



N° 897 412

Classif. Internat.: CO2F/BO1D/A01N

Mis en lecture le: 30 -01- 1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 28 juillet 19 83 à 15 h. 35*

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : NALCO CHEMICAL COMPANY
2901 Butterfield Road, Oak Brook, Illinois 60521 (Etats-Unis
d'Amérique)

repr. par l'Office Kirkpatrick-G.C. Plucker à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Traitement et protection des corps solides
souillés utilisés pour le traitement des eaux

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet
déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 29 juillet 1982,
n° 401.434 et le 17 juin 1983, n° 503.685 au nom de A.W.
Oberhofer dont elle est l'ayant cause.

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans ga-
rantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la
description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de
sa demande de brevet.

Bruxelles, le 30 janvier 19 84

PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur


L. WUYTS

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

NALCO CHEMICAL COMPANY

p o u r

Traitement et protection des corps solides souillés utilisés
pour le traitement des eaux.

Demandes de brevets aux Etats-Unis d'Amérique Nos. 401.434
du 29 juillet 1982 et 503.685 du 17 juin 1983 en faveur de
A.W. OBERHOFER.

Traitement et protection des corps solides souillés
utilisés pour le traitement des eaux

La présente invention se réfère au traitement et à la protection des corps solides souillés utilisés pour le traitement des eaux.

On peut filtrer des particules à partir de l'eau courante à l'aide des adoucisseurs et des filtres déminéraliseurs. Ces particules et les résines elles-mêmes absorbent également des substances organiques d'origine naturelle et synthétique telles que lignines, tannins, humates, huiles, graisses, polymères solubles ou dispersibles à l'eau, etc., qui peuvent constituer des matières nutritives excellentes pour des bactéries ou qui peuvent immédiatement souiller ces résines.

S

Au fur et à mesure que les bactéries se multiplient, les micro-organismes et leurs déchets provenant de ces cultures bactérielles peuvent s'accumuler. Ces facteurs peuvent influencer de façon grave sur l'efficacité et l'activité d'un dispositif échangeur d'ions causant la nécessité de plus en plus fréquente de régénération, le déclin de l'activité de la résine et la dégradation de la qualité de l'eau produite. En plus, des eaux traitées contenant des micro-organismes ou leurs déchets peuvent présenter des problèmes de santé selon l'utilisation de cette eau.

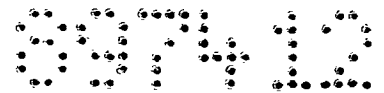
On a maintenant trouvé que l'utilisation combinée d'un surfactif non-ionique et d'un bio-dispersant peut enlever des micro-organismes et leurs déchets ainsi que des souillures organiques, par exemple des souillures huileuses et graisseuses, des résines échangeuses d'ions et d'autres corps solides pour le traitement de l'eau. Des essais ont montré qu'on peut obtenir une amélioration substantielle de la qualité de l'eau et de l'activité des résines échangeuses d'ions dans les installations contenant des résines d'adoucissement d'eau et de déminéralisation lorsqu'on nettoie ces résines avec une quantité efficace d'un surfactif non-

S

S

Les résines échangeuses d'ions pour adoucir

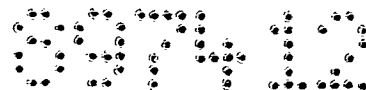
ou déminéraliser l'eau peuvent retenir un nombre de substances insolubles qui se trouvent dans l'eau courante demandant le traitement par ces résines. Ces substances insolubles sont par exemple des sels insolubles de fer, des précipités inorganiques, des boues, des lignines semicolloïdales, des tannins, des humates, des polymères d'origine naturelle et synthétique etc., et encore les



huiles ou graisses. Ces résines échangeuses d'ions et les particules qui s'y sont accumulées peuvent également adsorber des substances organiques solubles. La plupart de ces substances organiques adsorbées sur les résines influenceront finalement sur la capacité de la résine et de la fuite du dispositif échangeur d'ions car la vitesse de diffusion des ions se trouve réduite par la contamination des particules de la résine.

En plus, les substances organiques qui sont ou bien adsorbées sur la résine ou bien filtrées de l'eau, peuvent être des matières nutritives excellentes pour les micro-organismes. Au fur et à mesure de la multiplication de ces micro-organismes, on observe une souillure micro-biologique dans les dispositifs échangeurs d'ions. Les pastilles de résine qui sont déjà entourées de substances organiques se garnissent d'un mucilage bactériel et d'autres produits secondaires de micro-organismes, et l'efficacité de l'installation échangeuse d'ions se dégrade davantage. Normalement, les intervalles de régénération deviennent de plus en plus courts, et la qualité de l'eau traitée se dégrade. On a trouvé que l'élimination de ces contaminants par des agents de régénération inorganiques seuls ou combinés avec des

S



solutions de sels ou de bases reste sans succès.

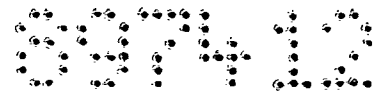
L'accumulation des matières souillantes organiques, des bactéries, des mucilages bactériels et des déchets cause la formation des grandes agglomérations comprenant des grandes parties de la résine dans les installations échangeuses d'ions. Ces agglomérations réduisent à leur tour l'efficacité du dispositif échangeur d'ions par la formation de canaux qui provoquent une fuite rapide d'ions, ce qui se traduit par une perte rapide de la capacité nettoyant de ces dispositifs à résines. On a souvent constaté une réduction de la capacité opérationnelle à 25 à 50 % seulement de la capacité d'origine.

On trouve des micro-organismes dans presque toutes les résines pour le traitement de l'eau, et leur présence n'est pas limitée à une classe spécifique de résines. Il peut s'agir de résines pour l'adoucissement de l'eau et des résines échangeuses de cations et d'anions utilisées dans la déminéralisation de l'eau. On trouve également des bactéries dans les adoucisseurs de l'eau ménagère qui travaillent avec de l'eau chlorée, et sur les résines industrielles et commerciales pour l'adoucissement et la déminéralisation de l'eau qui ont été

S

S

Il y a deux classes de problèmes de contamination. Le premier problème est la souillure en surface des particules où le contaminant est adsorbé sur la surface du matériel échangeur d'ions, et il se forme une couche continue de contamination. Le second problème est la souillure des particules ioniques où les contaminants diffusent dans les particules et sont liées à des sites d'échange interne de la résine. Au vu des problèmes décrits, il est désirable lors de l'opération des dispositifs échangeurs d'ions, d'éliminer les contaminants de la résine. Il est également important que l'opération des dispositifs échangeurs d'ions contaminés est plus chère. Par exemple, un appareil qui se trouve à 25 % de sa capacité opérationnelle d'origine demande quatre fois plus de



régénérations chimiques ce qui augmente les frais chimiques et d'utilisation. Les frais totaux de main d'oeuvre supplémentaire et de réactifs chimiques de régénération, d'élimination des déchets etc. peuvent être extrêmement élevés selon le degré de la contamination organique.

Si les appareils échangeurs d'ions pouvaient être maintenus dans un état propre afin de travailler toujours aux conditions optimum, un grand progrès technique pourrait être accompli.

L'état de la technique est le suivant; sa discussion sert d'information supplémentaire comment on a essayé de résoudre les problèmes exposés ci-dessus. On mentionnera les brevets U.S.A. suivants dont le contenu doit faire partie de la présente description :

Le brevet U.S.A. no. 3 442 798 du 6 mai 1969 décrit la concentration de combustible organique dans des eaux usées sur une surface carbonée absorbante telle que le charbon actif à base de lignine, le noir animal, le coke pulvérisé, le charbon pulvérisé, le charbon actif, le charbon de bois activé etc., et l'oxydation d'une dispersion aqueuse de l'agent adsorbant qui contient des combustibles adsorbés.



Le brevet U.S.A. no. 3 444 078 du

13 mai 1969 décrit l'utilisation de charbon actif en granules dans un filtre de purification d'eau, un drainage inférieur sous forme de lit de gravier et la récupération de charbon actif de l'eau traité pour la consommation humaine.

Le brevet U.S.A. no. 3 373 084 du

12 mars 1968 décrit la récupération de phénole à partir des eaux usées d'une cokerie par l'adsorption du phénole sur le charbon de cokerie.

Le brevet U.S.A. no. 3 578 589 du

11 mai 1971 concerne l'enlèvement de dépôt accumulé de calamine, boue et autre matière souillante à partir de l'eau de refroidissement par l'incorporation dans l'eau circulant dans le système de refroidissement, d'un surfactant non-ionique, et d'un polymère d'acide acrylique ou méthacrylique ou d'un sel de ces acides solubles dans l'eau.

Le brevet U.S.A. no. 3 748 285 du

24 juillet 1973 décrit le traitement de résines échangeuses d'ions avec des détergents sulfonés afin de nettoyer les particules de la résine.

Le brevet U.S.A. no. 4 102 707 du

S

25 juillet 1978 et le brevet U.S.A. no. 4 045 244 du 30 août 1977 décrivent le détachement et la dispersion des produits micro-biologiques sur des matériaux de support en contact avec des systèmes aqueux par addition à la phase aqueuse d'un réactif ayant des caractéristiques de liaison hydrogène et comprenant des polymères d'acrylamide hydrosoluble et des composés époxy.

Le brevet U.S.A. no. 3 996 131 du 7 décembre 1976 concerne la prévention de contamination des membranes à osmose renversée ou à ultrafiltration par enduction des membranes d'un adsorbant contenant ou non du charbon actif.

Le brevet U.S.A. no. 4 260 504 du 7 avril 1981 a trait à la prévention de formation de dépôt sur des parois d'échangeurs de chaleur dans lesquels circulent de l'éthylène glycol aqueux, procédé dans lequel on mélange à l'éthylène glycol aqueux environ 0,3 à 5 % en poids d'un surfactif étant le produit d'addition d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de 1,2-propylène ou d'un alcool monohydrique, de l'eau, d'un diolé ou d'un triolé, 60 à 90 % des oxydes fixés étant des groupements oxyéthylène.

L'invention comprend un nouveau procédé pour

S

améliorer, remettre et maintenir l'efficacité de corps solides utilisés pour le traitement des eaux qui sont souillées ou risquent d'être souillées par des substances organiques, des micro-organismes et de leurs déchets. Ce nouveau procédé comprend le traitement cyclique de ces solides pour le traitement de l'eau par une quantité efficace d'un surfactif non-ionique et d'un bio-dispersant.

Le procédé de cette invention peut être amélioré par l'utilisation d'un biocide en combinaison avec le surfactif non-ionique et le bio-dispersant. Le biocide qui sera utilisé conjointement avec le surfactif et le bio-dispersant peut être choisi parmi les biocides de sels d'ammonium gras quaternaire, les biocides à substituant bromo nitrilo, les isothiazolines et les biocides oxydants inorganiques.

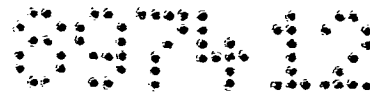
Les meilleurs exemples des sels d'ammonium gras quaternaires biocides sont les composés chlorures d'alkyle, diméthyle, benzyle, ammonium. Le dibromo nitrilo proprionamide est un bon exemple de biocides à substituant bromo nitrilo. Les biocides isothiazolines sont des biocides préparés à l'échelle commerciale par la société Rohm & Haas Co. et sont commercialisés sous



le nom KATHON 886, décrits dans la notice de produits Rohm & Haas DIC-76-3, du mois de mai 1977 dont le contenu doit faire partie de la présente description. Des bons exemples de biocides oxydants sont du chlore, du brome, des sels hypochlorites ou les acides correspondants, et les sels de l'acide hypobromeux et l'acide libre. L'utilisation de ces biocides oxydants présentent en plus l'avantage possible qu'on puisse utiliser le pouvoir oxydant de produits chimiques tels que le chlore ou l'hypochlorite de sodium pour diminuer par un mécanisme d'oxydation le poids moléculaire des composés hydrophobes, tels que les produits de dégradation biologique et les déchets biologiques de façon à rendre ces produits plus hydrophiles ou dispersibles dans l'eau.

Le procédé de l'invention peut être appliqué à de différents corps solides pour le traitement de l'eau tels que les résines échangeuses d'ions, les lits d'absorption en charbon, les filtres à lit de gravier et de sable, les membranes échangeuses d'ions, les membranes d'osmose renversée etc. Chacun des corps solides énumérés ci-dessus est utilisé pour le traitement de l'eau et susceptible de devenir souillé avec des substances organiques, des composés de fer solubles ou insolubles,

S



des micro-organismes et leurs produits de déchets et les substances organiques naturelles dérivées des eaux usées, utilisées dans les procédés de traitement des eaux au moyen des corps solides selon cette invention.

Les corps solides préférés pour le traitement de l'eau qui ont le plus besoin concernant l'amélioration, la restauration et le maintien de leur efficacité sont les résines échangeuses d'ions utilisées pour éliminer les différents ions à partir des eaux d'alimentation contaminées avant l'utilisation de ces eaux dans les générateurs de vapeur et d'autres installations. Ces résines échangeuses d'ions peuvent être choisies parmi les résines cationiques géliformes, les résines anioniques géliformes, les résines cationiques macro-poreuses et les résines anioniques macro-poreuses. Ces procédés peuvent être utilisés pour améliorer, remettre en état et maintenir l'efficacité de ces résines échangeuses d'ions par l'un ou l'autre de deux procédés ou leur combinaison.

