



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 463.620	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	27-10-1977	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 57 192.6-41	17-12-1976	R.F.A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C02C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE AGUAS RESIDUALES"		
71 SOLICITANTE (ES)		
DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER (PAT/EL 6206 AV)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main), R.F.A.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Helmut Junkermann y Volker Hafner		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.124)		

UNE A - 4 MOD. 3106

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

Jga

20 JUN. 1978

5 Aguas residuales que contienen fenol con diferentes concentraciones resultan en la síntesis de fenol, en fábricas, de coque y en instalaciones de producción de gas, en fábricas de carbonización o destilación de lignito y en grado no insignificante en la preparación de resinas artificiales de fenol-formaldehído (fenoplastos).

10 La eliminación completa de fenol, con efecto tóxico, y también del formaldehído, con efecto igualmente tóxico, procedentes de las aguas residuales del sector industrial mencionado en último lugar, especialmente para una clarificación biológica subsiguiente de tales aguas residuales, sigue siendo una misión importante, la cual no ha podido resolverse todavía hasta ahora satisfactoriamente dentro de un margen grande de concentraciones.

15 En el caso de los fenoplastos mencionados puede presentarse, por ejemplo, en las llamadas "aguas de reacción", que reaccionan de manera alcalina o ácida dependiendo del proceso de condensación, un contenido de fenol volátil en el orden de magnitud comprendido entre 1.700 y 20 15.000 mg/litro, y un contenido de formaldehído libre entre 1.200 y 8.100 mg/litro, (F.Meinck, H. Stoof, H.Kohlschütter "Industrie-Abwässer", 4ª edición, editorial Gustav Fischer, Stuttgart, 1968, página 619).

25 Existen ya una serie de procedimientos para la purificación de aguas residuales que contienen fenol, pero que sobre un margen grande de concentraciones no se pueden utilizar universalmente.

30 En el caso de concentraciones elevadas de fenol puede ser conveniente, por ejemplo, una destilación por vapor de agua con el fin de recuperar fenol. Además, existen

una serie de procedimientos de extracción, en los que con ayuda de, por ejemplo, benceno, tolueno o también fosfato de tricresilo se efectúa una extracción del fenol. A estos procedimientos les es inherente sin embargo el inconveniente de que ciertos componentes residuales de los agentes de extracción pasan a las aguas residuales; además, el llamado "grado de separación por lavado" de los diversos procedimientos es diferente, de tal manera que no es posible una eliminación completa del fenol.

Una desfenolación total puede conseguirse mediante concentración por evaporación las aguas residuales y combustión de los residuos. Sin embargo este proceso requiere un elevado consumo de energía.

En el caso de pequeñas concentraciones de fenol puede hacerse posible también una eliminación suficiente del fenol con ayuda de carbones activos especiales, pero el efecto depende de la cantidad de carbón, del tipo y de la granulación del mismo así como del modo de procedimiento (duración del tiempo de acción, valor de pH y temperatura de las aguas residuales).

Según la composición y concentración de las aguas residuales que contienen fenol, el efecto de la adsorción es muy diverso y en caso de concentraciones medias y elevadas es demasiado costoso, por ejemplo a partir de 1.000 partes por millón.

Otro procedimiento de adsorción consiste en la utilización de determinadas resinas artificiales, por ejemplo poli(metacrilatos) o poli(vinilbencenos).

Así, por ejemplo, en unas aguas residuales que contenían fenol pudo reducirse el contenido de fenol de

-6.700 partes por millón a aproximadamente 0,1 partes por millón (memoria de patente estadounidense 3 663 467, memoria de patente estadounidense 3 531 463).

5 Tales procedimientos de adsorción no pueden utilizarse, sin embargo, en el caso de aguas residuales que contienen fenol y formaldehído procedentes de la industria de resinas artificiales, porque en las aguas residuales tratadas de esta manera sigue quedando el formaldehído de efecto tóxico.

10 En casos particulares, aguas residuales ricas en fenol pueden ser tratadas también biológicamente según el llamado "procedimiento Nocardia". Cultivos puros de los organismos, afines a los actinomicetos, se establecen en instalaciones de filtros percoladores o en instalaciones de lodo activado.

15 En el caso más favorable se puede obtener un efecto de purificación de 99%, de tal manera que en el caso de degradación biológica sigue quedando una cierta porción residual.

20 En efecto, el efecto depende de las demás condiciones; así, la flora es dañada gravemente y eventualmente incluso destruida por un impacto de fenol demasiado grande o por otros venenos de aguas residuales.

25 Por consiguiente, el procedimiento no establece ninguna seguridad para descontaminar aguas residuales.

30 Además, para la adaptación de tal césped biológico especial o de lodo activado se añaden sales nutricias que contienen N y P (Gesundh.-Ing. 81 (1960), pág. 205 y siguientes). Tales medidas requieren el funcionamiento relativamente costoso de una instalación clarificadora biológica.

-gica especial.

Un procedimiento muy conocido es el de la oxidación del fenol por medio de dióxido de cloro. Dióxido de cloro se obtiene o bien por acción de ácidos sobre clorito -preferentemente clorito de sodio- o también mediante reacción de cloro con clorito de sodio en, por ejemplo, un medio de ácido sulfúrico.

En el último procedimiento existe no obstante el peligro de la cloración del fenol para formar los clorofenoles, con efecto más tóxico todavía. Además, la oxidación no se desarrolla al cien por ciento. Esto vale asimismo para el desprendimiento de dióxido de cloro por acción de ácido sobre clorito. También aquí puede obtenerse ciertamente una amplia oxidación. Ensayos propios de la solicitante, de este tipo, han mostrado no obstante, tal como se deduce del análisis por cromatografía en gas de aguas residuales tratadas de tal manera, que después de la oxidación siguieron estando presentes todavía contenidos residuales de fenol, muy fluctuantes, en el orden de magnitud comprendido entre más de 10 y más de 100 partes por millón. Además aparecieron en los cromatogramas de gas picos extraños, no identificados todavía hasta ahora, de los que hay que suponer que se trata de productos de oxidación intermedios (quinonas, hidroquinonas o eventualmente también productos clorados) (véase también H. Thielemann, Gesundheits.-Ing. 92 (1971), fascículo 10, 297).

