



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 286 069**

51 Int. Cl.:
B01D 17/02 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01129470 .9**
86 Fecha de presentación : **11.12.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1216735**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **26.06.2002**

54 Título: **Eliminación de aceite en aguas residuales.**

30 Prioridad: **20.12.2000 DE 100 63 426**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2007

73 Titular/es: **ECOLAB Inc.**
370 Wabasha Street N
St. Paul, Minnesota 55102-1390, US

72 Inventor/es: **Kresse, Franz y**
Merz, Thomas

74 Agente: **Ibáñez González, José Francisco**

ES 2 286 069 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Eliminación de aceite en aguas residuales.

5 Las aguas residuales de instalaciones industriales contienen frecuentemente grandes cantidades de aceites minerales y por tanto no pueden liberarse directamente a estaciones depuradoras, ya que sus operadores prescriben generalmente valores máximos de hidrocarburos muy bajos, del orden entre 20 mg/l y 100 mg/l para sustancias lipófilas poco volátiles. Por tanto, el cumplimiento de estos valores límite requiere un tratamiento previo de las aguas residuales, por ejemplo con ayuda de separadores de aceite. Los aceites minerales en forma emulsionada, que se producen, por ejemplo, como taladrinas o fluidos de corte, como productos auxiliares textiles o también como lejías residuales de lavanderías u otras empresas de limpieza, provocan dificultades especiales. En general, en la actualidad no es posible una eliminación del aceite sólo con medios mecánicos; más bien las emulsiones deben romperse primero mediante la adición de los denominados desmulsionantes. Además de la alta exigencia de trabajo, esto significa una impureza adicional a causa del desmulsionante que, por su parte, puede perjudicar la capacidad de reutilización del agua, así como la del aceite recuperado. Las aguas residuales originan dificultades especiales, en las que el aceite se emulsiona principalmente mediante emulgentes no iónicos, ya que para esta forma no se conoce prácticamente ningún desmulsionante adecuado.

20 El documento DE-A-2703210 describe un dispositivo para eliminar hidrocarburos líquidos, especialmente aceite o gasolina, que flotan sobre la superficie de un líquido, preferiblemente agua, mediante al menos una cinta continua que gira alrededor de rodillos, cuya zona absorbente y adsorbente está compuesta al menos esencialmente por fibras y/o hilos con propiedades oleófilas e hidrófobas, y en el que preferiblemente las fibras y/o hilos de la cinta están esencialmente al menos en orientación aleatoria y con especial preferencia representan un material no tejido.

25 En el caso de las fibras y los hilos para tales cintas, se trata preferiblemente de fibras e hilos de plástico, especialmente polipropileno. Pero también se consideran otras materias para las fibras y los hilos.

30 Como se describe en la página 9 del documento DE-A-2703210, el dispositivo sirve preferiblemente para la separación de hidrocarburos especialmente fluidos, como aceite, gasolina o similares, que flotan sobre la superficie de un líquido, preferiblemente sobre el agua de cursos de agua o similares, pero llegado el caso también sobre otro líquido, como líquido refrigerante de máquinas de herramientas o similares. Los líquidos de este tipo también contienen generalmente aceite en forma emulsionada.

35 Debido a estos antecedentes, en su caso el experto podría decidirse a abordar la separación de aceite de aguas residuales o similares, aún cuando el aceite esté en forma emulsionada muy estable. No obstante, en el experimento que pone en práctica el documento DE-A-2703210 para este fin, resulta que el grado de separación del aceite emulsionado, especialmente en baños de lavado impurificados, no es suficiente para ofrecer el procedimiento a un amplio número de usuarios. Se comprobó que el aceite existente emulsionado no pudo eliminarse de las aguas residuales en volumen suficiente en un periodo de tiempo económicamente razonable. Dado que este problema tampoco pudo resolverse de forma satisfactoria para el usuario en los siguientes años y al igual que antes existía la necesidad de un procedimiento que funcionase, se trabajó más sobre el problema. Sin embargo, hasta la fecha no ha podido alcanzarse una solución satisfactoria para dicho problema. El interés de la firma solicitante se centra especialmente en el campo de procedimientos de limpieza, y muy especialmente del tratamiento de licores de lavado en los que existe aceite emulsionado a causa del lavado de objetos contaminados con aceite.

45 El documento US-A-4202766 describe un procedimiento para separar aceite de aguas residuales, en el que a una emulsión de tensioactivo/aceite se añade hidróxido de calcio u óxido de calcio sólido, y después de la adsorción del aceite se añade al adsorbente sólido HCl para ajustar el valor de pH y disolver el adsorbente.

