

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

CONCEDIDA
11 FEB. 1977

NUMERO	439.338	(10) A1
FECHA DE PRESENTACION	11 Julio 1975	

(50) PRIORIDADES: (50) NUMERO	(52) FECHA	(53) PAIS
P 24 34 293.6	17 Julio 1974	Republica Federal Alemana

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 02 C // C 08 F	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA DEPURACION DE AGUAS RESIDUALES"

(71) SOLICITANTE (S)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

6230 Frankfurt/Main 80 - Republica Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES)

1) Dr. Rainer Klein
2) Dr. Jürgen Helberg

(73) TITULAR (ES)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

(74) REPRESENTANTE

D. PABLO AGUDO OBREGON

POOR
QUALITY



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

PROCEDIMIENTO PARA LA DEPURACION DE AGUAS RESIDUALES"

- - - - -

Memoria descriptiva

Por el procedimiento de Ziegler se polimerizan etileno y 1-olefinas en un disolvente o respectivamente dispersante indiferente, tal como, por ejemplo, un hidrocarburo, en presencia de un halogenuro de titanio y un compuesto de alcoholo de aluminio como catalizador, a baja presión y tem



-2-

peratura relativamente baja, para obtener poliolefinas. En este proceso se obtienen los polímeros en forma finamente distribuida, teniendo que ser tratados posteriormente para eliminar los dispersantes y catalizadores. En este tratamiento, los
10 reatos de catalizadores adheridos a los polímeros o respectivamente incluidos en ellos se extraen preferentemente mediante solución, para lo cual la suspensión del polímero se mezcla por lo pronto con un alcohol, con lo que los componentes del catalizador son transformados en compuestos hidrosolubles
15 de titanio y aluminio, a continuación de lo cual se lleva a cabo una extracción exhaustiva con agua, ácidos o bases diluidos.

Estas aguas de extracción exentas de dispersantes que se obtienen en el tratamiento ulterior de las poliolefinas -que a continuación serán denominadas abreviadamente "aguas
20 residuales"- contienen por consiguiente alcoholes, compuestos de titanio y de aluminio, así como ácidos o bases inorgánicas, en calidad de impurezas. De estas impurezas se pueden separar y recuperar los alcoholes, por ejemplo, mediante destilación de vapor, o bien eliminarlos mediante degradación biológica,
25 mientras los restantes componentes permanecen en el agua residual; resulta por lo tanto una carga elevada del cauce de evacuación como consecuencia de las sales metálicas del catalizador disueltas.

30 Las aguas residuales de una instalación productora



de poliolefinas son conducidas por lo general a través de un sistema de tuberías primeramente a un depósito colector de aguas residuales, desde donde pasan a las otras instalaciones depuradoras de aguas residuales, por ejemplo, a la instalación destiladora destinada a la recuperación de alcoholes. Un gran inconveniente a este particular estriba en que en la instalación biológica de clarificación y/u otras instalaciones de tratamiento, las sales de Ti y de Al disueltas en el agua residual se depositan paulatinamente en las tuberías en calidad de sedimento, en el caso de ser el valor pH del agua residual inferior a 10. Esto tiene como consecuencia el que las cantidades de paso del agua residual disminuyan continuamente con el tiempo. Finalmente todo el sistema de tuberías, inclusive bombas, instalaciones reguladoras, depósitos colectores de aguas residuales de las etapas siguientes de depuración, por ejemplo, de la columna de destilación para la recuperación de los alcoholes, tienen que ser liberados de las incrustaciones de manera costosa, bien sea por vía mecánica, o bien hirviéndolos con lejías alcalinas. Como durante la fase de limpieza no deben producirse aguas residuales, hay que reducir y respectivamente interrumpir durante este tiempo la polimerización conforme a la capacidad de la instalación biológica de clarificación, en caso de no existir una instalación clarificadora suplementaria. Estas medidas representan un descenso considerable de la producción.



2

-4-

Es sabido a este particular que se pueden precipitar en un medio acuoso sales de Al y de Ti en forma de hidróxidos mediante la adición de álcalis, pudiendo las precipitaciones ser más o menos completas, según el valor pH. Así, por ejemplo, precipita hidróxido de aluminio en un intervalo de pH de 5 a 9; por encima de pH = 9, el hidróxido se vuelve a disolver en presencia de álcalis, formando aluminatos. Los compuestos de titanio pueden ser precipitados en un intervalo de pH de 4,5 a 7,5 en forma de hidróxido, que en valores pH más altos ya no se disuelve como el aluminio en forma de titanato, sino que de manera especialmente frecuente se presenta en forma coloidal, por lo que se deposita tan sólo difícilmente.