No deberían olvidarse tampoco los problemas de corrosión que aparecen en el caso de acidificación intensa de las aguas residuales.

Según datos de la bibliografía (Klossowski, Jer

zy, Gaz, Woda Tech. Sanit. (1968), 42, 197-200), el fenol y sus derivados son destruidos en cantidades de sólo 83% por dióxido de cloro gaseoso, que había sido desprendido a partir de clorito de sodio y de ácido sulfúrico.

5 La oxidación de fenol por medio de dióxido de cloro ha de realizarse en el margen neutro y en el ácido para formar la para-benzoquinona como producto final de la oxidación de fenol, mientras que en el medio alcalino debe resultar una mezcla de ácidos orgánicos, principalmente de
10 ácido maléico y de ácido oxálico por medio de un exceso elevado de dióxido de cloro (5 mg de ClO_2 sobre 1 mg de fenol) (Chemical Abstracts, 79, 23266 m).

15 En la patente de la Unión Soviética 141 814 se describe la purificación de aguas residuales de la producción de resinas de fenol y de fenol/formaldehído, en el que se ha de eliminar formaldehído mediante tratamiento del agua con "cal viva" a temperatura ambiente o a 98°C, fenol mediante oxidación, o bien electroquímicamente o con MnO_2 . Este procedimiento es relativamente costoso. Por
20 "cal viva" se entiende hidróxido de calcio.

25 En otro procedimiento la purificación de aguas residuales respecto de fenol, metanol y formaldehído se efectúa por medio de una llamada "oxidación en fases líquidas" (I.S.Stepanyan, I.A. Vinokur, G.M.Padaryan, khim.prom. (1972), 6, 30/31 o Int. Chem. Eng. 12 (1972), 4, 649/651). En este procedimiento se introducen a través de boquillas las aguas residuales por medio de aire a una presión de 40 bares y a 200°C en un reactor calentado eléctricamente. Datos de ensayos han puesto de manifiesto no obstante, solamente
30 grados de oxidación de alrededor de 95% para fenol.

77% para metanol y 93% para formaldehído.

En otra serie de ensayos los grados de oxidación solamente fueron de 80% para las sustancias mencionadas. El procedimiento es técnicamente muy costoso.

5 Quedan porciones residuales de las sustancias con efecto tóxico.

10 En la DT-OS 2 404 264 se describe un procedimiento para la purificación previa de aguas residuales que contienen fenol, formaldehído y sus productos de reacción, según el cual se añaden a las aguas residuales productos condensados previos de resinas de aminoplasto solubles en agua o sus soluciones acuosas. La mezcla de reacción se mantiene en el margen alcalino durante 2 a 8 horas a temperatura de ebullición, a continuación se neutraliza y se separan los productos de reacción precipitados.

15 Como se deduce de los ejemplos citados, con este modo de procedimiento solamente se puede conseguir una purificación previa de tales aguas residuales; es imposible la eliminación completa de fenol y de formaldehído.

20 El dióxido de cloro debe preferirse ciertamente para procedimientos técnicos como agente oxidante, sólo que no puede prepararse según los procedimientos descritos anteriormente, ya que entonces la oxidación no se desarrolla completamente.

25 Por otra parte por razones de seguridad el dióxido de cloro debe obtenerse no obstante inmediatamente antes de su utilización, porque no puede almacenarse en reserva. Sin embargo, la preparación inmediata de dióxido de cloro según los procedimientos mencionados no se puede

30

ajustar al consumo correspondiente. Al obtenerse dióxido de cloro en una llamada "instalación de dióxido de cloro" no debe descartarse la posibilidad de la formación de considerables excesos de dióxido de cloro. Esto significa una carga impermisiblemente elevada de las aguas residuales con el dióxido de cloro que actúa igualmente de manera fuertemente tóxica sobre el lodo activado.

Además, tampoco en este caso se desarrolla completamente la oxidación.

Por esta razón es objetivo de la invención la eliminación completa del fenol a partir de aguas residuales, y concretamente de forma técnicamente sencilla.

Se ha hallado ahora que aguas residuales que contienen fenol o fenol-formaldehído pueden liberarse sin peligro y cuantitativamente respecto de fenol con dióxido de cloro, si estas aguas residuales son tratadas con cloritos de metales alcalinos o alcalinotérreos en presencia de formaldehído y la proporción en peso de formaldehído a fenol está comprendida entre 0,5 y 2:1 y la proporción molar de la suma de fenol +formaldehído a clorito está comprendida entre 1:1,2 y 1:2, tras lo cual las aguas residuales tratadas se decoloran, eventualmente de manera conocida.

Sorprendentemente se ha manifestado que con estos procedimientos no se resulta nada de cloro en la formación de dióxido de cloro.

Además el dióxido de cloro formado no alcanza jamás el límite de solubilidad y no se desprende por ello en forma de gas.

Sin embargo, el fenol y el formaldehído presen-

tes son descontaminados u oxidados cuantitativamente. En este caso el fenol se presenta en general entre 0,01 a 1% en peso en las aguas residuales. No obstante, pueden descontaminarse también aguas residuales con contenidos de fenol todavía menores según el procedimiento conforme a la invención.

Ciertamente, el procedimiento es también utilizable sin más para aguas residuales con contenidos de fenol superiores a 1% en peso, sólo que en el caso de tan grandes cantidades de fenol se preferirá su recuperación.

Ciertamente la reacción química como tal, es decir la reacción de cloritos por medio de aldehidos, entre otros por medio de formaldehido, ha sido ya mencionada, véase J.F. White, Ind.Engng.Chem., 34, julio de 1942, página 789.

No obstante, ya que al formaldehido propiamente dicho se considera como veneno de aguas residuales, era muy arriesgado realizar un método de descontaminación para fenol precisamente con la cooperación de formaldehido.