En plus, mon invention concerne un procédé amélioré pour le lavage à contre-courant de résines échangeuses d'ions qui consiste à conduire ces opérations de lavage à contre-courant en présence d'un

agent de réanimation qui est présent dans le cycle de lavage pendant les premiers 50 % de l'opération de lavage à contre-courant. Mon invention comprend le traitement de lavage à contre-courant dans la zone de l'opération de la résine et, si désiré, en dehors de cette zone, à savoir que le traitement de lavage à contre-courant peut être complété pendant les opérations normales de la résine ou peut être complété au cours d'opérations séparées quand les résines ne sont pas destinées à être placées immédiatement dans un mode d'opération.

Paramètres du procédé

Le procédé qui améliore, remet et maintient l'efficacité des résines échangeuses d'ions et d'autres corps solides pour le traitement de l'eau peut être au départ un procédé par lequel une quantité efficace d'une combinaison d'un surfactif non-ionique avec un bio-dispersant est ajouté à la résine qui a été souillée par des substances organiques, des micro-organismes et leurs déchets au cours d'un procédé discontinu de nettoyage. Ce procédé discontinu comprend l'addition d'environ 50 à environ 2500 ppm (par rapport à deux volumes du lit) de la formulation active à ce lit de

S

résine, de préférence à une température élevée et pendant une durée d'au moins 24 heures. Ces concentrations sont basées sur un volume double du lit de résine ou du lit de résine échangeuse d'ions à traiter.

Une gamme préférée comprend 200 à environ 1000 ppm des ingrédients actifs, et le traitement préféré a lieu à des températures comprises entre 100° et 180°F (37 à 83°C) pendant des durées d'environ 20 à 24 heures, accompagné par l'application d'un jet d'eau ou par une circulation rapide d'eau, aux fins de mélange et de contact.

Si l'on utilise ce système discontinu pour le traitement des corps solides en vue d'enlever des contaminants souillants, on peut ajouter à ce système un biocide à base d'amine grasse quaternaire telle qu'un sel d'alkyle diméthyle benzyle ammonium. Ce biocide d'amine quaternaire est utilisé conjointement au surfactif et bio-dispersant et peut être présent à une quantité comprise entre 1 et 50 % en poids de la formulation combinée de surfactif et de bio-dispersant. Le biocide est de préférence utilisé avec une quantité comprise entre 10 et 30 % en poids par rapport au poids du mélange totale des trois ingrédients, à savoir le



biocide, le surfactif et le bio-dispersant. Le biocide KATHON 886 décrit ci-dessus peut aussi être utilisé comme biocide efficace conjointement à la formulation comprenant le surfactif et le bio-dispersant.

Comme on a déjà expliqué ci-dessus, l'addition d'un biocide à pouvoir oxydant au mélange de traitement est souvent appropriée pour réduire le poids moléculaire des contaminants hydrophobes et des produits de déchets des micro-organismes. Le pouvoir oxydant de ces biocides peut avoir comme effet de rendre hydrophile les contaminants hydrophobes et de contribuer à leur solution ou suspension. On peut donc obtenir comme résultat le fait que ces substances peuvent être plus facilement enlevées par un cycle de lavage et de rinçage.

Avant qu'on remet les résines nettoyées en service, on lave soigneusement le lit de résine avec de l'eau pour éliminer les dernières traces de l'agent de réanimation formé par la combinaison de surfactif, de bio-dispersant et, éventuellement, le biocide. Cette opération est normalement complétée au cours de la dernière partie du cycle de lavage à contre-courant et au cours des séquences de régénération.

Le deuxième procédé qui constitue le procédé

S

préféré est un traitement cyclique en continu avec l'utilisation des produits chimiques décrits ci-dessus et ci-après, de la manière suivante. Chaque résine échangeuse d'ions passe par un cycle typique. Au commencement, la résine neuve et fraîche est chargée dans le lit de résine, mouillée et régénérée au moyen des produits chimiques de régénération. Ces produits chimiques sont éliminés du lit par rinçage avec des eaux de lavage, et le lit d'échange d'ions est alors mis en opération pour enlever les ions indésirés des eaux d'alimentation. Cette opération est nécessaire lorsque ces eaux doivent être utilisées pour la génération de vapeur ou dans d'autres utilisations. Après une certaine durée de service, ces résines échangeuses d'ions perdent leur capacité de pouvoir éliminer des quantités nécessaires de contaminants ioniques. A ce point, les résines sont soumises à un lavage à contre-courant au moyen d'un courant d'eau traversant le lit de résine de bas en haut. Pendant cette opération, le volume du lit subit une extension par environ 50 % en volume afin de décharger de ce lit des substances insolubles et contaminantes qui ont une densité moins élevée que les particules de la résine



elles-mêmes. Ce cycle de lavage à contre-courant est normalement obtenu à une vitesse volumique d'eau d'environ 1 à 5 gallons par minute par pied cubique de résine formant le lit de résine (0,13 jusqu'à 0,67 litres d'eau par minute et par litre de résine).

Après ce cycle de lavage à contre-courant, on laisse les lits de résine se décanter et l'on ajoute les produits chimiques de régénération qu'on laisse drainer à travers le lit de résine, et qu'on rince finalement le lit avant que celui-ci ne soit placé de nouveau en service.

Le procédé préféré de notre invention consiste en l'addition des produits chimiques de nettoyage décrits ci-dessus, ce qui sera décrit plus en détail plus tard, au cycle de lavage à contre-courant avant l'addition des produits chimiques de régénération. Le procédé préféré comprend l'addition de ces produits chimiques de traitement à au moins les premiers 10 % mais ne dépassant pas les premiers 50 %, des volumes utilisés pour le lavage des résines à contre-courant. Nous avons appelé cette opération le mode de maintien préventif de ce procédé. De préférence, ces produits chimiques de traitement et les solutions de nettoyage

S

sont ajoutés pendant les premiers 25 % à 40 % de ce cycle de rinçage à contre-courant. En pratique, on doit doser au cours des premiers 10 à 50 % du temps qu'on a à disposition pour laver la résine à contre-courant à une vitesse volumique de lavage relativement constant, un courant dosé relativement constant des produits chimiques de traitement comprenant le surfactif non-ionique et le bio-dispersant et éventuellement les biocides. Pendant les derniers 50 à 90 % du lavage à contre-courant, cette addition de produits chimiques est arrêtée, et le restant des eaux de lavage à contre-courant est utilisé pour drainer les produits chimiques de traitement et les résidus de contamination du système.

Après l'addition des produits chimiques de traitement et leur drainage du lit, les résines ainsi traitées sont régénérées par des produits chimiques et des techniques classiques de régénération.

Lorsqu'on traite les résines par ce mode de maintien préventif, l'utilisation de produits chimiques peut être diminuée par rapport aux concentrations du procédé en discontinu mentionné ci-dessus. Les produits combinés comprenant les surfactifs non-ioniques et les bio-dispersants, avec ou sans addition de biocides

S

097410

mentionnés ci-dessus, peuvent être ajoutés au cycle de lavage à contre-courant à une concentration allant d'environ 10 ppm jusqu'à environ 200 ppm de composant actif par rapport au volume de l'eau utilisé pour le lavage à contre-courant. Si l'on maintient cette gamme de concentrations dans chaque cycle subséquent de lavage à contre-courant, on obtient les résultats et les avantages de la présente invention. Une addition ultérieure d'environ 5 à environ 200 ppm des biocides mentionnés ci-dessus, de préférence d'environ 10 à environ 100 ppm d'un ou plusieurs de ces biocides, peut souvent améliorer l'efficacité de l'agent de traitement comprenant le surfactif et le bio-dispersant.

Les surfactifs non-ioniques

Les surfactifs non-ioniques utilisés dans cette invention présentent de préférence une valeur HLB comprise entre 6 et 14. L'abréviation HLB veut dire "balance hydrophile/lipophile" et est utilisée comme décrit dans la publication "Detergents and Emulsifiers", McCutcheon's Publications, North American Edition and International Edition, 1974 Annuals, publié par McCutcheon's Division, Allured Publishing Corporation, 45 N. Broad Street, Ridgewood, New Jersey, U.S.A.

5

Ces surfactifs non-ioniques sont de préférence choisis parmi les produits d'addition non-ioniques d'oxides d'éthylène sur les phénols alkylés, les produits d'addition non-ioniques d'oxyde d'éthylène sur les alcools gras, les esters sorbitane non-ioniques et les alkyle aryle ethers de polyéthylène glycol non-ioniques. Le surfactif non-ionique préféré est le produit d'addition d'oxyde d'éthylène sur les phénols alkylés qui présente une valeur HLB comprise entre 6 et 14. Le surfactif non-ionique le plus préféré est un nonyle phénole éthoxylé contenant environ 9 motifs d'oxyde d'éthylène.

Les bio-dispersants

Les bio-dispersants utilisés dans la présente invention sont de préférence choisis parmi les produits de condensation d'éthylène oxyde avec des produits d'addition d'oxyde de propylène sur le propylène glycol et qui présente une valeur HLB comprise entre 4 et 10 et un poids moléculaire compris entre 1000 et 5000, les alcools non-ioniques polyéthoxylés à chaîne droite, les cocodiamines tris-cyanoéthylées, les esters-acides de polyoxyéthylène sorbitane, les N,N-diméthyle stéaramides non-ioniques, les produits de condensation amine-polyglycol non-ioniques et les alcools éthoxylés non-ioniques. Le tableau I représente

S

ces classes de produits chimiques dont on a trouvé les propriétés de bio-dispersant.

TABLEAU I

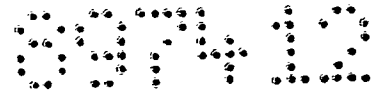
Evaluation de composés pour la bio-dispersion

10 ppm, 1 heure de contact

Données obtenues avec biomètre

<u>Classe chimique de dispersant</u>	<u>% change de biomasse</u>
Condensé non-ionique (polyol) d'oxyde éthylène avec une base hydrophobe (oxyde de propylène condensé avec un propylène glycol)	66,4
Alcool à chaîne droite polyéthoxylé non-ionique	58,5
Tris-cyanoéthyl-coco-diamine	47,3
Ester de polyoxyéthylène sorbitane d'acides gras et résineux mélangé avec un alkyl aryl sulfonate (non-ionique)	45,8
Produits cationiques de condensation d'oxyde d'éthylène avec le Duomeen T (N-alkyle de suif-triméthylène diamine)	35,8
N,N-diméthyle stearamide non-ionique	34,7
Monoamine cationique (coco-mononitrile)	31,3
Polyacrylate à bas poids moléculaire P.M. 1000 à 10 000)	31,1
Condensé non-ionique d'amine et de polyglycol	30,0
Coco-diamine cationique	25,6
Alcool éthoxylé non-ionique	21,2

S



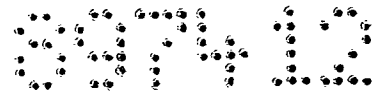
Le change de biomasse en % dans le Tableau I a été mesuré par l'exposition d'une culture préalablement cultivée et attachée à une surface, à de l'eau de recirculation claire à une température d'environ 37°C. L'eau contenait 10 ppm de chacun des bio-dispersants indiqués, et on a fait circuler l'eau à cette température pour 1 heure. A la fin de cette durée, on a examiné la biomasse dans l'eau collectée dans un bassin commun, utilisant un biomètre à luminescence Dupont 760 décrit dans la publication Dupont 760 Luminescence Biometer, publiée en décembre 1970 et décrit dans le brevet U.S.A. no. 3 359 973 qui doit faire partie de la présente description.

La Tableau donne le % de biomasse agglomérée, dispersée par le traitement avec 10 ppm du dispersant indiqué. Bien que d'autres dispersants aient été essayés et dont l'efficacité était inférieure à 20 %, on n'a pas incorporé ces données car tout dispersant ayant une efficacité inférieure à 20 % dans ces essais n'est pas considéré comme étant approprié dans le cadre de la présente invention.

Formules comprenant l'agent de réamination,
le surfactif et le bio-dispersant

Le rapport pondéral surfactif : dispersant

S



dans le mélange de traitement peut varier d'environ 0,1 : 10 à environ 10 : 1, et il est de préférence compris entre environ 1 : 2 à 2 : 1. On a trouvé un rapport pondéral 1 : 1 comme particulièrement efficace.

Lorsqu'on utilise un biocide à base d'amine quaternaire conjointement au surfactif et bio-dispersant, il peut être présent à une quantité comprise entre 1 et 50 % en poids et de préférence entre 10 et 30 % en poids par rapport au mélange total. Ces biocides cationiques ne sont de préférence pas utilisés lorsqu'on veut nettoyer des résines échangeuses cationiques.

Les biocides

Les biocides utiles pour la présente invention sont choisis parmi les sels quaternaires d'alkyle gras biocides, les propionamides non-ioniques à substituant bromo et nitrilo, les isothiazolines et les biocides oxydants. Le sel quaternaire d'alkyle gras biocide est par exemple et de préférence un biocide de sel quaternaire d'ammonium, à savoir un chlorure d'alkyle diméthyle benzyle ammonium. Le biocide non-ionique peut être un dibromo, nitrilo proprionamide bien que cette substance ne soit pas stable aux conditions de pH basique

S

et que son utilisation efficace soit limitée à des conditions neutres ou faiblement acides. Les isothiazolines sont bien représentés par le produit KATHON 886, fabriqué par exemple par Rohm & Haas Co. Ces biocides sont décrits dans la notice technique mentionné ci-dessus qui fait partie de cette description.

