



PATENTE DE INVENCION

=====
Order letter No. 1604.

433515

Int. No. C07C 69/63

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR CONTENIDOS DE ISOGUANURATOS
DE CORRIENTES ACUOSAS RESIDUALES.

=====

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

=====

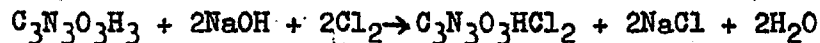
Esta invención se relaciona con el tratamiento
de corrientes acuosas residuales que contienen isocianura-
tos clorados, es decir ácidos isocianúricos clorados y sus
sales.

Los ácidos isocianúricos clorados y sus sales



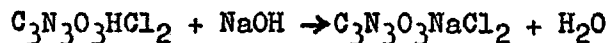
son bien conocidos como fuente de cloro activo. Se utilizan ampliamente para tratar suministros de agua al objeto de evitar el crecimiento de bacterias patogénicas y se utilizan en composiciones detergentes, blanqueantes e higiénicas. Los más populares entre estos compuestos se encuentran el ácido dicloroisocianúrico, ácido tricloroisocianúrico, dicloroisocianurato sódico y dicloroisocianurato potásico. Estos compuestos han encontrado una amplia aceptación debido a que son relativamente estables bajo las condiciones ambientales y a que son capaces a proporcionar su cloro activo cuando se colocan o se ponen en soluciones acuosas proyectadas para una acción de blanqueo, desinfección o germicida.

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



El ácido tricloroisocianúrico se prepara del mismo modo excepto que se utilizan 3 moles de cada uno de los compuestos hidróxido de metal alcalino y cloro por mol de ácido isocianúrico.

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



De forma similar, la sal potásica se produce utilizando hidróxido potásico en lugar de hidróxido sódico. Las patentes que describe estos procedimientos son las patentes U.S.A. Nos. 2.969.360; 3.035.056 y 3.289.312.



Una vez terminadas estas reacciones, la lechada acuosa resultante de ácidos isocianúricos clorados o sus sales, se trata en un equipo separado para eliminar los sólidos de su licor madre, es decir, por filtración o centrifugación.

5 El licor madre (filtrado) separado de los sólidos, se desecha entonces como una corriente acuosa residual.

10 El filtrado que permanece de la producción de ácido dicloroisocianúrico y/o ácido tricloroisocianúrico tiene generalmente un pH de 0,5 a 5,5 aproximadamente y contiene hasta un 2 % de ácidos isocianúricos clorados disueltos. El filtrado que permanece en la producción de dicloroisocianurato sódico y dicloroisocianurato potásico tiene generalmente un pH aproximado de 5,5 a 7 y contiene hasta un 25 % de sales de isocianuratos de metales alcalinos clorados, disueltos.

15 Además de isocianuratos clorados disueltos, en las corrientes acuosas residuales están presentes otros compuestos no clorados solubles en agua. En general, los compuestos no clorados constituyen de un 7 a 12 % de la corriente residual en donde un 6 a 11 % es cloruro sódico.

20 A pesar de que los procesos patentados, antes mencionados, han sido totalmente satisfactorios para la producción de ácidos isocianúricos clorados y sus sales, no se han descrito medios satisfactorios para tratar las corrientes acuosas residuales. No solo es necesario un método comercialmente
25 eficaz y práctico para tratar las corrientes residuales citadas, al objeto de recuperar los isocianuratos valiosos disueltos en las mismas, cuyas corrientes se desechan normalmente, sino que más importantemente es necesario dicho método para producir efluentes de plantas que están esencialmente libres de
30 contaminación.



Según la invención, se proporciona un procedimiento para tratar corrientes acuosas residuales, que tienen un pH aproximado de 0,5 a 7 y que contienen en disolución en las mismas, hasta un 25 % en peso de ácidos isocianúricos clorados y sus sales, cuyo procedimiento comprende poner en contacto las corrientes residuales con un compuesto elegido del grupo consistente en dióxido de azufre y un compuesto reductor que contiene azufre, de metal alcalino, a un pH aproximado de 0,5 a 12, para desclorar los isocianuratos clorados y recuperar de las mismas los isocianuratos. El término isocianurato empleado en esta memoria, se refiere a ácido cianúrico, ácido isocianúrico, isocianurato de metales alcalinos y combinaciones de los anteriores.