El presente invento se ha propuesto, por motivos de protección del medio ambiente, así como por razones de un aflujo continuo del servicio, depurar de tal modo el agua residual producida en la polimerización según Ziegler, que la carga del cauce de evacuación con sales de Al y Ti resulte lo menor posible, y que eventualmente se evite una indeseable obturación de las tuberías por las que es conducida el agua residual.

Este problema se resuelve conforme al invento, por el hecho de que después de separada la suspensión del polímero, la fase acuosa se ajuste a un valor pH de 4,5 a 9,5, con preferencia de 5 a 9, separándose los hidróxidos de Ti y Al que precipitan con ello. Ahora bien, la precipitabilidad y velocidad



de sedimentación de los hidróxidos pueden aumentarse mediante la adición de agentes de floculación apropiados.

La clarificación del agua residual se realiza en particular de la manera siguiente:

85

El agua residual producida en la extracción de la suspensión del polímero contiene 0,5 a 3 % en peso de alcoholes, así como de compuestos de titanio y aluminio y de hidrácidos, por ejemplo, ácido clorhídrico, y respectivamente de bases inorgánicas, por ejemplo, lejía sódica, y de halogenuros alcalinos, por ejemplo, NaCl. Este agua residual se

90

ajusta a un valor pH de 4,5 a 9,5 en un depósito dotado de agitador, antes o después de separados los alcoholes y a una temperatura de 40 a 80°C, con preferencia de 50 a 70°C, mediante la adición de lejía o de ácido; como lejías se pueden

95

emplear soluciones acuosas diluidas de hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, amoniaco y también sales que reaccionen de manera alcalina en la hidrólisis, tal como, por ejemplo, el carbonato sódico. Como ácidos se pueden emplear el ácido clorhídrico, el sulfúrico y otros, o también sales que reaccionen

100

de manera ácida en la hidrólisis. Con ello precipitan los compuestos disueltos de titanio y aluminio como hidróxidos, en forma de copos; ahora bien, según las condiciones de precipitación, tales como la temperatura y la velocidad de precipitación, se pueden formar también parcialmente soluciones coloidales.

105

Tanto para evitar la formación de soluciones coloidales.



-6-

les, como también para elevar la velocidad de descenso y, con
ello, el poder de deposición de los hidróxidos, se agrega al
agua residual un agente de floculación. Especialmente apropiados
son agentes de floculación a base de poliacrilamida, tales
110 como, por ejemplo, poliacrilamidas no iónicas o parcialmente
saponificadas, que se encuentran en el comercio bajo diversos
nombres. Estos agentes de floculación se emplean en forma de
soluciones acuosas en una concentración de 0,05 a 1 %, con
preferencia de 0,03 a 0,5, con relación al agua residual.

115 Una velocidad de descenso de los hidróxidos lo más alta posible es de gran importancia económica en un proceso
técnico continuo de la clarificación de aguas residuales, ya
que por el poder de sedimentación viene determinado el tiempo
de permanencia del agua residual en un concentrador y, con
120 ello, su capacidad de clarificación. Este agua residual se conduce
entonces mediante una bomba o en afluencia libre a un concentrador,
en el que se depositan los hidróxidos, siendo extraídos por la
parte inferior de manera continua o discontinua. Este recipiente
no se caldea. El recipiente empleado como concentrador puede
125 hallar aplicación en diversas formas de realización. Una
posibilidad de realización consiste, por ejemplo, en forma de una
pileta dotada de un pozo de entrada y de dos presas, tal como
ha sido ilustrado en la fig. 1. El agua residual, ajustada a un
valor pH de 4,5 a 9,5 y eventualmente dotada de un agente de
130 floculación, pasa en 1 por el pozo de entrada



135 da 2 para llegar al reposadero. Para garantizar una deposición completa de los hidróxidos, la zona de clarificación propiamente dicha debe estar lo más exenta posible de flujos y turbulencias. Esto puede conseguirse ampliamente, haciendo pasar el agua residual, después de su entrada, por lo pronto por debajo de una presa 3, no dejando que fluya hasta después de ello a la zona de clarificación comprendida entre las dos presas 3 y 4. En esta zona se depositó entonces los hidróxidos sobre el fondo de la pileta, y el agua clarificada de arriba
140 escapa por encima de la presa 4, en 5. El lodo se extrae de tiempo en tiempo.

