

PATENTE DE INVENCION

FMG No. 1595.

Int. Cl.: CO7C

432901

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR EL CONTENIDO EN ISOCIANURATO
CLORADO DE UNA CORRIENTE ACUOSA RESIDUAL.

=====

Solicitante: FMG CORPORATION, entidad norteamericana, residente
en 633 Third Avenue, New York, New York 10017,
EE.UU. de A.

=====

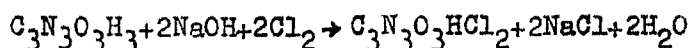
Esta invención se relaciona con la separación
de isocianuratos clorados de medios acuosos, particular-
mente corrientes acuosas de desperdicio procedentes de la
fabricación de ácidos isocianúricos clorados y sus sales.

5 Los ácidos isocianúricos clorados y sus sales de

metales alcalinos son entidades químicas familiares, útiles como fuente de cloro activo. Especialmente importantes son el dicloroisocianurato sódico y el ácido tricloroisocianúrico. Estos son sólidos cristalinos, blancos, de elevada pureza, disponibles en diversos tamaños de partícula. Aunque son unos oxidantes activos, se pueden manejar y transportarse con relativa facilidad y seguridad. Una de las aplicaciones comerciales importantes de estos productos, reside en el campo del tratamiento de las aguas, en donde han resultado ser eficaces y convenientes para controlar algas y bacterias patogénicas. El agua de piscinas, por ejemplo, se mantiene fácilmente en un estado limpio y sanitario mediante la adición de derivados de ácido cianúrico clorado. Otros usos de volúmen son como blanqueantes en seco en composiciones de limpieza, lavado e higiénicas y similares.

Los dicloroisocianuratos de metal alcalino y el ácido tricloroisocianúrico se producen comercialmente mediante cloración, en medios acuosos, de cianuratos de metales alcalinos. El proceso es bien conocido y documentado extensivamente en literatura técnica y de patentes, haciéndose referencia a este respecto a las Patentes USA Nos. 3.299.060, 2.969.360, y 3.035.056.

El ácido dicloroisocianúrico se prepara convencionalmente añadiendo cloro elemental a una sal de metal alcalino de ácido isocianúrico bajo condiciones de reacción controladas, como se ilustra en la siguiente ecuación:



El ácido tricloroisocianúrico se prepara del mismo modo excepto que se utilizan 3 moles de hidróxido metálico alcalino y cloro, respectivamente, por mol de ácido isocianúrico.

El dicloroisocianurato sódico se prepara convencionalmente haciendo reaccionar ácido dicloroisocianúrico con hidróxido sódico bajo condiciones controladas, como se ilustra por la siguiente ecuación:



De forma similar, la sal de potasio se produce utilizando hidróxido potásico en lugar de hidróxido sódico.

La cloración se puede efectuar pasando cloro a través de una lechada acuosa de cianurato di- o trisódico con lo cual se forma el correspondiente ácido di- o tricloroisocianúrico. Esto se filtra de la mezcla de reacción y el filtrado resultante, que contiene hasta un 2 % de ácidos isocianúricos clorados disueltos, constituye una corriente ácida residual que tiene un pH de 0,5 a 5 aproximadamente. El ácido dicloroisocianúrico se neutraliza con una base, por ejemplo hidróxido sódico acuoso, y se filtra el dicloroisocianurato sódico así formado. El filtrado de la neutralización contiene hasta 25 % aproximadamente de isocianurato sódico clorado, disuelto, y constituye una corriente residual casi neutra que tiene un pH de 6,5 a 7 aproximadamente. Alternativamente, el dicloroisocianurato sódico se puede obtener directamente por cloración selectiva de cianurato trisódico en donde 2 de los átomos de sodio se reemplazan con cloro mientras que el tercero permanece unido al anillo cianurato. La corriente residual de esta operación exhibe un pH cerca de 5 a 7,5. En general, el pH de las corrientes residuales de isocianurato clorado oscilará entre 0,5 y 7,5 aproximadamente. Cuando se produce una corriente residual neutra y otra ácida, éstas se pueden combinar para producir una sola corriente residual.