Para llevar a la práctica la invención, se añade a la corriente residual, suficiente cantidad de dióxido de azufre y/o compuesto reductor de metal alcalino, conteniendo azufre, para reducir químicamente los isocianuratos clorados a ácido cianúrico, ácido isocianúrico o sus sales, los cuales precipitan de la mezcla de reacción. Estos precipitados se recuperan por métodos convencionales, tales como filtración, centrifugación y similares. Los isocianuratos recuperados se pueden reciclar de nuevo a la zona de cloración para producir más isocianuratos clorados. El filtrado resultante se puede desecar como residuo con ningún efecto detrimental, prácticamente, sobre la fauna o flora natural.

Las corrientes acuosas residuales se ponen en contacto con hidróxido de azufre y el compuesto reductor de metal alcalino que contiene azufre, a un pH aproximado de 0,5 a 12. Cuando el pH de la corriente residual tratada se encuentra en la gama ácida, los isocianuratos precipitados consisten



principalmente en ácido cianúrico o isocianúrico. Cuando el pH de la corriente residual tratada se encuentra en la gama neutra a alcalina, los isocianuratos precipitados consisten principalmente en isocianuratos de metales alcalinos. La sal monometálica alcalina es el producto principal a un pH próximo a 7,5, mientras que a un pH cercano a 12 el producto principal es la sal dimetálica alcalina. A niveles de pH intermedios se forman mezclas de las dos sales.

Puesto que las corrientes residuales sin tratar tienen un pH aproximado de 0,5 a 7, se emplean hidróxidos de metales alcalinos para elevar el pH a 7 aproximadamente antes o simultáneamente con el tratamiento de dióxido de azufre y/o compuesto reductor de metal alcalino que contiene azufre. Los hidróxidos de metal alcalino son con preferencia hidróxido sódico o potásico. Cuando se emplean hidróxidos de metales alcalinos, el metal alcalino particular empleado es el mismo que está presente en el compuesto que contiene azufre y el cual corresponde también con cualquier metal alcalino presente en los isocianuratos clorados.

El pH más preferido para efectuar la invención es de 5,5 a 12 aproximadamente. Se prefiere la gama de pH más elevada que la más baja puesto que se pueden recuperar más isocianuratos de la corriente residual. En general, la solubilidad del ácido isocianúrico en la corriente residual tratada es de 0,3 % cuando el pH es inferior a 5,5 aproximadamente. La solubilidad de las sales de isocianuratos de metales alcalinos es sin embargo de 0,02 a 0,05 % cuando el pH es próximo a 5,5. Otras ventajas que se derivan del empleo de la gama de pH más elevada son:



(1) solubilización incrementada del dióxido de azufre, (2) descloración más eficaz, (3) formación disminuida de tricloruro de nitrógeno y (4) velocidad de reacción más elevada.

La descloración de los isocianuratos con los compuestos de la invención, es una reacción de oxidación-reducción en la cual el azufre se oxida desde una valencia de + 4 o inferior a una valencia de + 6, mientras que el cloro se reduce desde una valencia de + 1 a una valencia de - 1. Por consiguiente, los compuestos que contienen azufre deberán ser compuestos reductores. Además, los compuestos que contienen azufre son con preferencia sales de metales alcalinos. Las sales de metales alcalinos preferidas son las de sodio y potasio. Ejemplos de algunos compuestos reductores que contiene azufre, útiles en la invención, son: sulfito sódico, bisulfito sódico, ditionito sódico, metabisulfito sódico, sulfito potásico, bisulfito potásico y metabisulfito potásico.

El dióxido de azufre se emplea convenientemente haciendo pasar simplemente dióxido de azufre gaseoso en el interior de la corriente acuosa residual hasta que se destruye el cloro activo de la misma. Los compuestos reductores de metal alcalino, conteniendo azufre, se emplean convenientemente como una solución acuosa la cual se añade a una corriente acuosa residual. Para lograr unos resultados óptimos puede emplearse agitación.

Generalmente, la cantidad de dióxido de azufre y/o compuesto reductor de metal alcalino conteniendo azufre, empleada, es la cantidad estequiométrica requerida para convertir un mol de isocianurato clorado a un mol de isocianurato. Por ejemplo un mol de ácido dicloroisocianúrico se convertirá a un mol de ácido isocianúrico por 2 moles de sulfito sódico



o 2 moles de bisulfito sódico o un mol de metalbisulfito sódico. Preferiblemente, para lograr resultados óptimos se emplea una cantidad en exceso de aproximadamente 10 % por encima de la cantidad estequiométrica.