50 Por lo tanto, el objetivo de la presente solicitud era desarrollar un procedimiento para la limpieza de objetos contaminados con aceite que hiciera posible separar una gran parte del aceite emulsionado en el baño de lavado, mediante sencillas medidas económicamente razonables.

55 El objeto de la presente invención es un procedimiento para limpiar artículos contaminados con aceite en máquinas lavadoras industriales, en el cual al menos una parte del licor de lavado que contiene aceite emulsionado con tensioactivos aniónicos es recogida en un tanque colector separado, y en el que el licor de lavado recogido se añade con un compuesto hidrosoluble seleccionado entre sales de calcio y compuestos de amonio cuaternario, y el licor de lavado así tratado entra en contacto seguidamente con un material plástico hidrófobo de gran área superficial para la absorción del aceite, y el licor queda en gran medida desprovisto de aceite.

60 Para una realización lo más efectiva posible del procedimiento es apropiado que se disponga de una gran área superficial para la adsorción del aceite. Son muy adecuadas las formas en las que el plástico presenta una superficie específica de por lo menos 0,01 m²/g, preferiblemente por lo menos 0,05 m²/g. El plástico se utiliza preferiblemente en forma de tejido o género de punto o como tejido sin tejer. Menos adecuadas son las formas de plástico con poros finos, ya que el aceite puede incrustarse ahí tan firmemente que se una casi irreversiblemente y por tanto dificulte o haga imposible la reutilización del plástico.

ES 2 286 069 T3

Para el procedimiento según la invención no es necesario utilizar el plástico en forma aislada. Más bien es absolutamente posible que el plástico se aplique superficialmente sobre un soporte, por ejemplo celulosa, o se use en mezcla con otras sustancias sólidas, por ejemplo en forma de un tejido mixto o en forma de una mezcla de polvos con otros adsorbentes.

5

El contenido en plástico de las combinaciones de este tipo es en general superior al 30% en peso, preferiblemente superior al 70% en peso.

10

Los plásticos hidrófobos adecuados para el procedimiento según la invención presentan una alta capacidad de adsorción de aceite mineral. Preferiblemente se usan plásticos que pueden absorber en baños acuosos por lo menos el 100% de su propio peso, especialmente más del 200% de aceite mineral. Ejemplos de plásticos adecuados son el polisiloxano sólido y especialmente las poliolefinas. Por otra parte, entre las poliolefinas se prefieren especialmente polietileno y sobre todo polipropileno. En principio también son adecuados plásticos hidrófobos de las clases poliamidas, poliésteres y poliuretanos, así como polímeros mixtos que se preparan principalmente a partir de monómeros de olefinas.

15

20

En los agentes que contienen tensioactivos añadidos en el marco del procedimiento según la invención están contenidos preferiblemente tensioactivos aniónicos seleccionados entre C_8-C_{18} alquilsulfatos, C_8-C_{18} alquiletersulfatos, C_8-C_{18} alcanosulfonatos, C_8-C_{18} α -olefinsulfonatos, ácidos grasos sulfonados en C_8-C_{18} , C_8-C_{18} alquilbencenosulfonatos, ésteres mono y di(C_1-C_{12} alquil) de ácido sulfosuccínico, C_8-C_{18} alquilpoliglicol éter-carboxilatos, C_8-C_{18} N-aciltauridos, C_8-C_{18} N-sarcosinatos, C_8-C_{18} alquil-isetionatos, así como las mezclas de ellos. En este contexto se prefiere especialmente que el licor de lavado contaminado con aceite que se recoge en un tanque colector separado, contenga del 0,01 al 5% en peso y de manera muy especialmente preferida del 0,1 al 2% en peso de tensioactivos aniónicos, en relación con todo el licor de lavado.

25

Para el procedimiento según la invención también se prefiere que la proporción de tensioactivos aniónicos, en relación con el contenido total de tensioactivos, en el mencionado licor de lavado ascienda a más del 95% en peso, con especial preferencia a más del 99% en peso y de manera muy especialmente preferida al 100% en peso.

30

En una forma de realización también preferida del procedimiento según la invención, la sal de calcio hidrosoluble añadida al licor de lavado recogido en el depósito colector separado, se selecciona entre cloruro cálcico, acetato cálcico y nitrato de calcio, prefiriéndose especialmente que la sal de calcio mencionada se añada en una cantidad que es equivalente en valor a 0,5-2 veces la cantidad de los tensioactivos aniónicos contenidos en el licor de lavado.

35

Además, se prefiere que el licor de lavado recogido en el depósito colector separado sea agitado.