Les biocides oxydants sont des substances comme le chlore, le brome, l'acide hypochloreux, l'acide hypobromeux et les sels de métal alcalin de ces acides hypochloreux et hypobromeux. Les sels de métal alcalin sont ceux du sodium, du potassium, de l'ammonium et du rubidium.

Nous avons également décrit les surfactifs non-ioniques et les bio-dispersants de la présente invention, les biocides préférés qui peuvent être utilisés en combinaison avec les surfactifs non-ioniques et les bio-dispersants de cette invention. Maintenant, l'utilisation de ces produits chimiques dans les procédés pour améliorer, rétablir et maintenir l'efficacité des corps solides pour le traitement de l'eau qui sont souillés ou risquent d'être souillés par des substances organiques, des micro-organismes ou de leurs produits de métabolisme, seront maintenant illustrés par les

S

exemples qui suivent.

Etudes expérimentales

1. - Effet de l'invention sur la performance des résines échangeuses cationiques contaminées.

L'effet de la présente invention sur les capacités opérationnelles et les fuites des résines échangeuses de cations, contaminées par de différentes substances organiques, bactéries et des déchets bactériels a été observé dans ses essais. Deux résines ont été prises qui contenaient de grandes quantités d'une masse collante et gélatineuse couvrant les particules et sous la forme de flocons gris-verdâtre, et une résine qui contenait une quantité moins importante de contaminants. Les deux premières résines présentaient une odeur désagréable tandis que la troisième résine avait uniquement une faible mais encore désagréable odeur. Des produits utilisés pour le nettoyage de ces résines étaient un surfactif, à savoir un nonyle phénol éthoxylé (9 moles) et un bio-dispersant, à savoir un condensé de polyoxypropylène et de polyoxyéthylène (point de trouble 32°C); et une amine quaternaire, à savoir le chlorure d'alkyle diméthyle benzyle ammonium. En partie, l'amine quaternaire peut servir également

S

207412

d'agent de solubilisation pour le surfactif.

Afin de déterminer l'efficacité dans l'enlèvement de produits organiques, de bactéries et de leurs déchets à partir des résines par le procédé de l'invention, les quantités des produits chimiques et les durées de réaction choisies ont été plus élevées que nécessaire en effet.

Essai no. 1, résine cationique fortement acide

Cette résine contenait de quantités substantielles de flocons gris-verdâtre gros et moyens, et les particules se trouvaient à peu près uniformément revêtues d'une masse gélatineuse qui est muqueuse au toucher.

Conditions d'essai

Une quantité de résine de 300 ml a été ajoutée lentement dans un tube Lucite de 2,5 cm, et l'on a ajouté un minimum d'eau entre deux additions successives de chaque partie d'échantillon. Cette technique assure que les flocons muqueux se trouvent uniformément mélangés par tout dans la colonne de résine. La hauteur totale du lit ainsi formé a été d'environ 57 cm. On a alors abandonné la résine sans autre pendant quatre

S

jours. Après cette période, la résine a été soulevée par lavage à contre-courant. Une masse solide et cylindrique se trouvait en mouvement ascensionnel comme un piston, et seulement environ 30 à 40 % des particules de la résine se sont séparées de cette masse solide. Après 15 minutes, on a arrêté l'essai de laver la résine à contre-courant. On a obtenu 800 ml d'eau par lavage à contre-courant. Cette eau avait un nombre total de bactéries entre 10^6 et 10^7 par ml, déterminé par les baguettes d'immersion "Orion Easicult".

L'eau à purifier

On a préparé une eau dure pour les essais de déminéralisation ayant une dureté de 30 gpg (grains par gallon) en ajoutant à 50 gallons d'eau distillée, 62,6 g de CaCl_2 anhydre, 70,2 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et 28,35 g de NaHCO_3 . L'eau ainsi obtenue contenait 526 ppm de dureté totale avec un rapport de deux tiers de calcium et un tiers de magnésium plus 150 ppm de NaHCO_3 .

Cette eau d'essai a été passée par le dispositif avec une vitesse de 80 ml par minute ou l'équivalent de 2 gpm par pied cubique de résine jusqu'à l'obtention d'une fuite de dureté d'un grain par gallon.

S

Essai 1-A, seul lavage à contre-courant

La résine a ensuite été régénérée avec l'équivalent de 6 livres de NaCl par pied cubique ou 270 ml d'une solution de sel à 10 % par 300 ml de résine. On a ensuite rincé la résine avec autant d'eau distillée qui correspond à un volume de lit de résine, avec une vitesse équivalente à celle utilisée pendant la régénération. Ensuite, l'eau dure a été passée avec une vitesse de 80 ml par minute.

On a représenté la fuite en dureté et la perte de pression dans la Fig. 1. La perte de pression moyenne à travers le dispositif était de 4,5 PSI ($0,32 \text{ kg/cm}^2$).

Essai 1-B, résine traitée au jet d'air et lavée a contre-courant

L'eau au-dessus de la résine utilisée dans l'essai 1-A a été drainée jusqu'à la surface du lit, et celui-ci a été soumis à un jet d'air pendant environ 3 minutes à l'aide d'air comprimé et à une vitesse qui à peine retenait les 57 cm de résine dans le tube qui avait une longueur de 140 cm environ. La résine a ensuite été lavée a contre-courant avec de l'eau distillée à une vitesse pour obtenir une expansion normale de la

S

résine de 50 % en volume environ, jusqu'à ce que les effluents étaient libres de tous debris.. Ceci a demandé à peu près 35 minutes de lavage. Pendant ce temps, l'effluent contenait des quantités considérables d'un matériel floconneux brun et vert. La grandeur des particules était comprise entre environ 0,5 et 2 mm. La quantité des particules obtenues par ce lavage était environ 50 ml. Les particules avaient un toucher tout à fait collant. Sous le microscope, les particules étaient en grande partie translucentes. L'eau sous essai a ensuite été passée à travers le dispositif comme dans l'essai 1-A.

Les résultats sont représentés à la Fig. 1. La perte de pression moyenne à travers le dispositif a été de 1,5 PSI ($0,11 \text{ kg/cm}^2$).

Essai 1-C, résine traitée avec un surfactif, un bio-dispersant et un biocide

La résine utilisée dans les essais 1-A et 1-B a été lavée à contre-courant pendant 10 minutes, et ensuite, un litre de mélange comprenant 1000 mg de nonyle phénol éthoxylé (9 moles), 1000 mg d'un condensé de polyoxypropylène et de polyoxyéthylène (point de trouble 32°C), et 500 mg de chlorure d'alkyle diméthyle

S

benzyle ammonium (sous forme de solution à 50 % de l'amine quaternaire) dans de l'eau a été passé lentement à travers la résine à une température de 43 à 55°C pendant une heure. La solution a été reheaufée et passée encore pendant une heure. La dernière partie de la solution a été laissée dans la résine pendant 48 heures. Après, la résine a été lavée à contre-courant pendant 45 minutes avec de l'eau distillée, à savoir jusqu'à ce que les effluents de lavage étaient clairs. Les débris enlevés pendant ces opérations avaient une grandeur de particules très petite et étaient assez légers pour demander environ 2 heures pour décanter dans le récipient collecteur. Un examen microscopique de ces particules, de couleur jaune clair, a montré des particules translucentes et gélatineuses ayant des formes et épaisseurs différentes. La résine a été ensuite régénérée et rincée comme décrit dans les essais 1-A, 1-B. La capacité et les propriétés de fuite de la résine traitée ont été déterminées à des conditions identiques à celles utilisées dans les expériences de lavage à contre-courant ou de lavage après traitement au jet d'air. L'instrument de mesure utilisé ne pouvait pas détecter une perte de pression.

S

Les résultats de fuite et de capacité sont illustrés à la fig. 1.

Comme on peut voir en examinant les courbes de la fig. 1, on obtient une amélioration sensible de la capacité et de la fuite de dureté par le traitement avec le surfactif, le bio-dispersant et le biocide. Lorsqu'on soumet la résine au lavage à contre-courant, on l'a trouvée d'être libre et exempte d'agglomération. Les particules se séparent sans autre. Les effluents contenaient une quantité faible, environ 3 ml, de petits flocons jaune clair qui apparaissent très facilement. Quelques flocons (1 ml) restent au-dessus du lit de résine accompagnés de quelques fibres qu'on a reçues avec la résine provenant du client.

Le liquide surnageant de cet échantillon ne contient pas de bactéries selon l'analyse avec des baguettes d'immersion "Orion Easicult".

Essai no. 2, résine pour l'adoucissement de l'eau

Cette résine a été contaminée par des quantités anormalement fortes de grands flocons libres, et les perles de résine étaient couvertes d'une couche à apparence gélatineuse qui était muqueuse au toucher. Cette couche

S



avait une couleur gris-verdâtre.

Conditions de l'essai

On a placé une quantité de 300 ml de cette résine avec les contaminants libres dans un tube d'un diamètre de 2,5 cm environ avec un minimum d'eau entre deux additions successives de résine. On a obtenu par cela un mélange uniforme des flocons avec la résine. Cette dernière a été abandonnée dans le tube pendant 4 jours. Ensuite, il a été essayé de laver la résine à contre-courant. Le lit de résine faisait un mouvement ascensionnel dans le tube d'un seul bloc, et celui-ci ne s'est pas rompu quand on a alternativement ouvert et fermé l'eau.

Essai 2-A, jet d'air et lavage à contre-courant

L'eau a été drainer jusqu'au niveau du lit, et on a traité le lit par un jet d'air pendant environ 5 minutes en déplaçant le mince tube en plastique utilisé pour introduire l'air, plusieurs fois vers le haut et le bas. Après, on a lavé la résine à contre-courant pendant environ 45 minutes jusqu'à ce que les effluents étaient clairs. Les premiers 500 ml d'eau de lavage présentaient un indice de bactéries totale de 10^7 mesuré selon la méthode de baguette d'immersion "Orion Easicult". La quantité totale de matières solides



obtenue par le lavage à contre-courant était d'environ 35 ml. Ces solides avaient un volume d'environ 25 ml après deux semaines. Le volume de la résine se réduisait d'environ 5 ml jusqu'à 325 ml au total. Un examen microscopique des flocons gris-verdâtre obtenus par lavage à contre-courant a montré des particules translucents et gélatineuses ayant des formes et grandeurs inégales. On a régénéré la résine avec 298 ml d'une solution de NaCl à 10 % correspondant à 6 livres de NaCl par pied cube de résine. La résine a ensuite été rincée, et de l'eau à essayer a été passée à travers le lit comme décrit dans l'expérience de l'essai no. 1.

La capacité et les fuites sont illustrées à la fig. 2.

La perte de pression moyenne dans le dispositif a été 0,5 PSI ($0,035 \text{ kg/cm}^2$).

Essai 2-B, traitement de la résine avec un surfactif, un bio-dispersant et un biocide

La résine utilisée dans l'essai 2-A a été traitée avec 500 ml d'une solution contenant 500 mg de nonyle phénole éthoxylée (9 moles d'oxyde d'éthylène), 500 mg d'un condensé de polyoxypropylène et de polyoxyéthylène (point de trouble 32°C) et 250 mg de chlorure

S

d'alkyle diméthyle benzyle ammonium sous forme d'une solution à 50 % de l'amine quaternaire, à une température de 43 à 55°C pendant 3 heures; la solution a été plusieurs fois reheaufée et laissée s'écouler vers le bas à travers la résine. Une quantité de cette solution correspondant au volume d'un lit a été laissée dans le dispositif pendant la nuit. La résine a ensuite été lavée à contre-courant jusqu'à une expansion de 50 % pendant 45 minutes jusqu'à ce que les effluents étaient clairs. On a pu enlever 20 à 25 ml d'une substance brun clair sous la forme de fins flocons. Ces flocons étaient plus petits que 1 mm.

Le liquide surnageant à la résine avait un nombre de bactéries de zéro lors d'un essai au moyen d'une baguette d'immersions "Orion Easicult".

On a ensuite régénéré la résine comme dans l'essai no. 2-A. Le régénérant utilisé a été collectionné et avait une couleur jaune clair jusqu'à beige. On a également noté que les effluents du régénérant moussaient. La résine a ensuite été rincée avec 330 ml d'eau distillée à la vitesse de celle du régénérant, et puis rincée rapidement avec l'eau sous essai. L'eau sous essai a ensuite été passée à travers la résine sous les con-

S

097412

ditions identiques à celles de l'essai 2-A (à 2 gpm/ft³).

Les données de capacité et de fuite sont illustrées à la fig. 2.

Une perte de pression n'a pas pu être mesurée avec le dispositif de mesure utilisé.

On a constaté une formation de mousse par les effluents jusqu'à 10,5 volumes de lit, à savoir 3,5 litres d'eau sous essai avaient passé la résine. A ce point, on n'a pas pu détecter une odeur quelconque. A la fin des essais, on a lavé la résine à contre-courant en levant et descendant la résine. La résine a présenté quelques formations d'agréats mais beaucoup moins qu'au début. Cependant, cet essai a indiqué que, bien qu'un nettoyage sensible a été obtenu, la totalité des contaminants n'a pas pu être enlevée. Cette résine avait été souillée tellement gravement qu'on devrait appliquer un nettoyage plus profond ou plus répété. Un examen microscopique a relevé des différences fondamentales de l'apparence de la résine, à savoir que le nettoyage avait enlevé la plus grande partie des contaminants originalement présents. Cela est également indiqué par l'amélioration de la capacité et de la fuite de dureté de la résine selon la fig. 2.



