

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(11) NUMERO	479.839	(10) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION	23-4-1979	

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

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
78/12.092	24-4-1978	Francia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	Coac 5/08	

(64) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE AGUAS BRUTAS O AGUAS RESIDUALES"

(71) SOLICITANTE (ES)	(MTC/EP 85.790 NB 57)
SOCIETE FRANCAISE HOECHST	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
3, avenue du Général de Gaulle, PUTEAUX, Hauts-de-Seine, Francia

(72) INVENTOR (ES)
Claude TROUVE y Jean CABESTANY

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE	(P.-71.721)
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

jga

El presente invento se refiere a un procedimiento de tratamiento por floculación de aguas brutas y de aguas residuales.

Las aguas brutas que se encuentran en la naturaleza y las aguas residuales que provienen de instalaciones industriales contienen habitualmente materias minerales u orgánicas, en solución, emulsión o en suspensión que conviene quitar en vista de su utilización o de su desestimación en la naturaleza. Esta eliminación de materias minerales u orgánicas se efectúa generalmente por floculación, seguida de una decantación o de una filtración, de forma que se obtenga como producto final agua relativamente pura.

Se conocen numerosos agentes de coagulación, minerales u orgánicos utilizados para la floculación. Entre los coagulantes minerales, los más conocidos son sulfato de alúmina, cloruro férrico y policloruros de aluminio. Se han propuesto diversos tipos de coagulantes orgánicos, catiónicos o aniónicos; se encuentra una lista en la patente de EE.UU. Nº 3.377.274. Las resinas aminoplastos catiónicas de condensación de la melamina y del formaldehído, en las que ciertos grupos NH_2 no metilolados están en forma de sales, se han preconizado por ejemplo en la patente francesa nº 2.257.548.

En el tratamiento de aguas brutas y de aguas residuales, un problema particularmente difícil de resolver es la floculación de suspensiones o emulsiones de pequeñas concentraciones, inferiores a 1 g/l. En efecto es preciso que los coagulantes utilizados no solamente produzcan copos sino que incluso estos copos sean suficientemente gruesos para decantar. Hasta el momento son sobretodo los

coagulantes minerales los que dan resultados satisfactorios; los coagulantes orgánicos conocidos proporcionan generalmente resultados claramente insuficientes. Sin embargo, los coagulantes minerales, si tienen la ventaja de ser poco costosos, presentan un cierto número de inconvenientes: principalmente son muy sensibles a las condiciones de pH de las aguas que han de tratarse e introducen en estas aguas electrolitos que pueden revelarse perjudiciales para la utilización ulterior de las aguas tratadas.

Se ha encontrado ahora que las resinas aminoplastos cuaternizadas en las que el aldehído es glioxal o una mezcla de glioxal y formaldehído y el compuesto nitrogenado es melamina o melamina con un poco de urea poseían propiedades floculantes comparables a las de los coagulantes minerales para las aguas poco cargadas de materias en suspensión o en emulsión y propiedades decolorantes. Las resinas de melamina/glioxal/formaldehído o melamina/urea/glioxal/formaldehído, son más particularmente eficaces en esta utilización. Las resinas de este tipo son conocidas y ciertas de ellas están, por ejemplo, descritas en la patente francesa Nº 1.602.233. Estas resinas cuaternizadas presentan sobre los coagulantes minerales la ventaja de ser menos sensibles a las condiciones de pH, no introducir electrolitos en las aguas, no modificar el pH, ser eficaces solas, sin necesitar aditivos (sílice activada u otro floculante orgánico) y por último proporcionar cantidades de lodos menores que los productos minerales, esencialmente porque se utilizan en dosis más débiles, proporcionando por consiguiente una reducción del volumen del equipo necesario. Además, los lodos obtenidos con las resinas de

condensación según el invento son más fácilmente deshidratables que los obtenidos con los productos minerales y por el hecho de que el floculante por sí mismo es orgánico son más fácilmente incinerables. Las resinas de condensación cuaternizadas según el invento, son además más estables al almacenamiento que las resinas de melamina/formaldehido catiónicas en forma de sales; también son naturalmente menos sensibles a las condiciones del pH y no necesitan generalmente por tanto ajuste previo del pH de las aguas que han de tratarse.

Además, las resinas de condensación cuaternizadas según el invento poseen como las otras resinas aminoplastos catiónicas propiedades floculantes y decolorantes sobre las aguas más cargadas de materias en suspensión, en emulsión o en solución.