40

Para el caso de adición de compuestos de amonio cuaternario, se prefieren benzalconio y/o cloruros de alquildimetilamonio habituales con 8 a 18 átomos de C en la cadena alquilo.

45

La realización del procedimiento puede llevarse a cabo tanto de forma discontinua como en tandas, o de manera completamente continua. Así, pueden ponerse en contacto, por ejemplo, las aguas residuales que se encuentran en un tanque tras la adición de las cantidades necesarias del compuesto de calcio, con un género de punto en plástico, por ejemplo basado en propileno, y después de un tiempo de contacto suficiente, preferiblemente con agitación, se retiran del plástico cargado con aceite.

50

El procedimiento puede realizarse tanto con aguas residuales frías como calientes, es decir, en un intervalo total de temperatura de 0° a 100°C o más (por ejemplo en aguas residuales que contienen sales). Se prefiere especialmente un intervalo de temperatura de 20 a 80°C. En este contexto son más favorables temperaturas más bajas para la absorción del aceite por el plástico. Dependiendo del grado de desaceitado deseado, los tiempos de contacto pueden elegirse entre amplios límites, por ejemplo de pocos segundos hasta una hora o más. Preferiblemente entre aproximadamente 10 segundos y 30 minutos.

55

Preferiblemente, después de finalizarse el procedimiento, el aceite se retira de nuevo del plástico en la medida de lo posible. La separación del aceite del plástico para la reutilización de éste puede tener lugar de cualquier forma. Así, el aceite puede expulsarse del plástico, por ejemplo con vapor de agua, o desprenderse con disolventes orgánicos adecuados. Mucho más sencilla y rentable es la posibilidad de separar en gran medida el aceite por medios mecánicos, por ejemplo mediante prensado, centrifugado o mediante purga con un fuerte chorro de aire comprimido, de tal manera que el plástico puede utilizarse de nuevo para la purificación de aguas residuales.

60

Dependiendo de las condiciones, en el marco del procedimiento según la invención también puede preferirse que, después de finalizarse el procedimiento, el plástico hidrófobo cargado con aceite se elimine por incineración. Mediante la elección adecuada del plástico, la cantidad de plástico y los tiempos de contacto, el procedimiento puede adaptarse en gran medida a la composición de las aguas residuales, de manera que continuamente se alcance una reducción esencial del contenido de aceite mineral y en muchos casos el agua residual pueda introducirse después del tratamiento directamente en una estación depuradora. En ese caso, el grado relativo de la eliminación de aceite es especialmente alto cuando las aguas residuales que contienen mucho aceite se someten al procedimiento de limpieza. Por tanto, en la introducción conjunta de aguas residuales sin aceite o pobres en aceite con aguas residuales muy cargadas de aceite se recomienda purificar éstas últimas antes de la introducción conjunta para obtener el mejor resultado posible. Mediante

65

ES 2 286 069 T3

este procedimiento se reduce claramente el valor de hidrocarburos y con ello el valor de DQO (demanda química de oxígeno).

5 Otra ventaja consiste en la precipitación del tripolifosfato eventualmente contenido en el detergente/álcali de lavado mediante la adición de sal de calcio y también absorberlo sobre el género de punto. Gracias a esto se posibilita el cumplimiento de los valores límite de P en las aguas residuales.

10 Dependiendo de la situación, la disolución denominada aguas residuales también puede volver a introducirse en el procedimiento de lavado después de la eliminación en gran medida del aceite, o recuperarse de otra forma.

Otro objeto de la presente invención es un sistema respetuoso con el medio ambiente para el lavado de productos contaminados con aceite, que comprende

15 a) uno o varios agentes que contienen tensioactivos que, en relación con el contenido de tensioactivo total, contienen más del 95% en peso, preferiblemente más del 99% en peso y con especial preferencia del 100% en peso de tensioactivos aniónicos, así como

20 b) un agente basado en sales de calcio hidrosolubles, preferiblemente seleccionado entre cloruro cálcico, acetato cálcico y nitrato de calcio, así como

c) un plástico hidrófobo, preferiblemente seleccionado entre poliolefina, polisiloxano y polipropileno con elevada área superficial que presenta una alta capacidad de absorción de aceite y preferiblemente se utiliza en forma de un tejido, género de punto o como tejido sin tejer.

25 Ejemplo

Como textil de prueba se usaron 3 piezas de tejido (poliéster:algodón = 50:50) con un área de 12 x 12 cm. Estas piezas de tejido se impregnaron homogéneamente en total con 3 g de aceite para motores [15W-40]. Después, estas piezas de tejido se situaron en un vaso de cristal de 1 L y se trataron con agitación con 800 ml de disolución de tensioactivo acuoso durante 10 minutos. El experimento se realizó a 60°C. Como tensioactivo se utilizó en la disolución una proporción de aproximadamente 0,7% en peso de alcanosulfonato. En este tratamiento se desprenden 2,2 g aceite de las piezas de tejido.