Como otra forma de realización se puede utilizar un recipiente de forma cilíndrica con parte inferior cónica, dotado de mecanismo rastrillador-agitador. En la parte superior
145 de este concentrador se cargan dosificadamente, al mismo tiempo y de manera continua, agua residual ajustada a un valor pH de 4,5 a 9,5, y agente de floculación disuelto en agua. Los hidróxidos que se van depositando son recogidos con ayuda del mecanismo rastrillador-agitador en la parte cónica del concentrador. Este lodo concentrado es alimentado mediante una bomba a un decantador, agregándose más agente de floculación a efectos de facilitar la filtración. El agua del filtrado se junta con el agua residual clarificada; el lodo se desecha o
150 se emplea eventualmente como material de partida para la recuperación de titanio y aluminio.



Una ventaja especial del procedimiento conforme al invento consiste por consiguiente en que las sales de Ti y de Al disueltas en el agua residual pueden, en un valor pH de 4,5 a 9,5, ser precipitadas en forma de hidróxidos difícilmente solubles -agregando eventualmente para ello agentes de floculación- y ser separados del agua residual por medio de sedimentación. Se consigue con ello un agua residual con un contenido sustancialmente menor de sales metálicas, lo que es de gran importancia, sobre todo en atención a la protección del medio ambiente. Al mismo tiempo se puede proceder a la precipitación en principio delante o detrás de instalaciones especiales de tratamiento de aguas residuales, por ejemplo, una destilación de aguas residuales a efectos de separación de alcoholes, y/o una instalación biológica de clarificación.

Otra ventaja del procedimiento conforme al invento se pone de manifiesto en el hecho de que debido a extraerse del agua residual las sales de Ti y de Al, se evita o se reprime fuertemente la formación de deposiciones que, en un valor pH bajo, se presentan en una instalación de producción de policlorofinas en las tuberías, los depósitos de las aguas residuales y la columna de destilación destinada a la recuperación de alcoholes. Gracias a ello se puede prescindir de una limpieza de la instalación de tratamiento de aguas residuales, precisa de otro modo en intervalos regulares; ésto tiene como consecuencia el que a causa del sistema combinado entre pro-



ducción de poliolefinas y tratamiento de aguas residuales, se suprime una estrangulación de la capacidad de polimerización y respectivamente la interrupción de la producción de poliolefinas durante el tiempo de limpieza.

185

Ejemplos

Los ensayos de clarificación se llevan a cabo con un agua residual resultante continuamente en una instalación de producción de polipropileno, y que tiene la composición siguiente:

190

Contenido de sólidos (residuos de catalizador)	aprox. 1 g/l ó unos 3 % en volumen
Valor pH	3 - 4 y respectivamente 11 - 12
Densidad del sólido:	unos 3 g/cm ³
Contenido de alcohol	1 - 2 % en peso
Contenido de titanio	200 - 300 ppm
Contenido de aluminio	300 - 400 ppm

195

Ejemplo 1

En un recipiente de 250 l de capacidad, provisto de agitador y de serpentín de vapor, se almacena el agua residual y, mediante caldeo por vapor, se mantiene a una temperatura de 60 a 65º C, correspondiente a las condiciones de servicio. Mediante la adición de lejía sódica diluida y respectivamente de ácido clorhídrico diluido, se ajusta entonces un valor pH de 4,5 a 9,5, agitándose constantemente para compensar oscilaciones de concentración y evitar una precipitación prematura de los hidróxidos. Como reposadero sirve una cubeta de plástico

200

205



transparente, representada en la fig. 1, de 74 litros de capacidad y de medidas 59 x 50 x 25 cm, poseyendo la zona de clarificación propiamente dicha, comprendida entre las dos presas, un volumen de 54 litros. El reposadero no se caldea.