Esto se deduce ya solo del hecho de que hasta ahora la descontaminación de aguas residuales que contienen fenol y formaldehido se intentaba por medio de dióxido de cloro o cloritos en medio ácido o por medio de métodos totalmente diferentes, véase el estado indicado de la técnica.

Sin embargo, sorprendentemente se ha manifestado ahora que - manteniendo las proporciones molares mencionadas arriba - el formaldehido junto al fenol se oxidan cuantitativamente.

En este caso no se llega - como lo ha manifesta

to la cromatografía en gas - a la formación de productos intermedios o de fenoles clorados, que quedan a continuación en las aguas residuales.

5 La reacción se desarrolla con concentraciones elevadas de fenol, es decir desde 0,5% en peso, rápidamente, es decir aproximadamente entre 30 y 60 minutos a temperatura normal.

10 Como cloritos de metales alcalinos o alcalinotérreos entran en consideración sobre todo clorito de sodio, clorito de potasio, clorito de calcio, a saber preferentemente en sus formas habituales en el comercio.

El clorito de sodio se manifestó muy ventajoso.

15 Clorito de sodio se utiliza como solución acuosa al 10 hasta 40% en peso, preferentemente como solución al 30% en peso.

Los cloritos mencionados se pueden utilizar también en forma sólida.

20 El formaldehído está presente o bien ya en parte o bien completamente en las aguas residuales que se han de tratar. En caso contrario -por consiguiente también en el caso de descontaminación de aguas residuales que contienen meramente fenol - se añade igualmente en forma de solución acuosa habitual en el comercio a las aguas residuales, por ejemplo en forma de solución al 37 hasta 50% en peso, pero preferentemente en forma de solución al 30% en peso.

25 Una proporción en peso preferida de formaldehído a fenol es de 1:1, referida a temperatura normal.

30 Una proporción molar muy favorable de la suma entre fenol y formaldehído a clorito se encuentra en 1:1,5 referida a la temperatura normal.

Si la descontaminación se efectúa, sin embargo, no a la temperatura normal, sino que las aguas residuales se calientan previamente a temperaturas más elevadas tales como de 40 a 60°C, se acelera la reacción, véase ejemplo

5

3.
Esto es especialmente ventajoso, si a la descontaminación según la invención le precede una eliminación de fenol mediante destilación.

10

El valor de pH de las aguas residuales que se han de tratar debe oscilar en general entre 4,5 y 9, preferentemente entre 5 y 8.

La descontaminación tiene lugar con movimiento de las aguas residuales, tal como por ejemplo agitación, sacudida, vibración.

15

Si está ya presente en las aguas residuales la cantidad requerida de formaldehído, sólo se precisa añadir el clorito, en caso contrario tanto formaldehído como clorito.

20

El orden de sucesión de las dos adiciones es arbitrario, la descontaminación es independiente de ello.

Eventualmente puede ser también necesario añadir clorito muy lentamente, ya que en cualquier caso debe evitarse un desprendimiento gaseoso de dióxido de cloro.

25

En caso de elevadas concentraciones de fenol desde 0,5% en peso (5.000 partes por millón) y mayores la reacción de oxidación empieza en el espacio de 8 a 15 minutos, reconocible por enturbiarse la solución y colorearse de amarillo debido a la formación de ClO_2 . La temperatura aumenta, en este caso se separan pequeñas cantidades de

30

productos resinosos, coloreados de amarillo, con constitu-

ción desconocida.

Si en caso de adición lenta de clorito de sodio a la mezcla de fenol +formaldehído se vigila la reacción potenciométricamente, se reconoce en el diagrama que primeramente, después del desprendimiento de dióxido de cloro se oxida fenol, y que solo a continuación de esto tiene lugar la oxidación del formaldehído.

Si se interrumpe la adición de clorito de sodio inmediatamente después de la oxidación de fenol, en las aguas residuales tratadas de esta manera sólo se encuentra todavía prácticamente formaldehído.

La oxidación total de fenol+formaldehído está terminada en el espacio de 30 a 100 minutos; la duración de la reacción es inversamente proporcional a la cantidad de formaldehído.

Después de separación de los productos resinosos sedimentados la solución, coloreada todavía de amarillo-naranja, se decolora mediante adición de 2 a 3% de carbón decolorante - referido a la cantidad de aguas residuales - y con un reposo durante 15 a 30 minutos. A continuación se filtra. El producto filtrado obtenido es incoloro o está coloreado ligeramente de amarillo.

La comprobación respecto a fenol y derivados eventuales (determinación cuantitativa) se efectuó por medio de cromatografía en gas.

Condiciones: Cromatógrafo de gas Perkin-Elmer F 7 con FID. Temperatura de la columna 180°C, bloque de inyección 230°C, corriente aproximadamente 24 ml/minuto, columna 1 m de Porapak P, nº 85. Cantidad de probeta 1 µ litro/minuto, avance de papel 0,5 cm/minuto.

El análisis del formaldehído se efectuó por colorimetría por medio de la reacción por condensación, muy sensible, entre formaldehído, acetilacetona y amoníaco o acetato de amonio para formar diacetildihidrolutidina colorada de amarillo (T.Nash, Nature(Londres)170(1952)976):.

El análisis por cromatografía en gas puso de manifiesto que el fenol solo se hallaba presente en vestigios que no podían determinarse ya cuantitativamente (5 partes por millón) o había sido eliminado totalmente. También el formaldehído estaba totalmente eliminado.

En caso de reducidas concentraciones de fenol de 0,2% la reacción dura, a temperatura normal aproximadamente 60 a 80 minutos, el aumento de temperatura es más débil. Al calentar las aguas residuales que contienen fenol/formaldehído a 40°C antes de la adición de clorito el tiempo de reacción es acortado a 30-40 minutos. En ambos casos el desarrollo es el mismo que ha sido indicado anteriormente. Para la decoloración de las aguas residuales tratadas basta una adición de 1% de carbón decolorante.