35 La disolución emulsionada así presente se mezcló con 9 g de cloruro cálcico x 2H₂O, con el resultado de la rotura de la emulsión y flotación de los constituyentes separados. Después de enfriarse la disolución hasta 20°C, en la disolución se situó un género de punto de PP con un área de 19 x 6 cm². En el experimento se comprobó que todo el aceite, es decir, 2,2 g, así como aproximadamente 4,7 g del producto de reacción de alcanosulfonato con el compuesto de Ca, fue absorbido por el género de punto de polipropileno. El género de punto de polipropileno se retiró de la disolución después de la realización del experimento. Después del proceso de absorción la disolución era absolutamente transparente. A continuación, el producto de absorción se prensó entre 2 rodillos. En la nueva reutilización, el género de punto de polipropileno mostró aproximadamente el 70% de la capacidad de absorción de un género de punto de polipropileno sin usar.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para limpiar artículos contaminados con aceite en máquinas lavadoras industriales, en el cual al menos una parte del licor de lavado que contiene aceite emulsionado con tensioactivos aniónicos es recogida en un tanque colector separado, y en el que el licor de lavado recogido se añade con un compuesto hidrosoluble seleccionado entre sales de calcio y compuestos de amonio cuaternario, y el licor de lavado así tratado entra en contacto seguidamente con un material plástico hidrófobo de gran área superficial para la absorción del aceite, y el licor queda en gran medida desprovisto de aceite.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material plástico hidrófobo se utiliza en forma de un tejido, un tejido de punto o un tejido sin tejer.
- 15 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque el material plástico hidrófobo está seleccionado entre polisiloxanos y poliolefinas, en particular polipropileno.
- 20 4. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque los agentes tensioactivos añadidos dentro del marco de este procedimiento incluyen tensioactivos aniónicos seleccionados entre C₈-C₁₈ alquil-sulfatos, C₈-C₁₈ alquiletersulfatos, C₈-C₁₈ alcanosulfonatos, C₈-C₁₈ α-olefinsulfonatos, ácidos grasos sulfonados en C₈-C₁₈, C₈-C₁₈ alquilbencenosulfonatos, ácido sulfosuccínico y di(C₁-C₁₂ alquil) ésteres, C₈-C₁₈ alquilpoliglicol éter-carboxilatos, C₈-C₁₈ N-aciltauridos, C₈-C₁₈ N-sarcosinatos, C₈-C₁₈ alquil-isetionatos, así como las mezclas de ellos.
- 25 5. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el licor de lavado recogido en el tanque colector separado incluye 0,01 a 5% en peso de tensioactivos aniónicos con relación al total del licor de lavado.
- 30 6. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la proporción de tensioactivos aniónicos es superior al 95% en peso con relación al contenido total de tensioactivos en el licor de lavado.
- 35 7. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la sal de calcio hidrosoluble añadida al licor de lavado recogido en el tanque colector separado está seleccionada entre cloruro cálcico, acetato cálcico y nitrato de calcio.
- 40 8. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el licor de lavado recogido en el tanque colector separado se añade con una sal de calcio hidrosoluble en una cantidad equivalente en valor a 0,5-2 veces la cantidad de tensioactivo aniónico incluido.
- 45 9. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el licor de lavado recogido en el tanque colector separado se somete a agitación.
- 50 10. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque la temperatura del licor de lavado recogido en el tanque colector separado se sitúa entre 20 y 80°C.
- 55 11. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque una vez completado el proceso, el material plástico hidrófobo contaminado con aceite es eliminado mediante incineración.
- 60 12. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque una vez completado el proceso, el material plástico hidrófobo contaminado con aceite se prepara para ser reutilizado.
- 65 13. Sistema para limpiar mediante lavado artículos contaminados con aceite, cuyo sistema incluye
- a) uno o más agentes conteniendo tensioactivos, en los cuales la proporción de tensioactivos aniónicos es mayor que el 95% en peso con relación al contenido total de tensioactivos;
 - b) Un agente basado en sales de calcio hidrosolubles, preferiblemente seleccionadas entre cloruro cálcico, acetato cálcico y nitrato cálcico; y
 - c) un material plástico hidrófobo preferiblemente seleccionado entre poliolefina, polisiloxano y polipropileno de gran área superficial, con elevada capacidad para la absorción de aceite, utilizado preferiblemente en forma de un tejido, un tejido de punto o un tejido sin tejer.