5 El proceso de la invención se puede efectuar a cualquier temperatura a la cual se encuentre en estado líquido la corriente acuosa residual. Las temperaturas de operación oscilan normalmente entre 0 y 90°C aproximadamente, con preferencia entre 5 y 40°C aproximadamente. Los tiempos de reacción varían desde 2 minutos a 2 horas en función de la temperatura de reacción, pH de reacción y compuesto reductor empleado.

10 Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar la invención, pero de ningún modo intentan limitar la misma. Todos los porcentajes indicados son en peso a menos que se diga lo contrario.

EJEMPLO 1

20 Se prepara un litro de una solución acuosa residual sintética, que simula a un efluente residual de ácido dicloroisocianúrico comercialmente obtenido, disolviendo 9 gramos (0,045 moles) de ácido dicloroisocianúrico y 70 gramos de cloruro sódico en agua corriente. Esta solución se vierte en un vaso de 1.500 ml acoplado con un agitador magnético, se enfría a 25°C y se ajusta el pH a 9 con una solución al 50 % de hidróxido sódico. A continuación, se burbujea dióxido de azufre en la solución durante 15 minutos. En éste tiempo, el pH se mantiene en 9 por adición de hidróxido sódico, precipitándose grandes cantidades de sólidos blancos. Se añade un total de 5,8 gramos (0,09 moles) de dióxido de azufre. El precipitado se filtra a 25 °C, se lava con 25 ml de agua destilada fría y



se seca en el horno a 120°C durante 2 horas. Después de secar, el producto pesa 6,5 gramos y por análisis da más de 99 % de monohidrato de cianurato monosódico lo cual representa una recuperación del 85 % del contenido en isocianurato.

5

EJEMPLO 2

Se prepara un litro de una solución acuosa residual, sintética, que simula a un efluente residual de dicloroisocianurato sódico comercialmente producido. La solución contiene 58,2 gramos (0,227 moles) de dihidrato de dicloroisocianurato sódico. Esta solución se trata según el procedimiento del ejemplo 1 con dióxido de azufre durante 1 hora. Durante la reacción, el pH se mantiene en 9 con hidróxido sódico, formándose un precipitado. Se añade un total de 29 gramos (0,45 moles) de dióxido de azufre. El precipitado se filtra a 15°C se lava y se seca. Después de secar, el producto pesa 35,1 gramos y por análisis da más de 99 % de monohidrato de cianurato monosódico lo cual representa una recuperación del 92 % del contenido en isocianurato.

10

15

EJEMPLO 3

20

25

Se prepara una solución acuosa residual, sintética, según el ejemplo 1. A esta solución se añaden 8,64 gramos (0,045 moles) de metabisulfito sódico disuelto en 100 ml de agua. La mezcla de reacción se agita durante unos 10 minutos. En este tiempo, el pH se mantiene en 9 añadiendo hidróxido sódico, formándose grandes cantidades de un precipitado. El precipitado se filtra a 26°C, se lava y se seca. Después de secar el producto pesa 6,4 gramos y, por análisis, da más de 99 % de monohidrato de cianurato monosódico lo cual representa una recuperación del 83 % del contenido en isocianurato



EJEMPLO 4

Un litro de una solución acuosa que contiene 9 gramos (0,045 moles) de ácido dicloroisocianúrico y 1 gramo (0,0043 moles) de ácido tricloroisocianúrico, se vierte en un vaso de 2 litros equipado con un agitador magnético y enfriado a 10°C. En la solución se burbujea dióxido de azufre durante 5 minutos lo cual equivale a la adición de 6 gramos (0,093 moles) de dióxido de azufre a la solución. El pH de la solución disminuye desde 3,2 a 0,6 y precipita grandes cantidades de sólidos blancos. El precipitado se filtra, se lava con 50 ml de agua y se seca. Después de secar, el producto pesa 4,96 gramos y por análisis da 99,6 % de ácido cianúrico lo cual representa una recuperación del 78 % del contenido en ácido isocianúrico.

EJEMPLO 5

Un litro de una solución acuosa que contiene 9 gramos (0,045 moles) de ácido dicloroisocianúrico, se enfría a 10°C en un vaso de 2 litros, equipado con un agitador magnético. En la solución se burbujea dióxido de azufre durante 93 minutos, lo que equivale a la adición de 6 gramos (0,093 moles) de dióxido de azufre a la solución. El pH de la solución disminuye desde 2,60 a 0,7 y precipitan grandes cantidades de sólidos blancos. El precipitado se filtra, se lava con 50 ml de agua y se seca. El producto seco pesa 4,5 gramos y por análisis da 99,9 % de ácido cianúrico lo cual representa una recuperación del 77 % del contenido en ácido isocianúrico.