Con objeto de efectuar la decoloración se puede enviar las aguas residuales tratadas también a través de una columna llena con carbón decolorante. El eluato obtenido es incoloro y asimismo está exento de fenol y de formaldehído.

En caso de concentraciones de fenol todavía menores de 0,1% y menores la mezcla de reacción puede calentarse a aproximadamente 45°C, si la reacción ha de desarrollarse en el espacio de un tiempo corto de 30 a 60 minutos. El desarrollo es el mismo que se ha descrito anteriormente.

En el caso de tratamiento de aguas residuales con concentraciones muy bajas de fenol por debajo de 0,1%, por ejemplo en el margen de 100 a 500 partes por millón, es posible alcalinizar ligeramente o neutralizar por adición de pequeñas cantidades de ácido las aguas residuales en este caso fuertemente alcalinas tras la adición de clorito de sodio y a continuación dejarlas en reposo durante un tiempo prolongado a temperatura normal. La formación de dióxido de cloro se desarrolla con más o menos rapidez según la concentración de fenol; se pueden dejar en reposo las aguas residuales a continuación desde durante varias horas hasta 1 día y después, como se ha indicado ya anteriormente, tratarlas convenientemente.

También aquí después de la oxidación sólo se requiere una pequeña adición de carbón decolorante para la eliminación de los componentes coloreadores en el orden de magnitud de 1% como máximo.

Los productos filtrados incoloros obtenidos están totalmente exentos de fenol y de formaldehído. Tampoco están ya presentes agentes oxidantes, tales como por ejemplo dióxido de cloro o clorito.

En general el margen de pH de las aguas residuales tratadas de esta manera oscila entre 4,0 y 7,0, dependiendo de las concentraciones de fenol utilizadas. En caso de concentraciones de fenol superiores aquél está en el margen ligeramente ácido, y en caso de concentraciones de fenol inferiores está en el margen neutro.

En los ejemplos siguientes se explica más detalladamente el procedimiento. Todos los datos sobre porcentajes son porcentajes en peso.

Ejemplo 1:

En cada caso diferentes cantidades de solución de formaldehído se añadieron a muestras de aguas residuales que contienen fenol con un contenido de fenol de 0,8% (8.000 partes por millón) a temperatura normal, oscilando la concentración de formaldehído entre 0,5 y 2,0%. A continuación se añadieron las correspondientes cantidades de solución acuosa de clorito de sodio al 30%.

Después de mezclar los aditivos tuvo lugar en el plazo de un tiempo brevísimo una coloración de amarillo, es decir la formación de dióxido de cloro.

La reacción de oxidación se terminó con aumento de temperatura después de 30 hasta escasamente 60 minutos.

Los análisis por cromatografía en gas de las diferentes cargas manifestaron que no se podía determinar ya el fenol cuantitativamente, sino que solamente se presentaba en vestigios por debajo de 5 partes por millón. También el formaldehído quedó prácticamente eliminado en su totalidad.

La tabla siguiente informa sobre los resultados de ensayos, en ella la cifra 1) significa las cantidades añadidas, referidas a 1 litro de aguas residuales y la cifra 2) significa una solución acuosa de 300 g de clorito de sodio en 1 litro de solución.



Aguas residuales con un contenido de

Adición de solución de formaldehído ¹⁾		Consumo de clorito ²⁾		Proporción molar (CH ₂ O+PhOH): NaClO ₂
concentración %	milimoles/ /litro	ml ¹⁾	milimoles/ /litro	
2,0	670	290	960	1 : 1,3
1,5	500	225	745	1 : 1,3
1,0	333	155	513	1 : 1,2
0,5	167	98	323	1 : 1,3

fenol de 0,8% (85 milimoles/litro)

-Duración de la reacción Minutos	Aumento de temperatura a °C	Análisis de las aguas residuales tratadas	
		fenol partes por millón	CH ₂ O partes por millón
52	52	< 5	< 10
44	50	< 5	< 10
32	47	< 5	0
30	40	< 5	< 10

Ejemplo 2:

5 A muestras de aguas residuales con un contenido de fenol de 0,5% se añadieron diferentes cantidades de solución de formaldehído (concentración entre 0,25 y 2,0%), a continuación las cantidades requeridas de solución de clorito. Tras el mezclado empezó también aquí la reacción de oxidación en el espacio de un tiempo breve.

10 En la tabla siguiente están indicadas las condiciones y los resultados de análisis de las muestras tratadas. También aquí la oxidación condujo a una eliminación prácticamente total del fenol así como también del formaldehído.

15

20

25

30

02117

Aguas residuales con un contenido de

Adición de solución de formaldehído ¹⁾		Consumo de clorito ²⁾		Proporción molar (CH ₂ O+PhOH) : NaClO ₂
concentración %	milimoles/litro	ml ¹⁾	milimoles/litro	
2,0	670	330	1099	1 : 1,5
1,5	500	240	794	1 : 1,4
1,0	333	200	666	1 : 1,7
1,0	333	158	521	1 : 1,4
0,5	166	90	298	1 : 1,4
0,25	83	85	281	1 : 2,0

02117

fenol de 0,5% (53 milimoles/litro)