210

Mediante una bomba regulable de ábalo rotatorio se bombea entonces el agua residual caliente a través de 1 hasta el pozo de entrada 2, llenándose por lo pronto todo el reposadero hasta el rebocadero en la presa 4. El tiempo medio de permanencia del agua residual en el reposadero puede variar según el caudal de la bomba de ábalo rotatorio, habiendo demostrado ser favorable una cantidad de paso de 54 litros a la hora, lo que corresponde a un tiempo de permanencia de una hora. Al cabo de aproximadamente 1/2 hora de duración del ensayo, se depositan hidróxidos de Ti y Al en forma de lodo sobre el fondo del reposadero, fluyendo el agua clara de encima a través del rebocadero de la presa 4. La temperatura del agua residual decae durante el ensayo hasta aproximadamente 50°C.

215

220

225

Como medida de la acción clarificadora, se toman muestras delante y detrás del reposadero, analizándose con respecto a contenido de titanio y de aluminio. Resultados seleccionados han sido recopilados en la Tabla I.

230

En las condiciones indicadas se puede por consiguiente hacer descender el contenido de titanio desde aproximadamente 225 ppm, hasta aproximadamente 20 ppm, lo que corresponde a una eliminación del titanio de aproximadamente 91 %. La



235 eliminación del aluminio del agua residual depende del valor pH; En pH = 11,5, prácticamente todo el aluminio permanece disuelto como aluminato, mientras que en pH 6 y 9 también los compuestos de aluminio precipitan como hidróxidos, y el contenido de aluminio puede en pH = 6 ser hecho descender correspondientemente desde 360 ppa hasta 14 ppa, lo que corresponde a una eliminación del aluminio de 96 %.

El lodo depositado sobre el fondo del reparedero se retira en 6) de manera discontinua o continua.

240

Ejemplo 2

245

Desde el recipiente de reserva, el agua residual ajustada con lejía sódica o ácido clorhídrico diluidos a un valor pH de 9, es alimentada mediante una bomba a un concentrador no calentado de 50 litros de capacidad, equipada con un mecanismo restrillador-agitador.

250

Para aumentar la velocidad de sedimentación de los hidróxidos de titanio y de aluminio, se agrega un agente de floculación a base de poliacrilamida, en una concentración de 0,1 % en peso. Mediante la adición del agente de floculación se puede elevar hasta diez veces más la velocidad de sedimentación, tal como se desprende de la Tabla 2.

255

En la Tabla 3 se aprecia que un agua residual con un contenido de titanio de 200 a 360 ppa y un contenido de aluminio de 300 a 400 ppa, contiene después de la clarificación con ayuda de un agente de floculación, todavía 2 ppa de tita-



sio y 20 ppm de aluminio.

El lodo separado en el concentrador es alimentado a un decantador a efectos de reconcentración, agregándose más agente de floculación (aproximadamente 15 g/m^3 de agua residual), a efectos de facilitar la filtración. Después de centrifugar, el sólido tiene un contenido de sustancia seca de 10 a 13 %; la parte de sólido en la salida de la centrifuga asciende a aproximadamente 25 ppm.

Tabla 1

265 Contenido de titanio y aluminio en el agua residual sin clarificar y clarificada

Cantidad de entrada (l/h)	Tiempo medio de permanencia. (horas)	pH del agua residual.	Agua residual				
			sin clarificar.		clarificada.		
			ppm Ti	ppm Al	ppm Ti	ppm Al	
270 Comparación	55	1	11,5	250	340	19	320
	53	1		240	330	25	330
275	54	1	9	200	380	27	75
	54	1		200	360	27	71
	54	1	6	200	360	14	14

280

Tabla 2



Tabla 2

Influencia del agente de floculación sobre el comportamiento de sedimentación.

295	Tipo de agente de floculación		Polinorilamida no iónica peso molecular 3-5. 10^6 .	Copolímero de acrilamida-acrilato acrílico peso molecular 8-9. 10^6 .
	cantidad g/m ³	-	2	2
	concentración % en peso	-	0,1	0,1
299	Velocidad de sedimentación m/hora	0,1	0,7	1
	Sedimento %	30	30	50

Tabla 3

Contenido de titanio y aluminio en el agua residual sin clarificar y clarificada.

297	Agua residual	Ti (ppm)	Al (ppm)
	sin clarificar	200 - 300	300 - 400
300	clarificada	2	20

Esta Patente de Invención se corresponde a la depositada en Alemania (República Federal Alemana) con el número V 24 34 293.6 y tiene prioridad de fecha 17 de julio de 1974 por agarrarse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto

sobre Propiedad Industrial y del artículo 42 del Convenio de la Unión de París.