30 De todos los derivados de isocianurato clorados, el

dicloroisocianurato sódico disfruta del mayor empleo comercial puesto que posee atributos deseables tales como estabilidad, solubilidad en agua y elevado contenido en cloro disponible, si bien el ácido tricloroisocianúrico esencialmente insoluble en agua tiene el contenido en cloro disponible más elevado y, debido a ésto, se puede preferir para ciertas aplicaciones. Sin embargo, y hablando en términos generales, ambos derivados constituyen unos productos químicos industriales importantes.

A pesar de que desde un aspecto puramente técnico es totalmente satisfactoria, la fabricación de dicloroisocianurato sódico y ácido tricloroisocianúrico está acompañada por la producción de corrientes acuosas residuales que contienen cianuratos disueltos, cuya distribución, libre de contaminación, presenta un problema especial. Una solución práctica de este problema constituye una necesidad para una operación con éxito comercial.

Un intento para solucionar el problema consiste en tratar las corrientes acuosas residuales con polvos de carbón activo, como se describe en la solicitud de patente USA No. de Serie 351.278 presentada el 16 de abril de 1.973 a nombre de Ronald H. Carlson y cedida a la entidad solicitante de esta solicitud. El carbón activo resulta exhibir una afinidad singularmente fuerte hacia los cianuratos disueltos, de modo que éstos son eliminados de las corrientes residuales de cianurato después de tiempos de contacto relativamente breves con el carbón activo. Aunque el proceso de la solicitud limpia de un modo eficaz las corrientes residuales, la necesidad de adquirir y manejar grandes cantidades de polvo de carbón activo incrementa los costos operacionales. Esta desventaja es parcialmente contrarrestada por el reciclo de los valores cianurato

recuperados del carbón agotado. Incluso así, el proceso no es tan económicamente atractivo como sería de desear y se están investigando de un modo activo otras mejoras en el tratamiento de corrientes residuales de isocianurato clorado.

5 Según la presente invención, se proporciona un método para separar el contenido en isocianurato clorado de una corriente acuosa residual que tiene un pH de 0,5 a 7 aproximadamente y que contiene, disueltos en la misma, contenidos en isocianurato clorado con preferencia de la clase consistente en
10 ácidos isocianúricos clorados y dicloroisocianurato sódico, que comprende tratar las corrientes residuales con peróxido de hidrógeno a un pH de 0,5 a 12 aproximadamente, con lo cual el contenido en isocianurato clorado es desclorado a contenido en cianurato. Este contenido consiste predominantemente en sales de cianurato sódico en la parte superior de la gama pH y
15 ácido cianúrico en la parte inferior de la gama pH.

 En la realización de la invención, se añade suficiente peróxido de hidrógeno al licor de la corriente residual para reducir químicamente los isocianuratos clorados a valores cianurato, especialmente ácido cianúrico o su sal sódica, que precipita de la mezcla de reacción y se aísla utilizando procedimientos conocidos tales como filtración, sedimentación, centrifugación o similares. El contenido en cianurato recuperado se puede reciclar de nuevo a una zona de cloración para su cloración adicional. Se mantiene la agitación durante la adición
20 del peróxido.
25

 La reacción de isocianuratos clorados con peróxido de hidrógeno es un sistema de oxidación-reducción en donde el oxígeno es oxidado desde un estado de valencia -1 a 0, mientras
30 que el cloro se reduce desde valencia + 1 a -1. Por consiguien

te, la reacción se puede monitorizar instrumentalmente utilizando la diferencia de tensión que marca el punto final. Utilizando un electrodo indicativo de platino, convencional, y un electrodo de referencia de calomelano, convencional, una disminución de 550 milivoltios (por ejemplo, -600 a -50 mv) tras la adición de H_2O_2 , indica generalmente el agotamiento total del cloro disponible.

El peróxido de hidrógeno se emplea convenientemente como una solución acuosa en donde la concentración en peso del peróxido de hidrógeno es convenientemente de 10 a 75 % aproximadamente, con preferencia de 15 a 35 %, y más preferiblemente de 15 a 25 % aproximadamente; para lograr resultados óptimos se recomienda un exceso de hasta 10 % con respecto a la estequiometría requerida.