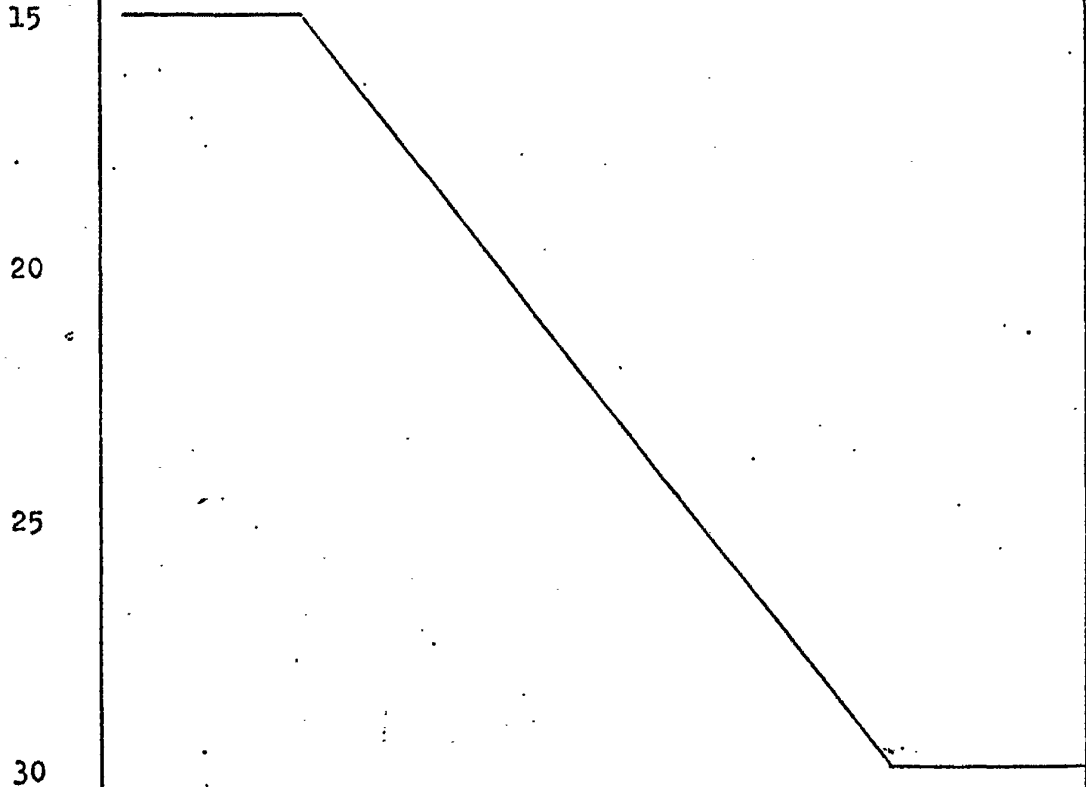
duración de la reacción Minutos	Aumento de temperatura a °C	Análisis de las aguas residuales tratadas	
		fenol partes por millón	CH ₂ O partes por millón
100	49	< 5	0
78	42	< 5	30
69	41	< 5	< 10
35	44	0	0
45	36	< 5	< 10
60	30	< 5	0

Ejemplo 3:

De manera análoga, muestras de aguas residuales con un contenido de fenol de 0,2% fueron tratadas tanto a temperatura normal como también mediante calentamiento a 40°C antes de la adición de clorito de sodio.

La tabla siguiente informa sobre los resultados:

A temperatura normal se elimina fenol en el espacio de un tiempo de 60 a 80 minutos, porciones residuales de formaldehído se hallaban todavía presentes con elevados excesos de formaldehído de 0,5 a 1,0%.- En caliente, la reacción se desarrolló hasta la eliminación prácticamente completa de fenol y de formaldehído, asimismo con elevadas concentraciones de formaldehído en el espacio de 30 a 40 minutos.



Aguas residuales con un contenido de

Adición a solución de formaldehído ¹⁾		Consumo de clorito ²⁾		Proporción molar
concentración %	milimoles/ /litro	ml ¹⁾	milimoles/ /litro	(CH ₂ O+PhOH) : NaClO ₂
1,0	333	175	579	1 : 1,6
0,5	166	89	294	1 : 1,6
0,2	67	45	149	1 : 1,7
Calentamiento de las aguas residuales adición de clorito, a 40°C				
1,0	333	175	579	1 : 1,6
0,5	166	89	294	1 : 1,6
0,2	67	45	149	1 : 1,7

fenol de 0,2% (21 milimoles/litro)

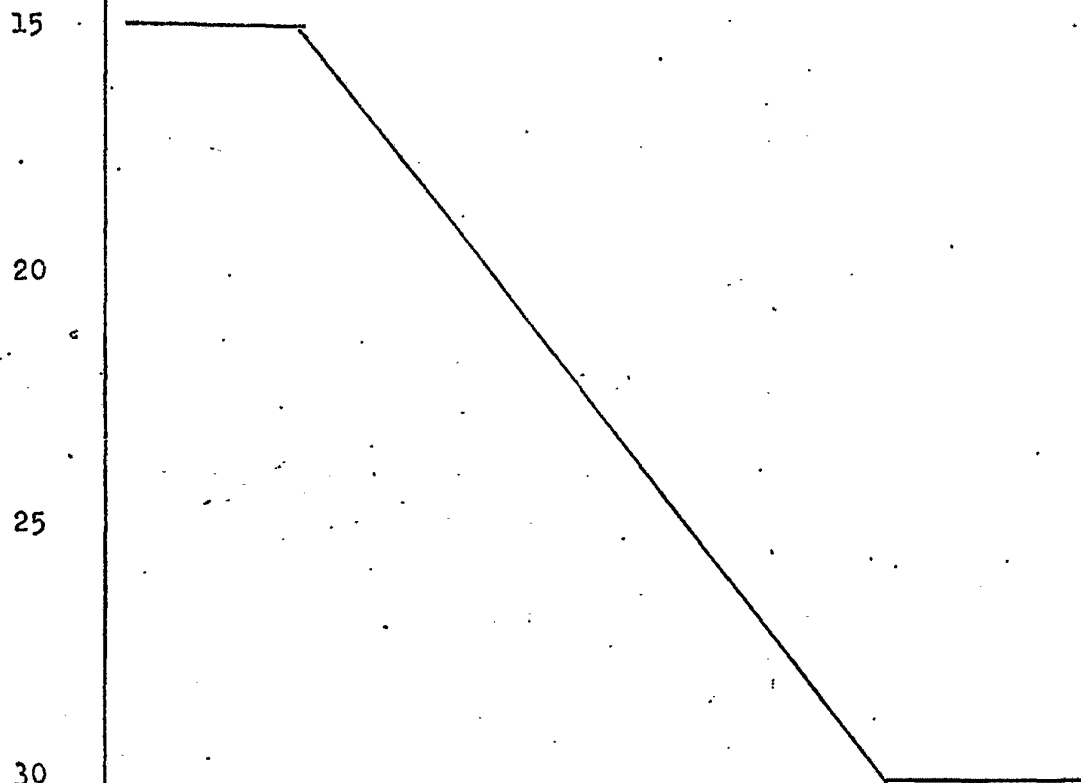
duración de la reacción Minutos	Aumento de temperatura a °C	Análisis de las aguas residuales tratadas	
		fenol partes por millón	CH ₂ O partes por millón
78	38	<5	800
47	34	0	880
60	31	<5	20

que contienen fenol-formaldehido, antes de la

40	51	<5	10
36	49	<5	0
30	45	<5	0

Ejemplo 4:

Muestras de aguas residuales con un contenido de fenol de 0,1% fueron tratadas de manera análoga a la de los ejemplos precedentes con soluciones de formaldehído y de clorito. Las cantidades y concentraciones de los aditivos se deducen de la tabla siguiente. El tratamiento de las aguas residuales se efectuó tanto a temperatura normal como también mediante calentamiento a 40°C antes de la adición de la solución de clorito. Naturalmente la duración de la reacción se retarda a temperatura normal, ascendió hasta 4 horas; en caso de calentamiento ascendió solo a una media hora. En ambos casos se obtuvieron resultados igualmente buenos en lo que se refiere a la eliminación completa de fenol y de formaldehído.



Aguas residuales con un contenido de

Adición de solución de formaldehído ¹⁾		Consumo de clorito ²⁾		Proporción molar (CH ₂ O+PhOH): NaClO ₂
concentración %	milimoles/litro	ml. ¹⁾	milimoles/litro	
0,2	66	46	153	1 : 2,0
0,1	33	23	76	1 : 1,7
Calentamiento de las aguas residuales que adición de clorito a 40°C				
0,2	66	46	153	1 : 2,0
0,1	33	23	76	1 : 1,7

02117

fenol de 0,1% (10,6 milimoles/litro)

duración de la reacción Minutos	Aumento de temperatura a °C	Análisis de las aguas residuales tratadas	
		fenol partes por millón	CH ₂ O partes por millón
165	30	0	0
185	27	0	0
contienen fenol y formaldehído, antes de la			
31	48	0	0
29	40	0	0

Ejemplo 5:

Muestras de aguas residuales con un contenido de fenol de 0,05% se mezclaron con la misma concentración de formaldehído en forma de solución de formaldehído al 30%, a continuación tuvo lugar la adición de la cantidad requerida de solución de clorito. Las aguas residuales se alcalinizan intensamente mediante la adición de clorito. El valor de pH descendió lentamente de aproximadamente 12,0 a 8,5, cuando empezó la formación de dióxido de cloro.

Como consecuencia de ello, la duración de la reacción total hasta la eliminación completa de fenol y formaldehído fue correspondientemente larga.

A fin de abreviar la duración de la reacción las aguas residuales se neutralizaron por medio de adición de ácido tras la adición de la solución de clorito. Debido a esto el desarrollo de óxido de cloro pudo tener lugar en el espacio de un tiempo más breve y también la duración del tiempo de reacción total pudo abreviarse notablemente.

Un acortamiento adicional del tiempo de reacción resultó nuevamente debido al calentamiento de las aguas residuales a 45-50°C antes de la adición de la solución de clorito.

En los tres casos pudo conseguirse la eliminación total del fenol con un aumento pequeño de temperatura; el contenido residual de formaldehído todavía presente era extremadamente pequeño, y carece de importancia para la práctica.

Los resultados están recopilados en la tabla siguiente.

Aguas residuales con un contenido de

Adición de solución de formaldehído ¹⁾		Consumo de clorito ²⁾		Proporción molar
concentración %	milimoles/litro	ml ¹⁾	milimoles/litro	(CH ₂ O+PhOH): NaClO ₂
0,05	16,6	9	29,8	1 : 1,3
0,05	16,6	9	29,8	1 : 1,3
0,05	16,6	9	29,8	1 : 1,3

02117

fenol de 0,05% (5,3 milimoles/litro)

duración de la reacción - Minutos	Análisis de las aguas residuales tratadas		Observaciones
	fenol partes por millón	CH ₂ O partes por millón	
1200	0	23	muy alcalino
170	0	180	Ajustar a pH 7,0
75	0	50	Antes de la adición de clorito se calienta a 40-45°C

Ejemplo 6:

5 Aguas residuales con un contenido de fenol de 1% (10.000 partes por millón) se mezclaron con una cantidad de solución de formaldehído al 30% correspondiente a la concentración del fenol, a continuación se mezclaron con solución de clorito de sodio. La proporción molar (fenol+formaldehído): clorito ascendió a 1:1,5.

10 Por cada litro de aguas residuales se añadieron 200 ml de clorito (al 30%) distribuidos en 3 porciones en el intervalo de tiempo de 10 minutos. Después de la tercera adición se desprendió vigorosamente dióxido de cloro, el cual sin embargo permaneció disuelto. La temperatura aumentó hasta 65°C. En el espacio de 90 minutos estaba terminada la oxidación. El tratamiento posterior con 2-3% de carbón decolorante proporcionó unas aguas residuales totalmente libres de fenol y de formaldehído.

Ejemplo 7:

20 1.000 ml de aguas residuales, que contenían 0,01% (100 partes por millón) de fenol y de formaldehído, se mezclaron según la proporción molar (CH_2O +fenol) tal como 1:1,5 con 2 ml de clorito (al 30%) y se calentaron a 50°C. El desprendimiento de dióxido de cloro se inició al cabo de 7 horas. Tras un reposo durante 1 día las aguas residuales coloreadas de amarillo se decoloraron por acción de 25 1% de carbón decolorante durante 15 minutos. El producto filtrado estaba exento de fenol y de formaldehído.