Las resinas de condensación cuaternizadas utilizables según el invento se preparan condensando, en medio acuoso, a pH comprendido entre 5 y 8, a temperatura inferior a 100°C la melamina, o la melamina y la urea con glicoxal o preferiblemente una mezcla de glicoxal y formaldehido y luego cuaternizando a la misma temperatura, preferiblemente con sulfato de dimetilo según el procedimiento descrito en la patente francesa nº 1.602.233. Las proporciones moleculares más ventajosas son para un mol de melamina, 2 a 4 moles de glicoxal y 0,5 a 3 moles de formaldehido, preferiblemente 3 moles de glicoxal y 1 a 3 moles de formaldehido. La cuaternización se efectúa con 0,2 a 0,5 moles de sulfato de dimetilo por mol de melamina. Se pueden añadir sin inconveniente hasta 0,2 moles de urea por mol de melamina; se disminuye así la viscosidad y se mejora la estabilidad

al almacenamiento de las resinas. Estas se obtienen en soluciones acuosas a concentraciones que pueden alcanzar 20% de materias activas y son particularmente estables en esta forma.

5 Según el invento, las resinas de condensación -
cuaternizadas anteriores se utilizan en dosis expresadas en resina 100% comprendidas entre 2 ppm y 500 ppm, preferiblemente 4 a 20 ppm para las aguas brutas y 30 a 300 ppm para las aguas residuales. Es igualmente posible utilizar-
10 las conjuntamente con otros coagulantes, como los coagulan-
tes minerales o los coagulantes orgánicos, aniónicos o catiónicos; por ejemplo los copolímeros acrílicos a base de acrilamida solubles en agua.

Así como ya se ha señalado, las resinas de con-
15 densación de melamina /glicoxal/formaldehido o melamina/urea/
/glicoxal/formaldehido cuaternizadas pueden utilizarse en una gran gama de pH, prácticamente a valores de pH que -
pueden variar de 4,5 a 8, por consiguiente, en la mayor parte de los casos, sin necesitar un ajuste previo de pH
20 de las aguas que van a tratarse.

Como para todos los coagulantes, importa efectuar lo más rápidamente posible la mezcla de las aguas a flocular con el coagulante; se aconseja utilizar con este fin por ejemplo un hidro-inyector. Los copos que se forman en-
25 tonces alcanzan generalmente un tamaño óptimo al cabo de media hora.

Así como se ha indicado ya, las resinas de condensación de melamina/glicoxal/formaldehido o melamina/urea/
30 /glicoxal/formaldehido cuaternizadas son utilizables no sólo particularmente para el tratamiento de aguas brutas

(aguas de superficie o aguas del manto) y aguas residuales (efluentes industriales) poco cargadas de materias en suspensión (arcillas, bentonitas, etc.) o en emulsión (aceites, hidrocarburos, etc.) o coloreadas (colorantes textiles, etc.), sino que pueden emplearse igualmente con éxito para las suspensiones y emulsiones a concentraciones relativamente elevadas.

Los ejemplos siguientes muy diversos se dan como ilustración, pero no constituirán una limitación del invento.

Ejemplo 1 - Preparación de resinas según el invento:

Resina A : Se mezcla en el siguiente orden y con agitación 25,2 g (0,2 moles) de melamina, 86 g (0,6 moles) de glioxal acuoso al 40% y 27,2 g (0,4 mol) de formaldehído en solución acuosa al 44%. Se lleva al baño maría a 60°C durante 2 horas y luego se añade progresivamente a la misma temperatura 12,6 g (0,1 mol) de sulfato de dimetilo. Se mantiene el calentamiento y la agitación durante 4 horas y media después de la colada. Se lleva la concentración final al 18% diluyendo con agua. La estabilidad al almacenamiento de la resina es superior a 6 meses.

Resina B : Se lleva a 70°C la mezcla de 53,5 g (0,84 moles) de formaldehído acuoso al 47%, 180 g (1,24 moles) de glioxal acuoso al 40%, 5 g (0,084 moles) de urea y 52 g (0,413 moles) de melamina y se mantiene a esta temperatura hasta que precipita 1 ml de resina separada en 100 ml de agua destilada. Se añaden entonces progresivamente 26 g (0,206 moles) de sulfato de dimetilo y se mantiene durante 1 hora a aproximadamente 75°C. Se vierten entonces

rápida-mente 685 g de agua y se enfría a 30°C; se obtiene una solución de resina al 18%.

5 Resina C : Se trabaja en las mismas condiciones que para la resina B pero prolongando el calentamiento durante 2 horas a 70-75°C después de la colada de sulfato de dimetilo. La viscosidad final de la solución de resina al 18% es de 17 centipoises, a 20°C.