Essai no. 3, résine d'adoucissement d'eau

Cette résine n'avait été contaminée que légèrement par des flocons libres, de couleur brun clair et par un léger revêtement des perles de la résine.

Conditions expérimentales

On a placé 250 ml de la résine y compris ces quelques contaminants floconneux dans un tube ayant un diamètre de 25,4 mm, obtenant une hauteur de lit de 52 cm environ. On a laissé la résine dans le tube pendant 4 jours. Elle a ensuite été soulevée par un court lavage à contre-courant. On a pu observer quelques petits agglomérés qui ne se sont pas désagregés lorsque la résine est lentement descendue dans l'eau vers le fond du tube.

Essai no. 3-A, jet d'air et lavage à contre-courant

On a laissé l'eau s'écouler jusqu'au niveau du lit, et on a soumis la résine au jet d'air pendant 5 minutes en déplaçant en même temps le mince tube à air vers le haut et le bas à l'intérieur du lit de résine. La résine a ensuite été lavée à contre-courant pendant 35 minutes, à savoir jusqu'à ce que les effluents étaient clairs. La quantité fraîchement collectionnée du résidu

S

était d'environ 7 ml d'une substance volumineuse très fine. Après une semaine, le volume tassé était de 4 à 5 ml. Les premiers 500 ml de l'eau de lavage avait un nombre totale de bactéries entre 10^5 et 10^6 , mesuré dans le teste de la baguette d'immersion "Orion Easicult".

On a régénéré la résine avec 250 ml d'une solution de NaCl à 10 % correspondant à 6 livres de NaCl par ft^3 de résine. La résine a ensuite été rincée et saturée avec de l'eau sous essai à des conditions identiques aux expériences précédents.

La capacité et la fuite sont illustrées à la fig. 3.

La perte de pression à travers le lit a été trop faible pour être mesurée.

Essai 3-B, résines traitées par un surfactif, un bio-dispersant et une amine quaternaire

La résine qui avait été utilisée dans l'essai no. 3-A a été traitée par 500 ml d'une solution contenant 500 mg de nonyle phénol éthoxylé (9 moles), 500 mg d'un condensé de polyoxypropylène et de polyoxyéthylène (point de trouble 32°C) et 250 mg de chlorure d'alkyle diméthyle benzyle ammonium (sous forme d'une solution à 50 % de l'amine quaternaire) à 43 à 55°C pendant



3 heures en rechauffant souvent la solution et la passant de haut en bas à travers la résine. Comme dans l'essai 2-C, on a laissé un volume de lit de la solution dans l'appareil pendant la nuit. La résine a ensuite été lavée à contre-courant jusqu'à ce que l'eau de lavage était claire ce qui prenait environ 45 minutes. La quantité totale d'une substance à couleur beige, sous forme de flocons volumineux, a été de 3 ml environ. Un examen microscopique a rélevé des particules translucentes et gélatineuses ayant une petite grosseur de particules et des différentes formes et épaisseurs. Le liquide surnageant à la résine ne contenait pas de bactéries selon la mesure par la baguette d'immersions "Orion Easicult". On a ensuite régénéré et rincé la résine et essayé sa capacité avec de l'eau sous essai dans des conditions identiques à celles des essais précédents. Le régénérant utilisé avait une couleur jaune clair. Les valeurs pour la capacité et la fuite sont représentées à la fig. 3.

La formation de mousse dans les effluents était terminée après l'écoulement d'environ 2,5 litres d'eau sous essai correspondant à 11 volumes de lit.

La capacité de la résine qui avait été traitée

S

007412

seulement par le jet d'air et le lavage à contre-courant, a été proche de la capacité normale de cet échantillon particulier de résine, à savoir environ 23,0 litres d'eau d'essai ont été adoucis par les 225 ml de résine. Le traitement chimique par le surfactif, le bio-dispersant et l'amine quaternaire n'avait donc donné qu'une faible amélioration de la capacité, environ 1 litre d'eau pouvait être traité en plus. Cependant, on a obtenu une amélioration significative de la qualité de l'eau. En moyenne, on a constaté une réduction d'une fuite de 6 ppm de dureté totale, obtenue avec la résine comme reçue, contre 4 ppm avec la résine après traitement chimique, voir fig. 3. Les résultats obtenus avec cette résine sont particulièrement intéressants si l'on considère que cette résine avait été pratiquement neuve (seulement un âge de 10 mois), et ne présentait qu'une relativement petite quantité de bactéries et de souillures organiques variées sous forme de revêtement de résine et sous forme de substance libre dans le liquide sur-nageant.

Essai no. 4

Dans cet essai, on a traité une installation commerciale de déminéralisation sur laquelle on avait

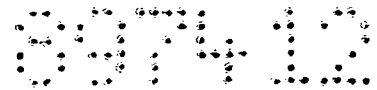
S

constaté une perte rapide de la capacité d'opération, selon la présente invention. La chute de capacité avait nécessité un remplacement fréquent de la résine ce qui avait augmenté considérablement le coût opérationnelle. La résine cationique avait dû être remplacée tous les trois ans; la résine faible tous les 11 mois; et la résine à base forte tous les 18 mois. La diminution de vie de la résine doit être attribuée à une souillure rapide par des substances naturelles et organiques, des bactéries, des algues et des polymères synthétiques. L'effet nuisible des contaminants de surface sur les résines cationiques et à faible base a été particulièrement évident.

Le but du présent essai a été de déterminer si une combinaison d'un bio-dispersant et d'un surfactif non-ionique pouvait enlever une quantité suffisante de produits souillants et rétablir une capacité utile de l'installation. Dans cet essai, on a ajouté du NaOCl comme agent oxydant, comme agent solubilisant et comme biocide inorganique oxydant.

Dans l'essai, on a pompé de l'eau provenant d'un étang qui collectionne de l'eau naturelle de surface, dans une installation de traitement de l'eau dans

S



laquelle on ajoute 1 à 5 ppm d'un coagulant sous forme de polymère synthétique. L'eau est passée ensuite à un dispositif de filtration pour enlever des particules, et elle travers ensuite l'installation de déminéralisation qui est composée de 4 chaînes de déminéralisation, chacune des chaînes contenant $11,3 \text{ m}^3$ de résine cationique, $6,4 \text{ m}^3$ d'une résine faiblement basique et $4,25 \text{ m}^3$ d'une résine fortement basique. Le remplacement de la résine dans deux des quatres chaînes avait été prévu selon les capacités plus faibles. Ces deux chaînes ont maintenant été traitées selon la présente invention de la manière suivante :

Nettoyage des chaînes de déminéralisation

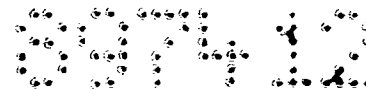
1 et 2

Chaque installation des deux chaînes de déminéralisation a été nettoyée séparément.

1. - Echangeur de cation de la chaîne no. 1 ($11,325 \text{ m}^3$):

Dosage : 1. - 2500 ppm d'un mélange consistant d'un surfactif et d'un bio-dispersant. Le surfactif était un nonylphénoxy polyéthoxy éthanol liquide non-ionique présentant une valeur HLB de 13,3. Le bio-dispersant était un bloc copolymère d'oxyde de propylène

S



Dosage : 1) 2500 ppm du mélange décrit ci-dessus, 2 volumes de lit correspondant à 15,14 litres par échangeur.

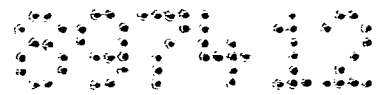
2) 250 ppm de Cl_2 ajoutés sous forme de liqueur de blanchiment correspondant à 5,3 litres d'une solution de NaOCl à 18 % par échangeur.

Là aussi, l'échangeur a été traité par de l'air insufflé chaque heure pendant 4 heures. On a constaté une formation modérée de mousse, et l'on a arrêté l'air quand la mousse arrivait en haut de l'échangeur. Celui-ci a été laissé pendant la nuit et ensuite lavé à contre-courant pendant 1 3/4 heures jusqu'à ce qu'on n'a plus constaté de particules ou de mousse dans l'effluent. L'eau de lavage à contre-courant est devenue beaucoup plus rapidement claire que dans l'installation cationique, à savoir il y a moins de particules qui ont été enlevées.

3. - Echangeur fortement basique de la chaîne no. 1: $4,25 \text{ m}^3$.

Dosage : Même concentration de solution. La quantité totale ajoutée était de 9,46 litres de mélange décrit ci-dessus et 3,6 litres de solution de NaOCl à 18 %.

S



chaque cycle de lavage à contre-courant des échangeurs de cations, faiblement basiques et fortement basiques. Le produit semble être rincé des échangeurs au cours du cycle restant de lavage, à savoir les 20 minutes qui restent plus les cycles normaux de régénération et de rinçage de régénération. L'eau de rinçage final échantillonnée au cours des dernières deux minutes du rinçage a présenté une tension superficielle égale à la tension de l'eau avant l'entrée de l'échangeur. Après plusieurs cycles de lavage à contre-courant sous l'application de ce programme de maintien préventif, le traitement de nettoyage a remis les chaînes à leur condition opérationnelle maximum. La durée d'opération de la chaîne no. 1 entre régénérations a pu être augmentée depuis 1879 m^3 à 4146 m^3 , et pour la chaîne no. 2, une augmentation de $3,371 \text{ m}^3$ à $4,069 \text{ m}^3$ a pu être obtenue. L'analyse de la résine a donné seulement 81 % de la capacité d'origine, à savoir que la totalité de la capacité disponible de cette résine utilisée a pu être restaurée.

Les données rassemblées après cinq mois d'opération ont établi que le traitement de maintien préventif dans la chaîne no. 1 a pu réduire la dé-

S

097412

croissance dans la longueur des opérations d'environ 12 à 15 % seulement tandis que la chaîne no. 2 a montré un décroissement rapide de 45 % dans la longueur des cycles, à savoir des quantités relatives de l'eau qui a pu être traitée.

Cet exemple illustre le fait que le programme de maintien préventif est très efficace. On a d'abord nettoyé la chaîne no. 1 de déminéralisation en utilisant un mélange de surfactif et de bio-dispersant avec un rapport pondéral de 1:1, plus le chlore. La chaîne a ensuite été traitée par cycles et en continu avec le même mélange de surfactif non-ionique et de bio-dispersant pour établir des capacités opérationnelles optimum et des caractéristiques d'une fuite excellente très faible, typique pour les résines de déminéralisation propres. Par contre, la chaîne de déminéralisation no. 2 qui a été nettoyée en effet en discontinu mais qui n'avait pas été traitée par la suite avec un programme de prévention et de maintien cyclique, a présenté un décroissement caractéristique opérationnelle.

Le succès de l'enlèvement des contaminants superficiels est probablement dû en partie à la combinaison de surfactif, de dispersant et de chlore comme

S

biocide oxydant. On suppose également que le chlore peut réagir avec des chaînes polymères d'un contaminant aux endroits de ramification pour casser la chaîne ce qui diminue le poids moléculaire tout en provoquant la formation d'un résidu de polymère plus soluble dans l'eau. L'alcalinité provoquée par l'utilisation de la solution de blanchiment peut être aussi avantageuse en ce que le polymère est transformé dans son sel de sodium qui est davantage soluble dans l'eau.

Exemple 2

2. Amélioration de la performance d'une résine contaminée échangeuse d'anions fortement basique

Les essais suivants ont été effectués pour étudier s'il est faisable d'améliorer la performance de résines échangeuses d'anions souillées, par l'utilisation d'un surfactif et d'un bio-dispersant comme additifs à la solution normalement utilisée pour le nettoyage, à savoir un mélange de sel et de base caustique. A la fin, on a espéré obtenir une preuve suffisante de l'utilité de tels composants pour aider maintenir des résines échangeuses d'anions dans les meilleures conditions opérationnelles, à savoir d'empêcher l'accumulation de substances organiques et non pas d'attendre



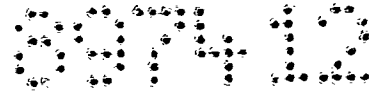


que la résine soit complètement souillée et que le coût opérationnel devient tellement élevé et la qualité de l'eau produite tellement faible que les responsables de l'usine se trouvent devant un problème d'opération très sérieux.

On a pris comme résine un échantillon du client récemment reçu. Le client a constaté avec cette résine une faible qualité de l'eau et un pH élevé. Cet échantillon a contenu une quantité moyenne de particules beiges et floconneuses ayant différentes formes et grandeurs, et la résine elle-même a été revêtue de quantité moyenne d'une substance muqueuse. L'échantillon avait une odeur putride qui n'est pas caractéristique pour les résines neuves échangeuses d'anions. L'eau qui se trouvait avec les particules de la résine avait un nombre de bactéries totale d'environ 10^7 , mesuré par l'essai Orion Easicult, ce qui indique que l'environnement de la résine a été contaminé et pourri par les microbes.