EJEMPLO 6

Un litro de una solución acuosa que contiene 9 gramos (0,045 moles) de ácido dicloroisocianúrico, se enfría a 10°C en un vaso de 2 litros equipado con un agitador magnético.



A esta solución se añaden 11,5 gramos (0,091 moles) de sulfi-
to sódico disuelto en 100 ml. de agua. La mezcla de reacción
se agita durante unos 30 minutos. En este tiempo, el pH dis-
minuye desde 2,7 a 1,55 formándose un precipitado blanco. El
5 precipitado se filtra, se lava con 50 ml de agua y se seca.
El producto seco pesa 3,8 gramos y por análisis, da más de
99 % de ácido cianúrico, lo cual representa una recuperación
de 66 % del contenido en ácido isocianúrico.

EJEMPLO 7

10 Se repite el procedimiento del ejemplo 5 excepto
que se añaden 9,5 gramos (0,091) moles de bisulfito sódico
disueltos en 100 ml de agua, en lugar de dióxido de azufre.
Durante la reacción el pH disminuye desde 2,6 a 1,15 y se for-
ma un precipitado blanco. El producto seco pesa 4,3 gramos y
15 por análisis da más de 99 % de ácido cianúrico, lo cual repre-
senta una recuperación del contenido en ácido cianúrico.

EJEMPLO 8

20 Se repite el procedimiento del ejemplo 5 excepto
que se añaden 5,2 gramos (0,03 moles) de ditonito sódico
($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) disueltos en 100 ml. de agua, en lugar de dióxido
de azufre. Durante la reacción el pH disminuye desde 2,75 a
1,20, y se forma un precipitado blanco. El producto seco pesa
4,2 gramos y por análisis da más de 99 % de ácido cianúrico,
lo cual representa una recuperación del 72 % del contenido en
25 ácido isocianúrico.

EJEMPLO 9

30 Se repite el procedimiento del ejemplo 5 excepto
que en lugar de dióxido de azufre se añaden 8,64 gramos
(0,045 moles) de metabisulfito sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) disueltos en
100 ml de agua. Durante la reacción, el pH disminuye desde



2,72 a 1,23 y se forma un precipitado blanco. El producto seco pesa 3,8 gramos y por análisis da más del 99 % de ácido cianúrico, lo cual representa una recuperación del 66 % del contenido en ácido isocianúrico.

5 N O T A

=====

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 Norteamérica con el nº 430.914 de 4 de enero de 1.974, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigo, 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 RECUPERAR CONTENIDOS DE ISOCIANURATOS DE CORRIENTES ACUOSAS RESIDUALES; caracterizándose por lo siguiente:

20 1.- Procedimiento para recuperar contenidos de isocianuratos de corrientes acuosas residuales, que tienen un pH de 0,5 a 7 aproximadamente y que contienen, disueltos en las mismas, ácidos isocianúricos clorados y sales de metales alcalinos de los mismos, caracterizado porque comprende poner en contacto la corriente residual con un compuesto elegido del grupo consistente en (a) dióxido de azufre y (b) un compuesto reductor de metal alcalino que contiene azufre, a un pH de 0,5 a 12 aproximadamente, para desclorar los contenidos en isocianuratos clorados; y recuperar de las mismas los contenidos en isocianuratos.

25

30



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal alcalino se elige del grupo consistente en sodio y potasio.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto reductor que contiene azufre se elige del grupo consistente en sulfito sódico, bisulfito sódico, ditionito sódico, metabisulfito sódico, sulfito potásico, bisulfito potásico y meta bisulfito potásico.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los contenidos en isocianuratos se recuperan predominantemente como sales isocianuratos a un pH de 5,5 a 12.

15 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los contenidos en isocianuratos se recuperan predominantemente como ácido isocianúrico a un pH de 0,5 a 5,5.

20 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la corriente residual tiene un pH de 0,5 a 5 y contiene hasta 2 % de ácidos isocianúricos clorados disueltos.

25 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la corriente residual tiene un pH de 5,5 a 7 y contiene hasta un 25 % aproximadamente de sales isocianuratos de metales alcalinos, cloradas, disueltas.

8.- Procedimiento para recuperar contenidos de isocianuratos de corrientes acuosas residuales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

30

Madrid,

2 FEB. 1975.

FMC CORPORATION

J. HERNÁNDEZ ACEDO Y MOJER
Ingeniero de Minas y Geología