10 Resina D : Se trabaja en las mismas condiciones que para la resina B pero prolongando el calentamiento durante 5 horas a 70-75°C después de la colada del sulfato de dimetilo. La viscosidad de la solución de resina al 18% es de 32 centipoises, a 20°C.

15 Resina E : Se trabaja en las mismas condiciones que para la resina B pero manteniendo el calentamiento durante 5 horas a 85-90°C después de la colada del sulfato de dimetilo. La viscosidad de la solución de resina al 18% es de 72 centipoises, a 20°C.

20 Resina F : Se trabaja en las mismas condiciones que para la resina C pero utilizando 160,5 g (2,52 moles) de formaldehído acuoso al 47%.

Ejemplo 2:

25 Floculación de suspensiones de arcillas muy finas en 40 mg/litro de agua. Para obtener una buena clarificación, es preciso utilizar las dosis siguientes de floculantes:

- o 40 ppm de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
- o 20 ppm de policloruro de aluminio
- o 5 ppm de resina B (expresada en seco).

30 Se observa además que con los productos minera-

les, la decantación es mucho más lenta que con la resina B.

Ejemplo 3 : Tratamiento de agua de superficie con el fin de obtener un agua que presente una turbidez inferior a dos unidades JACKSON (U.J.)

Unidades Jackson

Para determinar la turbidez de las aguas en unidades Jackson, se compara por nefelometría esta turbidez con una serie patrón de soluciones opalescentes obtenidas diluyendo con agua una suspensión testigo que tiene, por definición, una turbidez de 400 U.J. para preparar esta suspensión testigo, se mezclan 5 ml de una solución de 1 g de sulfato de hidrazina en 100 ml de agua con 5 ml de una solución de 1 g de hexametilentetraamina en 100 ml de agua y luego se diluye esta mezcla hasta 100 ml con agua.

El agua de la superficie que ha de tratarse presentaba una turbidez de 15 U.J. Para reducir la turbidez a 2 U.J., es preciso utilizar 60 ppm de sulfato de alúmina solo o 40 ppm de sulfato de alúmina y 0,2 ppm de un floculante aniónico constituido por un copolímero aniónico de acrilamida/acrilato de sosa en la relación molecular 80/20.

Se obtiene el mismo resultado con 5 ppm de la resina B (expresada en seco) y además con esta resina el volumen de los lodos es 5 veces menor que con el sulfato de aluminio, de donde se consigue una ganancia importante en el volumen del equipo.

El agua así tratada puede utilizarse bien en la industria, bien para la obtención de agua potable después de otros tratamientos ulteriores tales como paso sobre carbón activo y cloración.

Ejemplo 4: Ensayo comparativo de las resinas A a F

Clarificación de un agua del Sena - Se añaden a diversas muestras de este agua respectivamente las resinas A a F en las dosis de 5 ppm. Se agita durante 3 minutos a velocidad rápida, 17 minutos a velocidad lenta y luego se deja decantar durante 10 minutos. A continuación se mide la turbidez de la capa superior.

Muestra testigo sin resina	20 U.J.
Resina A	4,5 U.J.
Resina B	3,5
Resina C	3,6
Resina D	3,2
Resina E	5,1
Resina F	4,5

Por consiguiente existen relativamente pocas diferencias entre la eficacia de las diferentes resinas examinadas.

Ejemplo 5 - Ensayo comparativo de las resinas A a F

Turbideces obtenidas para suspensiones acuosas en 0,5 g/l de bentonita después de tratamiento por las diversas resinas a razón de 5 ppm de resina.

Se prepara una suspensión de bentonita añadiendo esta última al agua y dejándola hinchar algunas horas sin agitación. A continuación se toman muestras de suspensión a las que se añaden las diferentes resinas. Después de agitación rápida durante dos minutos, y luego lenta durante 15 minutos, se deja decantar durante 10 minutos y luego se toma una parte de la capa superior midiendo en ella la turbidez.

	Muestra testigo sin resina	26 U.J.
	Con resina A	2,4 U.J.
	Con resina B	3,4
	Con resina C	2,5
5	Con resina D	2,5
	Con resina E	3,5
	Con resina F	2,9

10 Como en el ensayo anterior, se observa la eficacia de las diferentes resinas y las pequeñas diferencias entre ellas.

Ejemplo 6 - Desengrasado de aguas residuales de refinería

15 El contenido en aceite del efluente se determina según la norma AFNOR T 90-203 de Agosto de 1973, es decir por extracción con tetracloruro de carbono, separación de los hidrocarburos de otras materias orgánicas por cromatografía sobre columna de sílice sintética modificada con 15,5% de magnesia, y luego determinación espectrofotométrica en la región de 3420 nm.