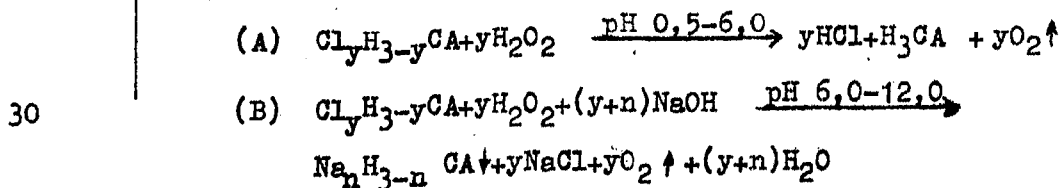
El proceso de la invención se puede efectuar a cualquier temperatura a la cual el licor de la corriente acuosa se encuentre en estado líquido a las presiones normales aproximadamente. Las temperaturas de operación oscilan normalmente entre 0 y 50°C aproximadamente, con preferencia de 5 a 30°C aproximadamente. Los tiempos de reacción varían normalmente entre 0,25 y 2 horas en función de las temperaturas de reacción.

Además de los isocianuratos clorados disueltos, otras especies solubles presentes en la corriente acuosa residual incluyen de 6 a 11 % aproximadamente de cloruro sódico más cantidades menores de otros compuestos, tales como sulfato sódico, hipoclorito sódico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido hipocloroso y contenidos en ácido isocianúrico no clorado. En general, la cantidad total de especies no cloradas, incluyendo cloruro sódico, constituye del 7 al 12 % aproximadamente de la corriente residual.

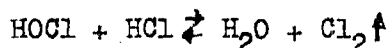
Los contenidos en cianurato descolorado se recuperan como un precipitado de ácido cianúrico o la sal sódica del mismo, en función de las condiciones de pH. Cuando el pH de la corriente residual se encuentra en la gama ácida, el contenido en cianurato recuperado consiste principalmente en ácido cianúrico. Cuando el pH está en la gama neutra a alcalina, el contenido en cianurato recuperado consiste principalmente en las sales sódicas de ácido cianúrico. La sal monosódica es el producto principal a un pH próximo a 6 mientras que la sal disódica predomina a un pH próximo a 12; a niveles de pH intermedios se forman mezclas de las dos sales.

La cantidad de contenido en cianurato separado dependerá de la solubilidad de estas entidades en la corriente acuosa residual después del tratamiento con peróxido de hidrógeno. Hablando en términos generales, la solubilidad de ácido cianúrico en la corriente residual tratada es de 0,3 % y se puede recuperar alrededor del 65-85 % como producto sólido. La solubilidad de las sales de cianurato sódico es de alrededor de 0,02 a 0,05 % (en función del pH, temperatura y concentración de sal), pudiéndose recuperar un 95-98 % aproximadamente de estas sales en forma sólida.

Una vez separado el contenido en cianurato sólido, el filtrado resultante contiene un bajo nivel de materia orgánica (del orden de 200 a 500 ppm) y en consecuencia es más adecuado para su descarga en sistemas de aguas naturales con un mínimo impacto sobre la demanda de oxígeno biológico. La descoloración de los isocianuratos clorados se cree que tiene lugar según la siguiente estequiometría:



en donde y es un entero de 1 a 3; n es un entero de 1 a 2; y CA representa el radical cianurato trivalente. La reacción secundaria A se presenta según la siguiente ecuación:



5 En una instalación industrial, el cloro desprendido se puede reciclar para su reacción en la fabricación de isocianuratos clorados, tal como a una zona de cloración para la reacción con una lechada de cianurato sódico.

10 La invención se ilustra con mayor detalle en los siguientes ejemplos, en los cuales todos los porcentajes son en peso a menos que se especifique lo contrario.

En los ejemplos 1, 2, 4 y 5 las corrientes residuales de isocianurato clorado son mezclas sintéticas, mientras que en el ejemplo 3 se utiliza una muestra de planta.