30 En otra carga adicional, aguas residuales con la concentración de fenol y de formaldehído indicada anteriormente fueron ajustadas por medio de ácido clorhídrico a un

valor de pH de 6,8 y asimismo fueron calentadas a 50°C. Ya al cabo de 2 horas tuvo lugar la formación de dióxido de cloro. Después de un tiempo de acción del dióxido de cloro de tres horas de duración, es decir después de un tiempo de reacción total de 5 horas, el análisis de las aguas residuales tratadas con carbón decolorante manifestó que ya no estaba presente nada de fenol y de formaldehído solamente estaba presente un vestigio (37 partes por millón).

En una tercera carga las aguas residuales fueron neutralizadas después de la adición de la solución de clorito y se dejaron reposar a temperatura ambiente. Después de 4 a 6 horas empezó el desprendimiento de dióxido de cloro. Tras un reposo durante 1 día las aguas residuales estaban exentas de fenol y solo contenían todavía vestigios de formaldehído (40 partes por millón).

Ejemplo 8:

En una serie mayor de ensayos, aguas residuales con contenidos de fenol de 0,01 a 1,0%, fueron tratadas según el modo de procedimiento descrito anteriormente correspondiendo la concentración de formaldehído a la correspondiente concentración de fenol. Las adiciones de solución de clorito de sodio al 30% correspondían a la proporción molar ($\text{CH}_2\text{O} + \text{fenol}$): NaClO_2 de 1:1,5.- En caso de concentraciones pequeñas de fenol de 0,01 a 0,1% las muestras se calentaron a 45-50°C antes de la adición de la solución de clorito; paralelamente a esto se neutralizaron muestras con las mismas concentraciones y se dejaron reposar a temperatura normal. La tabla siguiente informa sobre los resultados.

Concentración de fenol		Concentración de CH_2O		Consumo de clorito ¹⁾		Duración de la reacción
%	milimoles/litro	%	milimoles/litro	ml ²⁾	milimoles/Litro	Minutos
1,0	106	1,0	333	199	658	98
0,8	85	0,8	266	159	526	99
0,5	53	0,5	166	99	328	104
0,2	21	0,2	67	40	132	137
0,1	10,6	0,1	33,3	20	66	112
0,05	5,3	0,05	16,6	10	33	147
0,01	1,1	0,01	3,3	2	6,6	24 horas
0,1	10,6	0,1	33,3	20	66	16-18 horas
0,05	5,3	0,05	16,6	10	33	16-18 horas
0,01	1,1	0,01	3,3	2	6,6	16-18 horas

1) Solución de clorito de sodio al 30%

2) Cantidad de adición referida a 1 litro de aguas residuales.

Aumento de temperatura °C	Análisis de las aguas residuales tratadas		Observaciones
	fenol partes por millón	CH ₂ O partes por millón	
69	< 5	0	
61	< 5	0	
44	< 5	0	
29	0	10	
--	0	0	
--	0	< 10	
--	0	< 10	Calentamiento de las muestras a 45-50°C antes de la adición de clorito
--	< 5	130	Neutralización de las muestras tras la adición de clorito, temperatura normal
--	< 5	95	
--	< 5	47	

Contenido de formaldehído: 6,7%

Contenido de fenol: 2,7%

Las aguas residuales se diluyeron con agua de nueva aportación de tal manera que la siguiente reacción pudo desarrollarse moderadamente tras la adición de clorito de sodio. Después de la dilución, las aguas residuales tenían los siguientes datos característicos:

Contenido de fenol: 0,54%

Contenido de formaldehído: 1,34%

Correspondientemente a la proporción molar ($\text{CH}_2\text{O} + \text{fenol}$): $\text{NaClO}_2 = 1:1,5$ se añadió solución de clorito de sodio al 30%. Ya al cabo de 12 minutos tuvo lugar el desprendimiento de dióxido de cloro; la temperatura aumentó hasta 68°C . Al cabo de 1 1/2 horas de duración de la reacción y tratamiento con 2% de carbón decolorante las aguas residuales estaban completamente libres de fenol y de formaldehído.

Una carga análoga fue tratada con una cantidad de clorito de sodio, que correspondía a la proporción molar ($\text{CH}_2\text{O} + \text{fenol}$): $\text{NaClO}_2 = 1:1,3$. El desarrollo de reacción fue el mismo que el descrito anteriormente; tras el tratamiento con 2% de carbón decolorante las aguas residuales tratadas estaban completamente libres de fenol. De formaldehído se halló todavía 0,02%. De estos resultados se deduce que es conveniente utilizar una cantidad de clorito que corresponde a la proporción molar indicada de 1:1,5.

Comparativamente, estas aguas residuales diluidas con el contenido de fenol y de formaldehído indicado anteriormente fueron tratadas también con carbón activo a

fin de adsorber el fenol. El carbón se pulverizó para obtener mejor rendimiento de adsorción. Se utilizaron tanto 3% como también 5% de este carbón activo, referido a la cantidad de aguas residuales.

5 Después de un tiempo de acción de tres horas, con 3% de carbón se hallaron todavía 925 partes por millón, y con 5% de carbón todavía 380 partes por millón de fenol. De la concentración primitiva de formaldehído no había cambiado nada.

10 Una dilución todavía más intensa de estas aguas residuales, resultando un contenido de fenol de sólo 0,27%, se trató asimismo con 3% del mencionado carbón adsorbente. Al cabo de 3 horas de tiempo de acción el contenido de fenol sólo pudo reducirse hasta 20 partes por millón. Sin
15 embargo, el contenido de formaldehído estaba inalterado.

De estos ensayos comparativos resulta que ciertamente con concentraciones de partida, relativamente bajas, de fenol se puede conseguir con carbón activo una desfenolización amplia, pero no completa, pero que en unas aguas
20 residuales, que contienen además también formaldehído, no puede ser eliminada esta sustancia que actúa asimismo de forma tóxica.