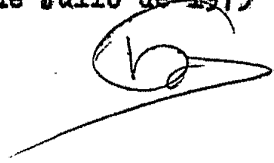
REIVINDICACIONES

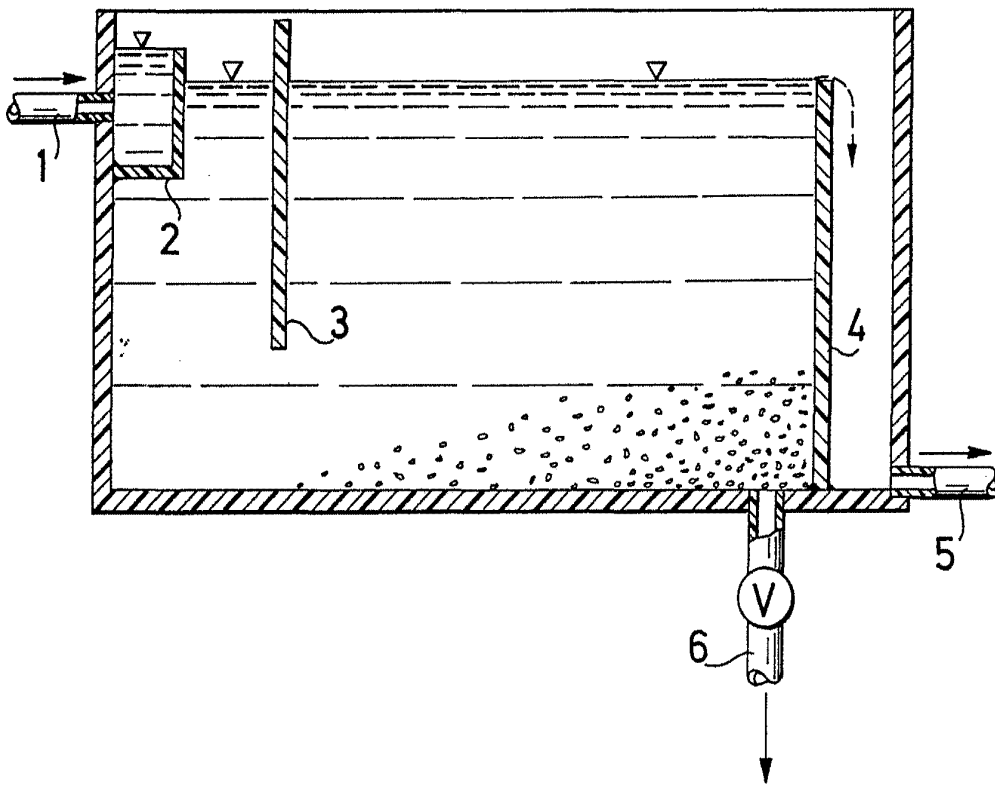
- 310 1). Procedimiento para la depuración de aguas residuales de extracción resultantes en la polimerización de olefinas y que contienen 0,5 a 3 % en peso de alcoholes, así como com-
puestos de titanio y de aluminio disueltos o en suspensión, caracterizado porque el agua residual se ajusta, mediante la
315 adición de lejía o ácido, a un valor pH de 4,5 a 9,5 en un depósito dotado de agitador, antes o después de separados los alcoholes y a una temperatura de 40 a 80° C, con preferencia de 50 a 70° C, separándose seguidamente las sedimentaciones producidas con ello que contienen titanio y aluminio en forma de hidróxidos, mediante el paso de tales aguas residuales a
320 un concentrador en el que se depositan los hidróxidos, siendo extraídos por la parte inferior de manera continua o discontinua.
- 325 2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agua residual se ajusta preferentemente a un valor pH de 5 a 9.
- 330 3). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª y 2ª caracterizado porque, a efectos de fomentar la formación de sedimento y aumentar la velocidad de descenso, se agrega al agua residual un agente de floculación, en una concentración de 0,05 a 1 %, con relación al agua residual.

4). "PROCEDIMIENTO PARA LA DEFURACION DE AGUAS RESIDUALES"

Esta memoria consta de 15 hojas foliadas y mecano
grafiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 11 de Julio de 1975

A handwritten signature in black ink, consisting of a circular loop followed by a horizontal stroke extending to the right.



Escala variable
Madrid, 11 Julio 1975