20 Los efluentes contenían 250 ppm de aceite; han sido tratados en caliente (60-70°C) con 5 ppm de resina.

Las aguas contenían después del tratamiento:

- con la resina A 4 ppm de aceite
- con la resina B 4 ppm de aceite.

25 El desengrasado es por consiguiente excelente - cualquiera que sea la resina utilizada y puede efectuarse a temperatura relativamente elevada.

Ejemplo 7 - Decoloración de las aguas residuales en la industria textil.

5 Aguas de pH 7, coloreadas en azul por materias colorantes de diversas naturalezas se han decolorado totalmente por tratamiento con 200 ppm de resina B, mientras - que con tratamiento con 400 ppm de sulfato de aluminio las aguas quedaban incluso ligeramente coloreadas.

10 Ejemplo 8 - Tratamiento de las aguas residuales de refinera que contienen 200 ppm de hidrocarburos: El

15 contenido en hidrocarburo desciende por debajo de 25 ppm por tratamiento con 2 ppm de resina B + 0,5 ppm de un copolímero aniónico de acrilamida/acrilato de sosa en la relación molar 80/20 o 0,5 ppm de un copolímero catiónico de acrilamida/metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado en la relación molar 80/20.

Ejemplo 9 - Tratamiento de aguas residuales de una cribadora: (separación de la arena y de la grava). -

20 Estas aguas contenían aproximadamente 2 g/l de materias sólidas en suspensión, esencialmente arcillas muy finas: se ha obtenido una buena clarificación utilizando 7 ppm de sulfato de aluminio + 1 ppm de un polímero catiónico al 100% de metacrilato de dimetilaminoetanol en forma de clor-
25 hidrato, o 7 ppm de resina B sola, a condición de agitar durante al menos 15 minutos a velocidad lenta.

Ejemplo 10 - Comparación de las resinas A a F

Clarificación de una suspensión de arcilla a 8 g/l.

30 Las diversas muestras de la suspensión que conte-

nía la resina se agita durante 1 minuto a velocidad rápida y luego 4 minutos a velocidad lenta y se dejan decantar 30 minutos. Se determina la cantidad de resina necesaria para obtener una turbidez de la capa superior de 2 a 3 U.J.

5 Muestra testigo sin resina 340 U.J.

Para obtener una turbidez de 2 a 3 U.J., es preciso utilizar:

	- resina A	12 ppm
	- resina B	10 ppm
10	- resina C	10 ppm
	- resina D	5 ppm
	- resina E	10 ppm
	- resina F	12 ppm

15 Se llega por consiguiente a clarificar incluso suspensiones muy cargadas con dosis relativamente pequeñas de resinas según el invento.

20

25

30

160579

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 de tratamiento de aguas brutas
o aguas residuales por medio de una resina aminoplasto
catiónica, caracterizado porque se utiliza como resina
aminoplasto catiónica una resina aminoplasto cuaternizada
en la que el aldehído es glioxal o una mezcla de glioxal y
formaldehído y el compuesto nitrogenado es melamina o melamina
con un poco de urea.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque la resina aminoplasto catiónica
utilizada se cuaterniza con sulfato de dimetilo.

20 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª ó
2ª, caracterizado porque se utiliza como resina aminoplasto
catiónica una resina preparada condensando, en medio
acuoso, a pH comprendido entre 5 y 8, a temperatura inferior
a 100°C, la melamina o la melamina y urea con glioxal
o preferiblemente una mezcla de glioxal y formaldehído, y
luego cuaternizando a la misma temperatura preferiblemente
25 con sulfato de dimetilo.

30 4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque las proporciones
moleculares son, para un mol de melamina, 2 a 4 moles
de glioxal y 0,5 a 3 moles de formaldehído, preferiblemente
3 moles de glioxal y 1 a 3 moles de formaldehído.

5ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la cuaternización se efectúa con 0,2 a 0,5 moles de sulfato de dimetilo por mol de melamina.

5 6ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la resina contiene de 0 a 0,2 moles de urea por mol de melamina.

10 7ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque la resina aminoplasto catiónica se utiliza en dosis comprendidas entre 2 ppm y 500 ppm.

15 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque la resina aminoplasto catiónica se utiliza para aguas residuales en dosis comprendidas entre 30 y 300 ppm.

20 9ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque la resina aminoplasto catiónica se utiliza conjuntamente con un coagulante mineral, un coagulante orgánico aniónico o un coagulante orgánico catiónico.

10ª.- "PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE AGUAS BRUTAS O AGUAS RESIDUALES".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 22, MAY 1979

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder,

30

CR. 160579