L'échantillon avait seulement 79 % de sa capacité totale originale et 77 % de sa capacité originale de scission de sel. Il contenait 10 % de perles cassées, a été contaminé avec 12 g Fe et 26 g Si

S



par 28,317 litres de résine et a été également souillé par des larges quantités de substances organiques à couleur foncée.

A. Mesure de capacité et de fuite avant le traitement chimique

Deux échantillons de cette résine, de 40 ml chacun, ont été placés dans une burette de 50 ml, et saturés avec de l'eau contenant 585 ppm d'acide hydrochlorique, calculée comme CaCO_3 , jusqu'à une fuite de 50 micromho = μS (micro Siemens). On a ensuite régénéré la résine utilisant 5 livres de NaOH par ft^3 de résine, rincée et saturée avec l'eau à essai contenant 585 ppm d'acide hydrochlorique, calculée comme CaCO_3 .

Un échantillon (colonne A) a donné un effluent ayant une conductivité de 10 à 21 μS . L'autre échantillon (colonne B) fournissait une eau ayant une conductivité d'environ 25 à 30 μS mais, à la fin du cycle, il a été constaté que cet échantillon contenait un peu plus de debris que le premier échantillon.

S

307412

B. Essais de capacité et de fuite après
traitement chimique

La colonne A a été traitée par le traitement normalement recommandé, à savoir 10 litres de NaCl et un livre de NaOH par 28,317 litres de résine, sous forme d'une solution à 10 % à une température de 60°C pendant 3 heures. La quantité effectivement utilisée était de 60 ml de solution par 40 ml de résine.

La colonne B a été traitée par un mélange de 60 ml de la solution mentionnée ci-dessus, diluée à un total de 70 ml avec une solution aqueuse de 50 mg de nonyle phénol éthoxylé (9 moles) 50 mg d'un condensé de polyoxypropylène et de polyoxyéthylène (point de trouble 32°C) et 25 mg de chlorure d'alkyle diméthyle benzyle ammonium, un biocide d'amine quaternaire. La durée de traitement a été de 3 heures, température 60°C.

Les deux colonnes ont été abandonnées sans chauffage pendant la nuit avec assez de chaque solution de traitement pour entourer les perles de résine. Les échantillons de résine ont ensuite été rincés avec de HCl 0,2 N suivi d'eau, régénéré, rincés et saturés comme à l'essai A. Les effluents de traitement

S

887412

accumulés avaient les deux une couleur brun-rouge très foncée. La qualité de l'eau obtenue était cependant très différente. La résine qu'on avait traitée par le surfactif, le bio-dispersant et le biocide, en mélange avec le sel et la base, a produit une eau ayant une conductibilité d'environ 5 à 10 μ S de moins que la colonne traitée par le surfactif etc., et elle a produit une quantité d'eau d'environ 6 μ S pendant environ les deux tiers de l'essai tandis que la résine traitée à l'absence de ces additifs a donné une qualité d'eau d'environ 15 à 20 μ S pendant presque toute la durée de l'essai; pendant environ 5 % de l'essai, la qualité de l'eau était de 8 μ S.

Le premier tiers de l'eau traitée par les deux résines avait une couleur beige-clair, et une couleur plus foncée a été observée avec les résines qui avaient été traitées par les surfactifs etc. Cela semble confirmer la supposition qu'une résine fortement basique sur laquelle les matières organiques se sont accumulées, ne peut probablement plus être complètement nettoyée dû à la faible mobilité des produits organiques à haut poids moléculaire. En d'autres termes, une résine qui a accumulé ces substances pendant une longue durée



ne peut probablement plus être complètement nettoyée pendant la durée relativement courte, qui est disponible pour le nettoyage. Cependant, on a pu confirmer de façon positive, le concept de la présente invention qui est l'utilisation des surfactifs non-ioniques et des biodispersants pour enlever des contaminants organiques des résines anioniques, contaminants qui sont très difficiles à enlever des résines. En plus, ces résultats indiquent en outre que les composants utilisés sont des espèces ayant une excellente utilité pour empêcher l'accumulation des produits organiques sur les résines échangeuses d'anions.

Exemple 3

3. Préparation des produits

On a préparé au total quatre produits. Ces produits sont un bio-dispersant (condensé polyoxypropylène-polyoxyéthylène, préparé comme décrit dans le brevet U.S.A. 2 674 619 qui est incorporé par référence) et un surfactif (nonyl phénol éthoxylé, 9 moles d'oxyde d'éthylène) avec ou sans une amine quaternaire (chlorure d'alkyle diméthyle benzyle ammonium) comme biocide.

Tous ces produits ont été formulés comme solutions aqueuses à 50 %. Les composants individuels

S

ont été mélangés à une température de 60 à 65°C sans aucune difficulté. A des températures inférieures, le mélange est un peu plus difficile, la viscosité des solutions pendant le mélange étant telle qu'on a eu besoin d'un temps considérable pour obtenir une solution uniformément mélangée. L'ordre de mélange préféré était le suivant : eau, surfactif suivi par le dispersant, et finalement l'addition du biocide d'amine quaternaire.

Composants de produit et ordre de mélange

Produit no.	Eau	Surfactif	Dispersant A	Dispersant B*	Amine quaternaire
CX-29	50 %	20 %	20 %	--	10 %
CX-30	50 %	25 %	25 %	--	--
CX-31	50 %	18,2 %	--	18,2 %	13,6 %
CX-32	50 %	25 %	--	25 %	--

* Le dispersant B est de la même classe que le dispersant A, à l'exception qu'il a un point de trouble (32°C) qui est de 8° plus élevé que celui du dispersant A.

Tous les produits préparés sont des solutions incolores, claires et un peu visqueuses. Elles peuvent être diluées facilement avec de l'eau à n'importe quelle concentration et à n'importe quelle température.

Ces produits à numéro CX ont été soumis à des tests de stabilité à 49°C, 24°C, 0°C et --18°C.

S

Après deux semaines, on n'a pas pu constater de changement à l'exception que les produits ont gelés à -18°C . Après dégel, on n'a pas pu constater une altération.

Les surfactifs suivants ont été utilisés avec succès dans le procédé :

Makon 10, un éthanol alkylphénoxy polyoxyéthylène liquide non-ionique.

Surfonic N-85, un éthanol nonylphénoxy polyéthoxy liquide non-ionique.

Exemple 4

L'efficacité de notre programme combiné, à surfactif non-ionique et bio-dispersant, pour maintenir la capacité de résines échangeuses d'ions, a été essayée dans une usine au sud des Etats-Unis. Une installation cationique et deux installations pour déminéraliser étaient contaminées par de l'eau contenant de substances organiques provenant des sources naturelles et également possiblement d'une installation de traitement des eaux usées plus en amont. Les résines échangeuses de cations avaient un revêtement superficiel par des produits organiques indéfinis, des mucilages bactériels contenant des micro-organismes. Les résines échangeuses d'anions



ont été sévèrement contaminées par des substances brun foncé, possiblement des lignines et tannins. On a également détecté des substances d'une nature huileuse ou grasse dans les résines d'échange anioniques provoquant l'agrégation des particules de résine. Toutes les trois installations ont été traitées par une combinaison de mon surfactif non-ionique et bio-dispersant préférés en combinaison avec l'hypochlorite de sodium utilisé comme agent d'oxydation ainsi que biocide. L'eau qui a passé par les installations de déminéralisation avait une température comprise entre 29 et 35°C pendant l'essai. Cette eau contenait des quantités substantielles de produits organiques naturels plus l'effluent d'un traitement des eaux usées plus en amont. Bien qu'aucun essai massif d'analyse ait été fait pour identifier chacun des contaminants organiques, une estimation raisonnable de ces contaminants peut inclure la présence de tannins, lignines, acides gras, organismes micro-biologiques et leurs déchets.

L'installation d'échange de cations avait été chargée avec du Permutit QB et selon l'essai, sa capacité totale d'échange était de 1,55 milliéquivalents par millilitre qui est à peu près 77 % de la capacité

S

007412

de résine échangeuse d'ions originale. L'installation d'échange d'anions no. 1 contient la résine Dowex 11 présentant une capacité de scission de sel égale à 0,44 milliéquivalent par millilitre ou environ 34 % de la capacité d'origine, contenait selon analyse 0,45 milliéquivalent par millilitre de groupes faiblement basiques comparés à aucun groupe faiblement basique sur une résine neuve et fraîche, et présentait une capacité d'échange totale de 0,89 milliéquivalent par millilitre correspondant à environ 68 % de la capacité d'origine.

L'installation no. 2 de résine échangeuse d'anions contenait la résine IRA-402 de Rohm et Haas qui, selon l'analyse, avait une capacité de scission de sel de 0,38 milliéquivalent par millilitre correspondant à environ 29 % de la capacité d'origine. La capacité faiblement basique de cette résine était selon analyse 0,71 milliéquivalent par millilitre comparée à aucune capacité faiblement basique de la résine nouvelle et fraîche. La capacité totale d'échange de cette installation à résine anionique a été de 1,09 milliéquivalents par millilitre ou correspondant à environ 84 % de la capacité originale d'une résine neuve.

S

Un traitement des résines échangeuses cationiques avec le colorant Alcian Blue Dye a indiqué la présence de polysaccharides tels que mucilages bactériels, sucres de bois et bactéries aptes à former des mucilages.

Comme mentionné ci-dessus, les résines anioniques avaient une couleur sombre, ont formé de petits agglomérés et présentaient un revêtement blanc qui ne se dissolvait que sur contact prolongé avec une base chaude. Là aussi, bien qu'on n'ait fait aucune analyse, la dissolution dans de l'alcali caustique chaud pouvait être typique pour des dépôts siliceux qui ont tendance de se former lorsque les silicates solubles passent sur une résine acide, par exemple une résine ayant un pourcentage élevé de groupement faiblement basique.

Chacune de ces trois installations a été initialement traitée de façon discontinue par 2500 ppm d'un produit combiné qui, à son tour, contenait le surfactif non-ionique et le bio-dispersant préférés de cette invention. En plus, on a ajouté 250 ppm de chlore en forme de hypochlorite de sodium par rapport à deux volumes du lit d'eau. Le traitement des installations à résine anionique a été fait par l'addition supplémentaire de 100 ppm d'un biocide amine

S

quaternaire.

On a ouvert les installations, laissé drainer l'eau jusqu'à 15 cm au-dessus de la résine, et les produits chimiques mentionnés ci-dessus ont été ajoutés. La température de l'eau était comprise entre 29 et 32°C au cours de l'addition de ces produits chimiques. Les installations ont été immédiatement soufflées par de l'air et après chaque heure pendant 4 heures. Il y avait une formation excessive d'écumes à l'intérieur des installations et on a arrêté l'air insufflé lorsque la mousse a atteint le niveau supérieur de chaque lit de résine.

Chacune des installations a ensuite été lavée à contre-courant à trop-plein jusqu'à ce que les effluents ne contenaient plus de matière particulaire et plus ou pratiquement plus de mousse. Cela prenait environ 45 minutes pour les installations à lit de résine cationique, et environ 75 minutes pour chacune des installations anioniques. Toutes les trois installations ont ensuite été régénérées selon la technique normale. Le traitement de maintien préventif a été commencé immédiatement après le nettoyage en discontinu de l'installation cationique no. 1 et également de l'installation anionique no. 1. L'installation anionique



no. 2 a été laissée sans autre traitement pour pouvoir comparer la performance de cette installation avec celle de l'installation anionique no. 1 ce qui permet la comparaison de deux installations identiques, avec la possibilité d'observer l'effet d'un traitement périodique de maintien par rapport à la performance de l'installation sur laquelle on ne fait que le traitement de nettoyage en discontinu.

La programme de maintien préventif consiste en alimentant 80 ppm d'une solution aqueuse à 25 % du produit combiné d'un surfactif non-ionique avec un bio-dispersant pendant les premières dix minutes de chaque lavage à contre-courant suivi par une continuation de 20 minutes de lavage à contre-courant à l'eau normale propre et suivi finalement par une régénération normale. Le Tableau II représente des données qui comparent les résultats obtenus avec ces essais dans une installation en cours de fonctionnement.

S

007410

Tableau IICapacités opérationnelles avant et aprèstraitement

Jours	Installation cationique no. 1 nettoyée, plus maintien préventif	Installation anionique no. 2 seulement nettoyée	Installation anionique no. 3 nettoyée, plus maintien préventif
Jour 1	Installation nettoyée plus main- tien préventif com- mencés	Installation nettoyée; pas d'autres traite- ments	---
Jour 2	211,96 m ³ de plus que valeur fixée	140,045 m ³ de moins que valeur fixée (fuite d'oxyde de silicium)	68,13 m ³ de moins que valeur fixée (fuite d'oxyde de silicium)
Jour 3	---	---	---
Jour 4	---	158,97 m ³ de moins que valeur fixée	Nettoyage plus maintien préventif commencés
Jour 5	113,55 m ³ de plus que valeur fixée	---	---
Jour 6		Régénération avant fuite - 113,55 m ³ de moins que valeur fixée	75,7 m ³ de moins que valeur fixée (fuite d'oxyde de silicium)
Jour 7	90,84 m ³ de plus que valeur fixée	---	68,13 m ³ de moins que valeur fixée (fuite d'oxyde de silicium)

S

Une observation soigneuse des données du tableau II indique les effets de nettoyage et les effets du programme de maintien préventif. On avait exigé du personnel de l'usine de suivre les installations jusqu'à leur point final réel, à savoir jusqu'à la fuite d'oxyde de silicium dans les installations anioniques et une diminution de l'acidité libre minérale dans l'installation cationique. Normalement, cette usine commande les installations de déminéralisation par des dispositifs fermant les vannes quand une valeur fixe de m^3 est atteinte. Lorsqu'un nombre déterminé de m^3 d'eau est passé à travers les installations, celles-ci sont automatiquement lavées à contre-courant, régénérées et rincées avant l'apparence de l'eau mal nettoyée qui demande ce traitement. Dans le cas des installations anioniques, l'opération normale ne tient pas compte de la fuite d'oxyde de silicium. Nos essais ont indiqué que les installations anioniques n'ont pas perdu plus de capacité mais que le nettoyage en discontinu selon l'invention n'a pas pour autant augmenté la capacité opérationnelle. Cela n'est pas très surprenant car les données sur les résines originales ont indiqué que ces résines avaient été tellement détériorées qu'une

S

continuation des essais n'était plus raisonnable.

