 " "
	Resina K	8,0 15 " "
	Resina L	8,0 15 " "

(m) 1 kilogramo/pie cúbico equivale, aprox., a 2,29 g/l

De la anterior Tabla resulta evidente que sólo las resinas que se regeneran al 70 - 95% de su forma de sal dan el nivel deseado de pH. - - - - -

Ejemplo 8 y Experimentos Comparativos 6 y 7.

A fin de ilustrar la adecuación del procedimiento de la invención para eliminar metales pesados disueltos, el agua ácida de los Ejemplos 1 a 7 se ajustó para que contuviera adicionalmente 3 ppm de hierro y 1 ppm de cobre y se hizo pasar a través de lechos de resina como se ha des-

crito anteriormente. El hierro y el cobre se eligieron como representativos de metales pesados tales como hierro, cobre, manganeso, plomo y zinc. El experimento se prosiguió hasta que se hubo agotado la resina. Después de regeneración, el experimento prosiguió durante otra operación hasta que la resina se hubo agotado de nuevo. Después de 10 ciclos repetidos de trabajo y regeneración, el agua se ensayó por lo que se refiere al pH, capacidad de ablandamiento y eficacia en la eliminación de metales pesados. - - - - -

5.

10.

Los resultados de ensayo se indican en la Tabla II. - - - - -

Tabla II

	<u>Resina</u>	<u>pH medio del agua tratada</u>	<u>Contenido de hierro</u>	<u>Contenido de cobre</u>	<u>Capacidad de ablandamiento</u>
		(ppm)	(ppm)		kilogramos/pie cúbico
15.	<u>Ej. Comp. 6</u> Resina A	5,2	1	0,5	30
20.	<u>Ej. Comp. 7</u> Resina B	5,2	0,5	0,5	31
	<u>Ejemplo 8</u> Resina M	8,5	< 0,1	< 0,1	35

25.

La resina M es igual que la resina B excepto que se regeneró al 90% de su forma de sal.

Del examen de la Tabla II resulta claro que la resina A o B, aunque universalmente aceptadas como excelentes ablandadores de agua no sólo no logran corregir la acidez

II

sino que trabajan algo mal. Su capacidad de ablandamiento relativamente baja en el experimento anterior está provocada por el ensuciado gradual con una acumulación de óxidos precipitados de hierro y cobre. - - - - -

5.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

10.

1.- Procedimiento para el tratamiento de aguas, caracterizado porque comprende ablandar el agua y ajustar su pH a 7,0-9,5 medio de hacer pasar el agua a través de un lecho de resina de intercambio catiónico débilmente ácida, en la cual del 70 al 96 por ciento de los puntos de intercambio iónico se hallan inicialmente en forma amónica o de metal alcalino. - - - - -

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina tiene una matriz que comprende copolímico reticulado de ácido metacrílico que contiene unidades del monómero reticulante en una cantidad de 2,5 - 10% en peso. - - - - -

20.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el agua a tratar contiene metal pesado disuelto. - - - - -

25.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, ca

II

racterizado porque el monómero reticulante es divinilbenceno.-

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pH del agua se ajusta a 8 - 8,5. - - - - -

5. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina tiene una matriz que comprende unidades de copolímero de ácido y de divinilbenceno en cantidades de 97,5% - 2,5% a 90% - 10% en peso, respectivamente. - - - - -

10. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina es una resina reticulada macrorreticular de ácido metacrílico/divinilbenceno. - - - - -

15. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina, cuando se agota, se regenera por contacto de la misma con una disolución de uno o más citratos y/o fumaratos de metal alcalino en una cantidad de por lo menos 3 libras por pie cúbico (aprox., 48 g/l) de resina de modo que se produzca una regeneración del 70 - 96%. - - - - -

20. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la resina, cuando se agota, se regenera por contacto de la misma con por lo menos 4 libras/pie cúbico (aprox., 64 g/l) de resina de por lo menos una disolución al 2% de polifosfato sódico y/o hexametáfosfa-

II

te sódico para proporcionar una regeneración del 70 - 96%. - -

10.- "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS".-

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

5.

MADRID, 3 MAR. 1974  
P.A. M. CURELL SUÑOL