Ejemplo 10:

25 Otras aguas residuales, que huelen ligeramente a fenol, procedentes de la producción de resina de fenol y de formaldehído de coloración amarillenta-verde y con un enturbiamiento ligero tenían los siguientes datos característicos:

30 Valor de pH: 9,0

Formaldehido libre:	0,008%
Formaldehido fijado:	0,04%
Contenido de fenol:	0,1%

5 A la muestra que había de ser tratada se añadió
todavía una cantidad reducida de solución de formaldehido
al 30% debido al reducido contenido de formaldehido, de ma
nera que el contenido de formaldehido ascendió a aproxima
damente 0,15%. A continuación se añadió la cantidad de so
lución de clorito al 30% correspondiente a la proporción
10 molar ($\text{CH}_2\text{O} + \text{fenol}$): $\text{NaClO}_2 = 1:1,5$. Al cabo de aproximada
mente 25 minutos se desprendió dióxido de cloro, la tempe
ratura aumentó a escasamente 30°C. La acción del dióxido
de cloro ascendió a aproximadamente 3 horas. Mediante tra
tamiento posterior con 1% de carbón decolorante se obtuvo
15 un agua incolora, transparente. El análisis indicó un con
tenido de fenol de < 5 partes por millón y un contenido
de formaldehido de 15 partes por millón.

Un tratamiento comparativo de las aguas residua
les con 3% de carbón activo, manifestó todavía al cabo de
20 un tiempo de acción de 3 horas un contenido residual de fe
nol de 45 partes por millón; el contenido de formaldehido
permaneció inalterado. Aun con la baja concentración de
partida de fenol no fue posible aquí una desfenolización
completa con carbón activo, y tampoco pudo eliminarse el
25 formaldehido.

Ejemplo 11:

30 Muestras de aguas residuales con contenidos de
fenol de 0,1%, 0,2% y 0,5% fueron tratadas con 1, 3 y 5%
de carbón activo pulverizado a temperatura ambiente y a la

temperatura de 45°C durante un tiempo de 3 horas.

Tras separar el carbón por filtración se hallaron todavía en las muestras porciones residuales de fenol comprendidas entre 10 y 1.200 partes por millón. Incluso la muestra con la concentración de partida más baja de 0,1% de fenol no pudo desfenolizarse completamente con tratamiento térmico de 45°C con 3% de carbón activo. -En caso de contenidos de fenol superiores, desde 0,2%, esto no fue posible, también a pesar de adiciones superiores de carbón activo, de más de 3%.

Ejemplo 12:

En cargas comparativas se acidificaron muestras de aguas residuales con 0,1 a 0,5% de fenol por medio de ácido clorhídrico y ácido sulfúrico (valor de pH de aproximadamente 1) y a continuación se mezclaron con solución de clorito de sodio al 30% - pero sin adición de formaldehído -, utilizándose por 1 mol de fenol 1,5 y 1,9 de NaClO_2 . Se desprendió inmediatamente dióxido de cloro.

El tiempo de reacción total del dióxido de cloro osciló entre 3 y 5 horas. El análisis por cromatografía en gas de las muestras de aguas residuales tras el tratamiento con carbón activo manifestó todavía contenidos de fenol de 16 partes por millón con la más baja concentración de partida de 0,1% de fenol y de 46 a 90 partes por millón de fenol con la concentración de partida más elevada de 0,5%. Además los cromatogramas en gas contenían, junto a los picos de fenol, picos extraños de identidad no aclarada.

En cargas adicionales se acidificaron fuertemente muestras de aguas residuales, que contenían 0,5% de fe

-nol y 0,5% de formaldehído (valor de pH de aproximadamente 1) y a continuación se mezclaron con solución de clorito de sodio al 30% correspondiente a una proporción molar $(\text{CH}_2\text{O}+\text{fenol}):\text{NaClO}_2=1:1,5$. También aquí, tras la adición del clorito, tuvo lugar inmediatamente desprendimiento de dióxido de cloro. Tras un tiempo de acción del dióxido de cloro de 3 a 4 horas y tras un subsiguiente tratamiento con carbón activo se pudieron comprobar en los cromatogramas en gas de las muestras tratadas, junto a fenol todavía presente, asimismo picos extraños, igual que en las cargas sin formaldehído descritas anteriormente.

Una carga comparativa con la misma concentración de partida de fenol y de formaldehído de 0,5%, pero sin adición de ácido, en la que la adición de solución de clorito al 30% correspondía a la misma proporción molar $(\text{fenol}+\text{CH}_2\text{O}):\text{NaClO}_2$ 1:1,5, aportó otro resultado.

Ya al cabo de 90 minutos de duración de la reacción y por subsiguiente tratamiento con carbón activo fueron eliminados completamente en la muestra tratada tanto fenol como también formaldehído. Ya no aparecieron en los cromatogramas en gas picos extraños.

25

30

02117

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para la purificación de aguas residuales que contienen fenol o fenol-formaldehído con dióxido de cloro, que se caracteriza por el hecho de que estas aguas residuales son tratadas con cloritos de metales alcalinos o alcalinotérreos en presencia de formaldehído y la proporción en peso de formaldehído a fenol oscila entre 0,5 a 2:1 y la proporción molar de la suma de fenol + formaldehído a clorito oscila entre 1:1,2 y 1:2, tras lo cual las aguas residuales tratadas se decoloran eventualmente de manera conocida.

15

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que se caracteriza por el hecho de que como cloritos se utilizan los cloritos de sodio, de potasio o de calcio.

25

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que se caracteriza por el hecho de que formaldehído y fenol se utilizan en la proporción en peso de 1:1.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que se caracteriza por el hecho de que fenol+formaldehído y clorito se utilizan en la proporción molar de 1:1,5.

30

5ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE AGUAS RESIDUALES.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-

tecede y para los fines que se han especificado.

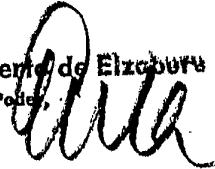
Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas es
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15. NOV. 1977

P.A.

5

Alberto de Elzaburu
Por Poder



10

15

20

25

30

02117

MPB.-