Cependant, le programme de maintien préventif n'a pas indiqué que le degré de souillure a pu être réduit plus loin que les réductions obtenues par le procédé de nettoyage en discontinu.

Les résultats de cette évaluation ont également prouvé que le revêtement superficiel souillant les résines cationiques a été enlevé et que la capacité de cette résine a pu être augmentée depuis $908,4 \text{ m}^3$ à 1022 m^3 par cycle opérationnel. Une introduction subséquente du dosage de maintien préventif selon l'invention a contribué à maintenir cette capacité augmentée.

Les résines anioniques contaminées par des ions n'ont d'abord pas montré un changement de capacité. Cependant, même dans ces essais relativement courts, les résines anioniques bouchées par des ions n'ont plus présenté de diminution quant aux capacités opérationnelles et caractéristiques.

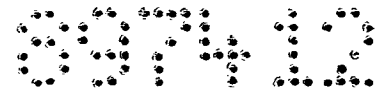
Le programme de maintien préventif a été continué pour une durée d'environ 14 mois. Pendant cette durée, on a constaté une prolongation substantielle des cycles opérationnels des résines anioniques à forte

S

base gravement contaminées, d'environ $643,45 \text{ m}^3$ à $859,2 \text{ m}^3$, et cette capacité a pu être maintenue à ce niveau pour au moins 4 mois de cette période de 14 mois. La qualité de l'eau de toute l'installation de déminéralisation a pu être également fortement améliorée. Il faut également noter que la capacité chimique, à savoir la capacité de scission de sel, a pu être maintenue au niveau et même faiblement être améliorée. En effet, les essais démontrés à la fig. 4 indiquent que l'application du programme de maintien préventif a pu augmenter la vie de la résine par au moins 19 mois et a restitué avec succès ce qui avait été considéré comme lit de résine anionique contaminé de façon irréversible. Il est intéressant que les capacités d'échange total des résines traitées selon l'invention par un programme de maintien préventif n'ont pas changé au cours entier de ces essais. Cela indique que l'invention empêche et supprime une dégradation ultérieure des résines et empêche une perte des capacités échangeuses additionnelles pour ces classes de résines.

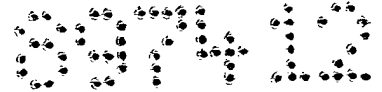
Pour conclure, on constate que cette comparaison des essais en pratique, en particulier en ce

S



qui concerne les deux chaînes d'installation anionique, indique que les chaînes de déminéralisation ont petit à petit perdu leur capacité en partie sur une période de deux à trois ans. Cette perte d'efficacité graduelle a été attribuée à une dégradation de la résine plus une accumulation excessive de contaminant organique et de micro-organisme et leurs déchets qui provient d'eaux naturelles ainsi que des eaux usées traitées dont les effluents font partie des eaux traitées dans les chaînes de déminéralisation. Ces essais en pratique comparent un nettoyage en discontinu utilisant des produits chimiques de cette invention ainsi qu'un programme préventif de maintien au moyen des mêmes produits chimiques lors de l'application à des installations anioniques et cationiques qui constituent les chaînes de déminéralisation dans cette usine. La procédure de nettoyage en discontinu n'a pas d'effet essentiel mesurable bien que, en général, on ait obtenu pendant la période d'essai une amélioration graduelle des capacités.

Après le traitement en discontinu, on a relié une pompe d'alimentation à la conduite de l'eau de



lavage à contre-courant de l'installation anionique, et les produits chimiques selon l'invention ont été ajoutés aux eaux de lavage pendant le premier tiers du cycle total de lavage à contre-courant (30 minutes) qui est effectué avant chaque régénération. L'addition de produits chimiques était de 80 ppm, calculés sur le volume total des eaux traitées de lavage à contre-courant. On n'a pas prévu d'autres traitements chimiques ou services. Au moment où on a commencé le programme de maintien préventif, la capacité totale de l'installation comprenant ce système modifié de lavage à contre-courant, était de $567,75 \text{ m}^3$. Cette capacité s'améliorait lentement et petit à petit pendant les prochains 14 mois jusqu'à une capacité totale de $859,2 \text{ m}^3$.

Il est également important de constater que la résine dans cette chaîne anionique avait seulement 29 % de la capacité de scission de sel d'origine et 84 % de sa capacité totale d'origine lorsque l'essai a été commencé. Une nouvelle détermination des capacités de cette résine environ 13 mois plus tard a indiqué pour la résine 32 % de la capacité originale de scission de sel ce qui constitue un gain d'environ 10 % de la capacité totale d'échange chimiquement disponible.

807412

Cela indique aussi que l'utilisation des produits chimiques de la présente invention pour le maintien préventif en continu réduit davantage la dégradation chimique de ces résines anioniques. Les produits chimiques qu'on a utilisés pendant ces essais étaient un mélange 1:1 d'un nonyle phénol éthoxylé contenant 9 moles d'oxyde d'éthylène avec un bio-dispersant ayant été synthétisé en condensant de l'oxyde d'éthylène avec un produit d'addition d'oxyde de propylène sur du propylène glycol, fournissant un produit ayant un poids moléculaire d'environ 1500 à 5000 et une valeur HLB comprise entre 4 et 10.

Exemple 5

Une raffinerie de pétrole située sur la côte du golf de Mexique comprend 7 chaînes de déminéralisation dont on sait qu'elles perdent la capacité d'échange d'ions et qu'elles demandent de longues rinçages à l'eau et des régénérations. On a supposé comme une cause majeure de ces défauts, une contamination de la résine due aux classes variées de substances organiques naturelles et synthétiques ainsi que des micro-organismes et leurs produits de déchets qui s'accumulent sur la résine. On a nettoyé en dis-

S

CONFIDENTIAL

continu les résines cationiques et les résines anioniques faiblement basiques des deux chaînes du système de déminéralisation utilisant les produits chimiques de cette invention, suivi par un traitement de maintien préventif sur une chaîne seulement. Le traitement de nettoyage en discontinu a légèrement amélioré la capacité de ces chaînes. La chaîne de déminéralisation qu'on a laissée sans traitement de maintien préventif est restée au niveau performant faible. La chaîne de déminéralisation à laquelle on a appliqué le traitement de maintien préventif, utilisant les produits chimiques de cette invention, a montré une amélioration appréciable et continue.

Les expériences en pratique dans cette raffinerie du golf mexicain ont été dessinées pour comparer les résultats obtenus dans la chaîne de déminéralisation no. 1 contre la chaîne de déminéralisation no. 2. La chaîne no. 1 a été maintenue aux conditions standard de cette raffinerie pendant la durée de cette expérience.

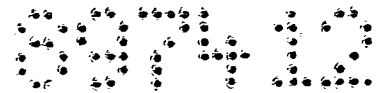
La chaîne de déminéralisation no. 2 a été placée sur le programme de maintien préventif ce qui demande l'addition des produits chimiques de cette in-

S

vention aux premiers 10 % mais ne dépassant pas les premiers 50 %, du cycle de lavage à contre-courant suivi par les techniques normales de régénération et de rinçage. On a ajouté les produits chimiques à chaque cycle de lavage à contre-courant pendant une période d'environ 9 mois. Toutes les deux chaînes de déminéralisation ont été lavées au début à contre-courant et nettoyées utilisant les traitements en discontinu décrits ci-dessus et utilisant les produits chimiques de cette invention. Avant ce nettoyage, le personnel de la raffinerie avait préalablement nettoyé les résines dans le système entier de déminéralisation avec des produits chimiques caustiques et régénératifs environ 2 à 3 mois avant le commencement de cette expérience en pratique.

Les résultats du nettoyage en discontinu qui a suivi de peu le nettoyage total des résines en place par le personnel de la raffinerie, indiquent d'améliorations faibles seulement de la capacité des résines, de la quantité des produits chimiques de régénération nécessaires et de la qualité de l'eau produite. Cette faible amélioration a cependant été constatée dans la chaîne qui a reçu le traitement de

S

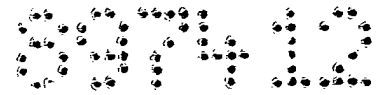


cette invention.

Cependant, la chaîne qui a reçu le maintien préventif et le traitement de régénération et de réamination selon cette invention, a montré une amélioration lente mais continue de la capacité de la résine, à savoir de la résine cationique et de la résine anionique, dans la chaîne de déminéralisation jusqu'à ce que la résine a récupéré pratiquement la totalité de la capacité d'origine pour le traitement des eaux contenant des espèces anioniques.

Cette usine est restée sur le programme de maintien et de restauration préventifs jusqu'à ce jour. Les résultats en continu ont indiqué que les résines, les cationiques et les anioniques, dans cette chaîne de déminéralisation ont gardé la capacité maximum de la résine, sa capacité de scission des sels et également aucune dégradation ultérieure de la résine de ces produits pendant les derniers 7 mois de cette expérience en pratique particulière. On a pu constater une amélioration continue de la longueur de vie de cette chaîne de déminéralisation par le personnel de la raffinerie mentionnée. Les tableaux 3, 4, 5, 6 et les fig. 5 à 12 indiquent les résultats qu'on a obtenus

S



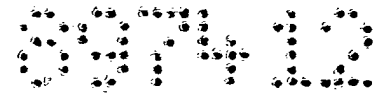
en surveillant ce système de résine pendant le programme de maintien préventif appliqué pour restituer, améliorer et maintenir la performance de ces résines échangeuses dans le traitement de l'eau.

S

TABLEAU III

Résines échangeuses d'ions dans des chaînes de déminéralisation

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1 C	120+	10/00	356	1.69	89	--	--	--	--	53.0	3	NN important
1 WB	68	6/01	306	--	--	--	--	20.0	71	--	0	important
1 SB	402	11/78, (11/78)	326	1.03	76	0.77	57	--	--	--	5	important
2 C	120+	11/80	356	1.59	82	--	--	--	--	54.7	5	NN important
2 WB	68	11/80	306	--	--	--	--	25.1	89	--	3	important
2 SB	402	8/76	326	0.93	68	0.58	42	--	--	--	5	important
3 C	120+	11/81	356	1.69	89	--	--	--	--	52.9	3	NN
3 WB	68	11/81	306	--	--	--	--	25.5	77	--	0	moyen
3 SB	402	11/81	326	1.18	87	1.15	85	--	--	--	2	moyen
4 C	120	11/81	356	1.88	99	--	--	--	--	52.2	10	NN
4 WB	94	11/81	306	--	--	--	--	16.2	70	--	2	moyen
4 SB	402	1/79	326	1.02	76	0.84	62	--	--	--	5	moyen
5 C	120	5/78	356	1.71	90	--	--	--	--	52.2	3	NN
5 WB	94	5/81	306	--	--	--	--	16.2	70	--	3	important
5 SB	402	7/76	326	0.99	73	0.70	52	--	--	--	5	important
21 C	120	2/79	356	1.46	77	--	--	--	--	52.1	10	NN
21 WB	68	12/80	306	--	--	--	--	25.1	85	--	3	moyen
21 SB	402	10/77	326	0.99	83	0.70	58	--	--	--	15	important
22 C	120	1/79	356	1.47	77	--	--	--	--	52.0	5	NN
22 WB	68	12/80	306	--	--	--	--	25.1	85	--	2	moyen
22 SU	402	4/79	326	1.00	83	1.00	66	--	--	--	35	important



Colonnes du Tableau III

- 1 Genre du dispositif à résine :
C = cationique
WB = faiblement basique
SB = fortement basique
- 2 marque de résine (Rohm & Haas)
- 3 mois de remplacement (en paranthèses: remplacement précédent)
- 4 volume en ft^3 ($1\text{ft}^3 = 28,317 \text{ l}$)
- 5 Capacité totale d'échange (méq/ml)
- 6 % de la capacité totale d'échange originale
- 7 Capacité de scission de sels (méq/ml)
- 8 % de la capacité de scission de sels originale
- 9 Capacité dans petite colonne (kg/ft^3)
- 10 % de la capacité dans petite colonne originale
- 11 Capacité de rétention d'eau, %
- 12 Perles cassées, %
- 13 Souillure organique (NN = non spécifiée dans rapport d'analyse)