15 EJEMPLO 1

Se mezclan 9 g (0,045 moles) de ácido dicloroisocianúrico, 1,1 g (0,0047 moles) de ácido tricloroisocianúrico y 100 g de cloruro sódico con 1 litro de agua en un vaso de precipitados de 2 litros, equipado con un agitador magnético y un baño de hielo. La mezcla se enfría a 12°C y se añade lentamente, en un período de 10 minutos, una solución acuosa al 15,6 % de peróxido de hidrógeno. Durante este tiempo, se produce una evolución fuerte de cloro que llega a ser negligible después de haberse añadido un total de 25 g (0,12 moles) de la solución de peróxido de hidrógeno. Aproximadamente 30 segundos antes de detener la adición de peróxido de hidrógeno, se precipita una gran cantidad de sólidos. Estos se filtran y se lavan con dos porciones de 25 ml de agua las cuales se añaden al filtrado. Después de secar, el producto pesa 4,49 g y por análisis da un 98,6 % de ácido cianúrico lo cual representa una recuperación

20

25

30

del 69 % del contenido en ácido cianúrico.

EJEMPLO 2

5 Se mezclan 70 g (0,35 moles) de ácido dicloroisocianúrico y 670 g de cloruro sódico con 6000 ml de agua en un vaso de precipitados de 8 litros equipado con un agitador mecánico, baño de hielo y un embudo de goteo que contiene una solución acuosa al 16,5 % de peróxido de hidrógeno. La mezcla se enfría a 5°C y el peróxido de hidrógeno se añade lentamente, en cuyo tiempo se desprende gas que proporciona un ensayo positivo con respecto al cloro activo. Los sólidos llegan a precipitar después de la introducción de aproximadamente 85 ml de la solución de peróxido de hidrógeno. La adición de peróxido se detiene cuando los vapores existentes por encima de la mezcla de reacción proporcionan un ensayo negativo con el papel de ensayo de yoduro potásico. Se añade un total de 148 g (0,72 moles) de la solución al 16,5 % de peróxido de hidrógeno. La lechada se filtra y los sólidos se lavan con cinco porciones de 75 ml de agua que se combinan con el filtrado. Los sólidos se secan para dar 33,2 g de un producto blanco que por análisis da un 98,9 % de ácido cianúrico lo que representa una recuperación del 73 % del contenido en ácido cianúrico.

EJEMPLO 3

25 En este ejemplo, el isocianurato clorado se obtiene a partir de la corriente residual de rebose de ácido dicloroisocianúrico de una planta de ácido isocianúrico clorado.

Mientras se agita mecánicamente una porción de 2970 g de esta corriente residual de ácido dicloroisocianúrico, mantenida a 10°C, se añade desde una bureta una solución acuosa al 22,58 % de peróxido de hidrógeno. Durante la adición del peróxido, la tensión del sistema se monitoriza utilizando elec-

trodos de platino y calomelano. Se presenta una inflexión muy fuerte en la curva de tensión después de haber añadido 50 ml aproximadamente de peróxido, lo cual es indicativo de la proximidad de un agotamiento del ácido dicloroisocianúrico. Después de introducir un total de 75 ml de la solución de peróxido, la tensión medida del sistema es de -90 mv, en comparación a una lectura inicial de -600 mv para la corriente residual del clorador sin tratar.

Después de la adición de peróxido, el ácido cianúrico insoluble resultante se separa por filtración, se lava hasta estar libre de cloruro sódico, se seca a 130°C y se pesa. Se obtiene un total de 38 g de ácido cianúrico, que corresponde a una recuperación superior al 80 %.

EJEMPLO 4

Se prepara una solución residual sintética, que simula al efluente residual de una planta de ácido tricloroisocianúrico, que posee la siguiente composición en peso:

cloruro sódico	10,0 %
ácido cianúrico	1,6 %
ácido tricloroisocianúrico.....	1,1 %
hipoclorito sódico.....	3,8 %
agua.....	83,5 %

Esta solución contiene una concentración total de nitrógeno de 0,718 % en peso (7,9 g/litro).

Utilizando el procedimiento del ejemplo 3, una porción de 2000 g de esta solución residual sintética se enfría a 10°C y se trata con una solución acuosa al 35 % de peróxido de hidrógeno utilizando controles redox. Una vez introducidos 25 ml de la solución de peróxido de hidrógeno, se presenta una fuerte inflexión en la curva de tensión lo cual es indicativo

de que se aproxima el agotamiento del ácido tricloroisocianúrico. Después de introducir un total de 44 ml de la solución de peróxido de hidrógeno, la tensión medida es de 150 mv en comparación a una lectura inicial de -600.mv para la solución sin
5 tratar. El material así tratado se deja reposar durante 2 horas a 10°C y entonces se filtra hasta estar libre de ácido cianúrico insoluble. El análisis del filtrado indica una separación >80 % del contenido en ácido cianúrico mediante tratamiento con peróxido de hidrógeno.