S

007412

Tableau IV

Données opérationnelles de la chaîne de déminéralisation no. 2

Jour	SiO ₂ final	Conduct. finale (MMHO= μ S)	Conduct. eau à traiter	Régén.totale 1 gal=3,785 l	Produit total 1 gal =3,785 l
1	.011 ppm	6 MMHO	15 MMHO	221,900 Gal.	966,900 Gal.
2	.014 "	3 "	30 "	237,500 "	1,257,600 "
3	.014 "	6 "	45 "	233,300 "	1,125,910 "
4	.011 "	4 "	40 "	227,700 "	1,073,400 "
5	.011 "	4 "	20 "	235,500 "	1,009,400 "
6	.011 "	4 "	15 "	245,200 "	900,600 "
7	.011 "	4 "	10 "	241,900 "	863,000 "
8	.017 "	7 "	120 "	-	1,266,100 "
9	.014 "	-	30 "	216,500 "	1,070,000 "
10	.014 "	5 "	16 "	320,000 "	1,133,500 "
11	.014 "	5 "	17 "	220,000 "	933,500 "
12	.014 "	7 "	60 "	233,500 "	1,140,000 "
13	.014 "	6 "	45 "	202,700 "	1,112,200 "
14	.017 "	3 "	28 "	259,300 "	945,200 "
15	.014 "	4 "	19 "	214,900 "	934,600 "
16	.011 "	6 "	28 "	214,500 "	931,400 "
17	.014 "	4 "	30 "	218,000 "	954,100 "
18	.017 "	6 "	70 "	210,000 "	1,089,500 "
19	.014 "	5 "	32 "	200,000 "	1,027,900 "
20	.028 "	7 "	33 "	225,400 "	1,213,000 "
21	.014 "	5 "	34 "	220,700 "	1,200,100 "
22	.014 "	9 "	17 "	253,000 "	1,056,800 "
23	.020 "	1 "	41 "	254,700 "	1,251,500 "

S

097412

TABLEAU V

Données opérationnelles de la chaîne de déminéralisation no. 2

Jour	SiO ₂ final	Conduct. finale (MMHO= μ S)	Conduct. eau à traiter	Régén.totale 1 gal=3,785 l	Produit total 1 gal=3,785 l
24	.001 ppm	3 MMHO	36 MMHO	220,000 Gal.	1,245,800 Gal
25	.017 "	3 "	25 "	223,700 "	1,328,400 "
26	.014 "	4 "	19 "	253,300 "	1,240,800 "
27	.014 "	9 "	90 "	211,800 "	1,250,000 "
28	.014 "	6 "	6 "	233,900 "	1,280,400 "
29	.014 "	6 "	12 "	218,200 "	1,052,200 "
30	.017 "	4 "	28 "	226,000 "	-
31	.014 "	6 "	70 "	241,000 "	1,291,300 "
32	.014 "	5 "	80 "	243,400 "	1,577,100 "
33	.017 "	4 "	100 "	261,000 "	1,500,000 "
34	-	-	-	258,200 "	1,332,500 "
35	.014 "	6 "	52 "	237,000 "	1,155,200 "
36	.014 "	5 "	70 "	256,100 "	1,414,100 "
37	-	-	-	235,000	-
38	.014 "	5 "	22 "	267,900 "	1,151,300 "
39	.011 "	7 "	20 "	300,000 "	1,050,500 "
40	.017 "	4 "	22 "	249,500 "	1,183,200 "
41	.017 "	4 "	18 "	243,700 "	1,097,300 "
42	.014 "	8 "	20 "	254,800 "	1,003,900 "
43	.014 "	8 "	75 "	300,000 "	1,383,600 "
44	.017 "	2 "	10 "	290,000 "	1,113,800 "
45	.019 "	10 "	22 "	264,000 "	857,400 "
46	.011 "	3 "	20 "	268,000 "	<u>1,364,900 "</u>

Tableau VI

Données opérationnelles de la chaîne de déminéralisation no. 2

Jour	SiO ₂ final	Conduct. finale (MMOH= $\frac{1}{uS}$)	Conduct. eau à traiter	Régén.totale 1 gal=3,785 l	Produit total 1 gal=3,785 l
47	.011	3 MMHO	20 MMHO	268,000	1,364,900 Gal.
48	.011	3 "	15 "	278,110	1,319,800 "
49	.011	4 "	19 "	234,000	1,467,300 "
50	.013	6 "	19 "	227,500	1,374,000 "
51	.011	8 "	8 "	286,700	1,250,700 "
52	.011	6 "	8 "	286,700	1,392,300 "
53	.011	8 "	8 "	275,000	1,337,200 "
54	.014	8 "	21 "	270,000	1,390,560 "
55	.017	5 "	18 "	334,600	1,445,900 "
56	.014	9 "	40 "	302,700	1,347,700 "
57	.011	5 "	20 "	307,500	1,072,900 "
58	.006	8 "	24 "	284,300	1,141,500 "
59	.011	8 "	26 "	284,800	1,101,500 "
60	.017	6 "	35 "	301,000	1,148,400 "
61	.009	8 "	60 "	284,100	1,246,400 "
62	.031	12 "	30 "	274,500	1,118,700 "
63	.020	12 "	50 "	253,600	992,700 "
64	.017	12 "	26 "	295,900	1,133,600 "
65	.011	5 "	25 "	286,300	1,014,900 "
66	.014	5 "	30 "	295,600	1,682,200 "
67	.020	8 "	12 "	427,000	1,620,800 "
68	.017	20 "	8 "	261,300	995,300 "
69	.009		15 "	273,200	1,021,600 "

moyen --

1,215,340

S

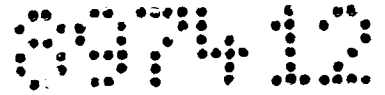
Exemple 6

Finalement, on a fait une nouvelle expérience dans une usine chimique dans un état du midouest des Etats-Unis. Cette usine travaille avec deux adoucisseurs d'eau pour leur système de chaudière à basse pression, utilisant une technique standard d'échange d'ions. La longueur des cycles de travail de ces installations a été de 197,6 m³ seulement bien que la capacité des résines ait été plus élevée que 80 % de la capacité initiale mais inférieure à 90 % de cette capacité.

On voulait démontrer dans cette expérience en pratique, que le programme de maintien préventif a lui-même était capable de remettre, d'améliorer et de maintenir la performance de ces corps solides pour le traitement des eaux et des résines d'échange d'ions qui ont été contaminées par du fer, des substances organiques, des micro-organismes et de leurs déchets.

La procédure opérationnelle n'a pas été changée du tout au cours de cette expérience en usine. On n'a complété aucun nettoyage en discontinu de cette résine mais seulement introduit le programme de maintien préventif qui comprend le traitement cyclique des

S

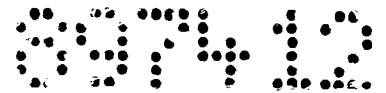


résines échangeuses d'ions dans ces installations d'adoucissement d'eau de cette usine avec une quantité efficace du surfactif non-ionique et du bio-dispersant de cette invention. Ce traitement a été doublé par l'addition concomitante avec le surfactif non-ionique et les bio-dispersants décrits ci-dessus, d'un biocide d'ammonium quaternaire.

On a choisi comme surfactif non-ionique de nouveau le produit d'addition d'oxyde d'éthylène sur un phénol alkylé, ayant une valeur HLB d'environ 13 à 14. On a choisi comme bio-dispersant pour compléter ces essais un condensé d'oxyde d'éthylène avec un produit d'addition d'oxyde de propylène sur le propylène glycol. Ce bio-dispersant présentait un poids moléculaire compris entre 1500 et 3000 et une valeur HLB comprise entre 7 et 8.

Les lits de résine ont été traités par l'addition d'environ 20 ppm du surfactif non-ionique et du produit bio-dispersant dans un rapport pondéral 1:1 par rapport aux résines anioniques chargées dans cette installation d'adoucissement d'eau. L'addition a été effectuée pendant le premier tiers du cycle de lavage à contre-courant et était suivie par le rinçage.

S



du lit au cours des prochains deux tiers du cycle de lavage à contre-courant, finalement suivi par la régénération normale. Les lits des résines cationiques ont été lavés à contre-courant utilisant 20 ppm de la formulation décrite ci-dessus, en addition, d'une quantité efficace d'un biocide constitué par un sel d'ammonium quaternaire. La solution de nettoyage qui contient le surfactif non-ionique et le bio-dispersant conjointement avec le biocide a été ajoutée pendant le premier tiers du cycle de lavage à contre-courant, suivi par le rinçage au cours des deux tiers restant du cycle de lavage sur quoi une régénération normale par des produits chimiques suivie par le rinçage a été effectuée.

Les résultats démontrent que la longueur des cycles d'adoucissement totale a augmenté depuis les 193,0 m³ initiaux jusqu'à environ 211,2 m³ au cours de 2 semaines de travail. Après le premier mois, les cycles de travail se sont stabilisés à environ 211,2 m³; cette valeur a été coupée à une longueur constante de 238,5 m³ afin de placer le système sur contrôle automatique ce qui est approprié aux conditions de travail de cette usine. L'usine a depuis travaillé avec succès et en continu sur cette base de 238,5 m³ sans aucune perte

S

de résine ou de la capacité de scission d'ions au cours d'une période de 6 mois environ.

Cette dernière expérience en pratique indique l'utilisation avec succès du programme de maintien préventif seul, sans nécessité d'une opération de nettoyage préalable en discontinue. Un tel programme empêche l'arrêt intempestif de la chaîne de déminéralisation, évite l'arrêt de l'installation dans la fourniture de vapeur et également l'arrêt de la production.

Exemple 7

On a posé les conditions de départ suivantes:
Une installation est mise en route avec une nouvelle charge d'une résine échangeuse d'ions neuve, et cette installation est traitée et entretenue de la même façon que celle décrite ci-dessus, en utilisant un programme d'entretien ou de maintien préventifs au moyen des produits chimiques selon cette invention. Sous ces conditions, l'installation peut être maintenue à la capacité optimum de la résine, de la capacité optimum de scission de sels et de la longueur des cycles, exprimé en m^3 , d'eaux traitées, pendant une durée grandement améliorée. Une telle installation qui travaille avec des avantages de la présente invention, présente de sérieuses économies

S

d'argent qui serait normalement dépensé pour payer l'eau de rinçage et de lavage, des produits chimiques pour la régénération, les frais de l'arrêt d'installation, la résine de remplacement et les frais de la main d'oeuvre.

Exemple 8

Une installation pour l'adoucissement d'eau de ménage a été trouvée sévèrement souillée par des débris accumulés, des contaminants organiques, des cultures micro-biologiques et leurs déchets. Cette installation ne comprenait pas la possibilité d'un cycle de lavage à contre-courant avant chaque régénération, mais elle était branchée immédiatement de l'opération à la régénération puis à un cycle de rinçage et finalement elle retournait à l'opération.

La formulation de l'exemple 1 a été ajoutée directement à la saumure concentrée de NaCl utilisée pour régénérer cette installation d'adoucissement d'eau. Les concentrations étaient environ 2000 ppm, et la régénération normale avec la saumure comprenant la formulation chimique de l'exemple 1 a été suivie par le cycle normal de rinçage pendant lequel l'excès de saumure et des produits chimiques restants ont été enlevés.

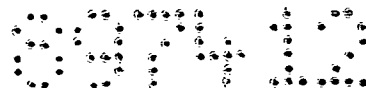
5

On a pu enlever les quantités très importantes de débris organiques, inorganiques et biologiques accumulés dans cet adoucisseur domestique d'eau. Un traitement continu dans chaque régénération et cycle de rinçage avec l'utilisation de 10 à 20 ppm de formulations comprenant un surfactif non-ionique, un bio-dispersant non-ionique et un sel d'amine quaternaire gras comme biocide a maintenu la résine dans cette installation pratiquement au niveau original de capacité et d'efficacité.

Exemple 9

Les formulations de l'exemple 8 ont été trouvées comme étant seulement faiblement solubles dans la saumure concentrée utilisée pour la régénération dans les installations d'adoucissement d'eau ménagère. Afin d'améliorer le contact du lit de résines avec les formulations selon l'invention, on a utilisé différents agents de contact. Ces agents sont spécialement des produits à valeur HLB élevée présentant une valeur HLB comprise entre environ 12 et environ 30. Spécifiquement, l'addition jusqu'aux quantités égales des composés suivants semble améliorer la solubilité de la formule selon l'exemple 1.

S



Agents de contact

1. - Triton DF-20, Rohm & Haas, alcool
éthoxylé modifié;

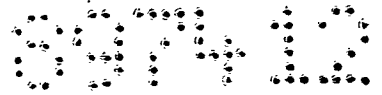
2. - Triton X-114, Rohm & Haas, octyl
phénoxy polyéthoxyéthanol;

3. - Diacide 1550, Westvaco, un acide dimère,

L'addition des formules selon cette invention conjointement aux agents de contact ci-dessus ou des agents semblables, améliore et maintient la performance des corps solides pour le traitement de l'eau qui sont (ou sont susceptibles d'être) souillés par des substances organiques, des cultures micro-biologiques les leurs produits de métabolisme et leurs déchets. Le procédé comprend l'addition cyclique de ces formulations, contenant ou non un agent de contact comme décrit ci-dessus, à chaque cycle de régénération ou de lavage à contre-courant, si cela est le cas, suivi par un cycle de rinçage qui enlève le produit chimique de régénération ainsi que les formulations de cette invention y compris les agents de contact si leur utilisation serait trouvée

nécessaire pour maintenir une solubilité ou dispersibilité complètes dans les solutions de saumure utilisées lors de la régénération.