10 EJEMPLO 5

Este ejemplo se relaciona con el tratamiento de residuos que contienen dicloroisocianurato sódico en un medio neutro de peróxido de hidrógeno.

A una solución de 1 litro (pH 6,2) que contiene 20 g
15 (0,091 moles) de dicloroisocianurato sódico y 100 g de cloruro sódico, se añaden simultáneamente, gota a gota, unos 25 g de solución acuosa al 30 % de peróxido de hidrógeno y 14,6 g (0,182 moles) de hidróxido sódico al 50 %, manteniéndose el pH en la gama de 6-9 mientras que la temperatura se mantiene
20 en unos 8°C con un baño de hielo. Después de la adición del peróxido de hidrógeno, se presenta una lechada blanca (pH 9 aproximadamente) que se deja equilibrar durante 35 minutos con agitación. Después de la equilibración, la lechada fría (unos 8°C) se filtra sobre un medio de embudo de cristal sinterizado para producir un filtrado claro. Los sólidos no lavados se se-
25 can a 130°C (2 horas, presión atmosférica) para producir 17 g de producto que, por análisis, dan 70,03 % de ácido cianúrico, 18,8 % de ión sodio, 0,34 % de cloro disponible y 8,04 % de agua, lo cual indica una composición de aproximadamente 91 %
30 de monohidrato de cianurato sódico y 9 % de cloruro sódico. El

análisis del filtrado muestra un nivel residual de ácido cianú-
rico de solo 0,02 % y un nivel de cloro disponible de 0,0002 %.
Por consiguiente, la recuperación del contenido en cianurato de
la solución de dicloroisocianurato sódico es esencialmente del
100 % debido a la solubilidad muy baja del cianurato sódico en
la solución neutra de la sal.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-
ceptibles 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 Norteamé-
rica con el No. de Serie 425.167 de 14 de diciembre de 1.973;
acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Con-
venios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la
esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de
Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA RE-
CUPERAR EL CONTENIDO EN ISOCIANURATO CLORADO DE UNA CORRIENTE
ACUOSA RESIDUAL; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para recuperar el contenido en iso-
cianurato clorado de una corriente acuosa residual, que tiene
un pH de 0,5 a 7 aproximadamente y que contiene, disuelto en la
misma, contenidos en isocianurato clorado; caracterizado por-
que comprende tratar dichas corrientes con peróxido de hidró-
geno a un pH de 0,5 a 12 aproximadamente, con lo cual el conte-
nido en isocianurato clorado se desclora para producir un pre-
cipitado de contenido en cianurato, mientras se desprende cloro;
y recuperar el contenido en cianurato precipitado de la corrien-
te así tratada.

5

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la corriente residual contiene una mezcla de (1) una corriente acuosa residual sustancialmente ácida que tiene un pH de 0,5 a 5 aproximadamente y que contiene, disuelto en la misma, ácidos isocianúricos clorados en una cantidad combinada de hasta 2 % aproximadamente, y (2) una corriente acuosa residual sustancialmente neutra que tiene un pH de 6,5 a 7 aproximadamente y que contiene, disuelto en la misma, dicloroisocianurato sódico en una cantidad de hasta 25 % aproximadamente.

10

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los contenidos en isocianurato clorado se eligen de la clase consistente en ácidos cianúricos clorados y dicloroisocianurato sódico.

15

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque los contenidos en cianurato consisten predominantemente en sales de cianurato sódico cuando el tratamiento se efectúa en la parte superior de la gama de pH, y ácido cianúrico cuando el tratamiento se efectúa en la parte inferior de la gama de pH.

20

5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el cloro desprendido se recupera y se recicla para su reacción en la fabricación de isocianuratos clorados, mediante cloración de ácido cianúrico.

25

6.- Procedimiento para recuperar el contenido en isocianurato clorado de una corriente acuosa residual, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

30

Madrid,

24 ABR. 1975

FMC CORPORATION

J. GONZALEZ GONZALEZ Y CA
De la Estrada de la Cruz, 100