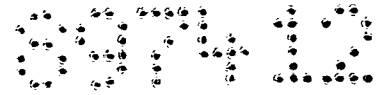
S



Conclusions

Le traitement des résines contaminées, avec des surfactifs et des bio-dispersants améliore substantiellement les caractéristiques performantes de résines. Comparé avec les traitements couramment à disposition pour l'industrie, les différences concernant la restitution des performances pour les résines d'échange d'ions sont assez substantielles. En plus, le nouveau traitement empêche de suite la croissance bactérielle sur la résine et réduit la probabilité de la décharge de grande quantités de bactéries dans l'eau traitée. La dégradation physique des résines est réduite lorsque les particules et les déchets bactériels ne s'accumulent plus, une telle accumulation provoquant une perte de pression excessive à travers le dispositif.

La manière normale de conduire une installation échangeuse d'ions consiste en une opération continue de l'installation jusqu'à ce qu'elle est contaminée et que les difficultés d'opération sont devenues trop grandes pour continuer l'opération. Si le nettoyage de la résine ne donne pas les résultats désirés, on remplace la résine. Cela est une pratique couramment



acceptée car l'utilisateur des installations échangeuses d'ions n'a pas le choix.

Par contre, la présente invention met à disposition :

1) un moyen pour empêcher l'accumulation de contaminants organiques et microbiologiques par le traitement des résines nouvellement chargées avant ou pendant chaque cycle de lavage à contre-courant et de régénération, par le surfactif non-ionique et le bio-dispersant de cette invention;

2) un moyen pour améliorer et maintenir au niveau les performances de ces résines, utilisant les traitements cycliques décrits ci-dessus; et

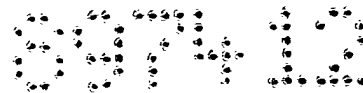
3) un moyen pour récupérer la capacité perdue d'une résine, provoqué par la souillure de ces résines avec des substances organiques, des micro-organismes et de leurs déchets.

Les avantages de tels programmes sont notamment:

1) les résines peuvent être maintenues en bonnes conditions opérationnelles et peuvent être utilisées avec des frais de régénération et d'opération peu élevés, et

2) l'accumulation de contaminants dans une installation à résine sera maintenue à un minimum ce qui réduit

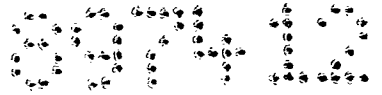
S



le degrés de dégradation physique des perles de résine. Pour ces raisons, les économies pouvant être atteintes avec la présente invention sont substantielles. En plus, le lit de résine ne constitue pas un milieu nutritif des bactéries, et l'eau traitée sera moins contaminée par les micro-organismes ce qui est une considération importante dans les cas où l'eau traitée est utilisée dans l'industrie alimentaire ou de boisson, comme eau potable ou en pharmacie.

L'utilisation de charbon actif et d'autres absorbants dans le prétraitement des installations échangeuses d'ions est une pratique courante. Ils sont utilisés pour enlever du chlore, des produits organiques, du fer et d'autres particules dans l'eau avant de pratiquer le traitement échangeur d'ions. L'application de la présente invention a été trouvée d'étendre l'utilité de ces adsorbants sur une période plus longue et de limiter la croissance de micro-organismes.

L'application du produit et du procédé de la présente invention n'est pas limitée à des résines échangeuses d'ions ou des absorbants. D'autres produits qui accumulent des substances organiques, des bactéries et leurs déchets, par exemple les membranes pour l'osmose renversée, pour l'ultra-filtration ou la dia-



lyse, peuvent être nettoyés et maintenus en état par
les techniques de cette invention.

✓

8842

résines anioniques macro-poreuses.

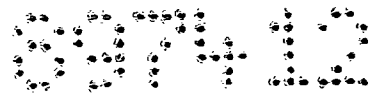
6. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le surfactif non-ionique présente une valeur HLB comprise entre 6 et 14.

7. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le bio-dispersant est choisi parmi les produits de condensation de l'oxyde d'éthylène avec les produits d'addition d'oxyde de propylène sur le propylène glycol, ayant une valeur HLB comprise entre 4 et 10 et ayant un poids moléculaire compris entre 1500 et 5000, les alcools à chaîne droite non-ioniques polyéthoxylés, les cocodiamines tris-cyanoéthylées, les esters-acides polyoxyéthylène sorbitane, les stearamides N,N-diméthyle non-ioniques, et les produits de condensation non-ioniques d'amine et de polyglycol.

8. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les corps solides pour le traitement de l'eau sont choisis parmi les lits de charbon adsorbant, les filtres à lit de gravier et de sable, les membranes d'osmose inversée, et les membranes échangeuses d'ions.

9. - Procédé selon l'une quelconque des re-

S



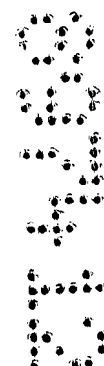
vendications précédentes, procédé dans lequel les corps solides sont des résines d'échange d'ions utilisées pour enlever des substances ioniques de systèmes aqueux, et dans lequel on soumet les résines d'échange d'ions à un cycle de lavage à contre-courant et de régénération, caractérisé en ce que l'on traite jusqu'aux premiers 50 % des eaux de lavage utilisées pendant chaque cycle de lavage à contre-courant, par une quantité efficace d'un surfactif non-ionique et d'un bio-dispersant.

10. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on traite les dits corps solides ou les dites résines d'échange d'ions par une quantité efficace d'un surfactif non-ionique et d'un bio-dispersant pendant au moins 24 heures à une température comprise entre 37° et 83°C (100 à 180°F).

11. - Procédé de lavage à contre-courant de résines échangeuses d'ions, caractérisé en ce qu'on conduit les dites opérations de lavage à contre-courant en présence d'un agent de réanimation qui est présent dans le cycle de lavage à contre-courant pendant les premiers 50 % de l'opération de lavage à contre-courant.

12. - Procédé selon la revendication 11,

S



- RÉSINE "COMME REÇUE"
- X TRAITÉE AU JET D'AIR ET LAVÉE A CONTRE-COURANT
- ⊙ TRAITÉE AU SURFACTIF
BIODISPERSANT
BIOCIDE
— ET LAVÉE A CONTRE-COURANT —

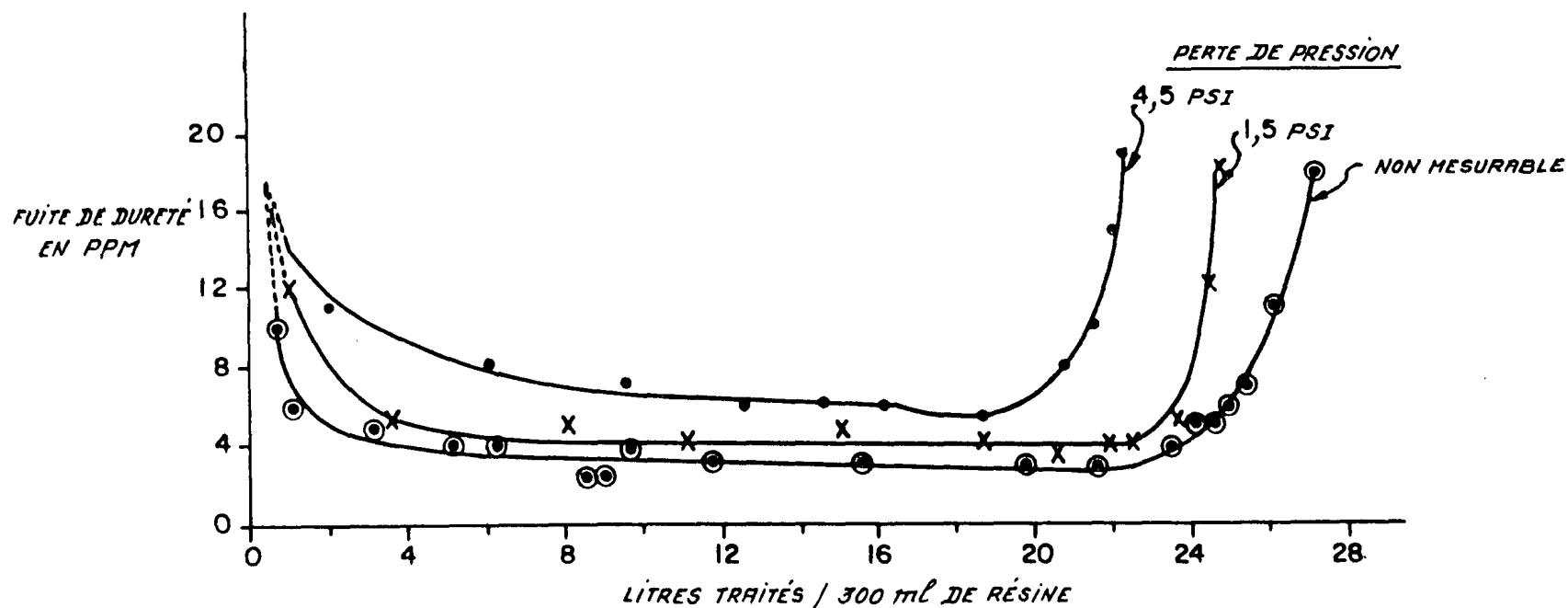


FIG. I

Bruxelles, le 28 juillet 1983
P. Pon. de NALCO CHEMICAL COMPANY
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

Signature

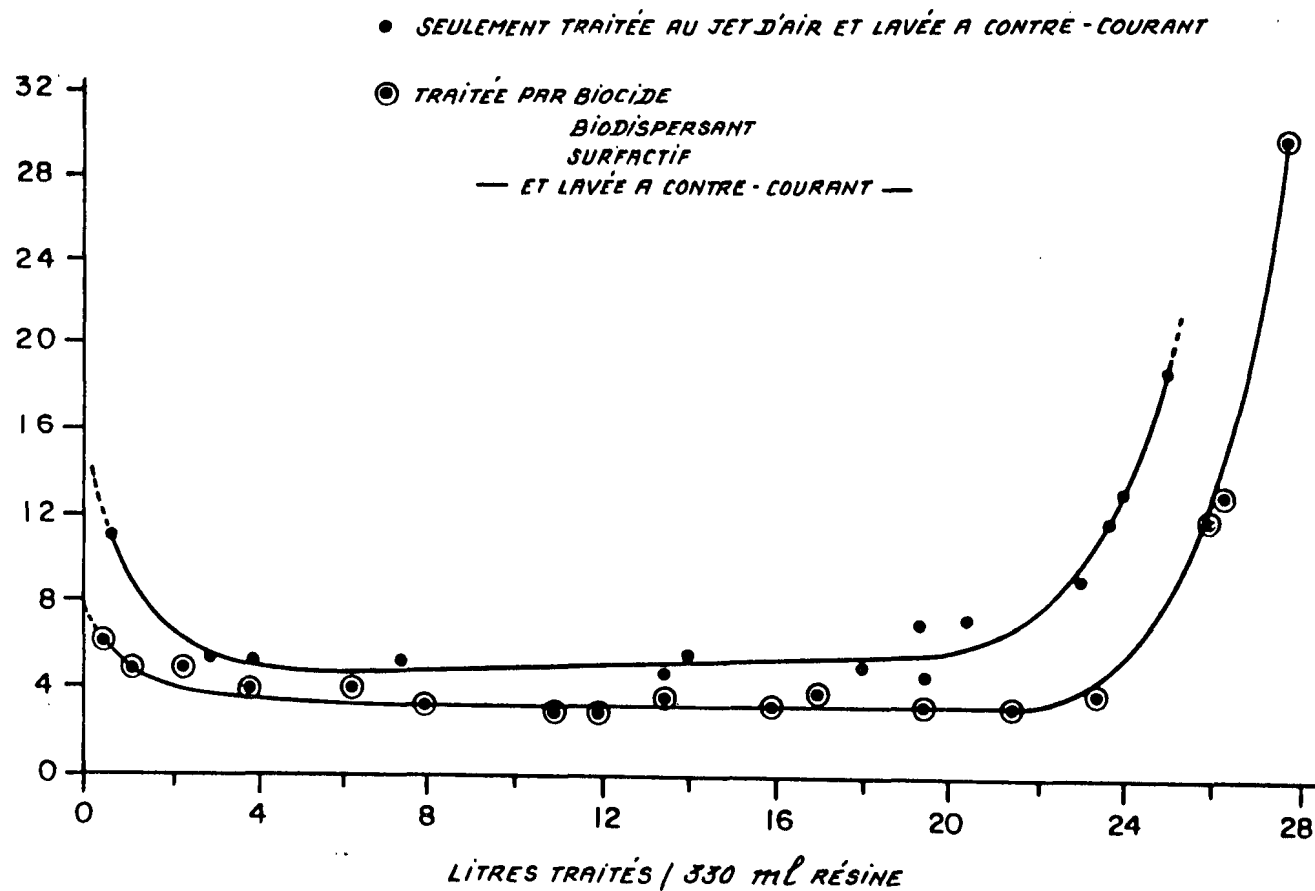
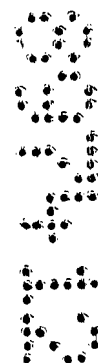


FIG.2

Bruxelles, le 28 juillet 1983
P.Pon.de NALCO CHEMICAL COMPANY
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

Signature

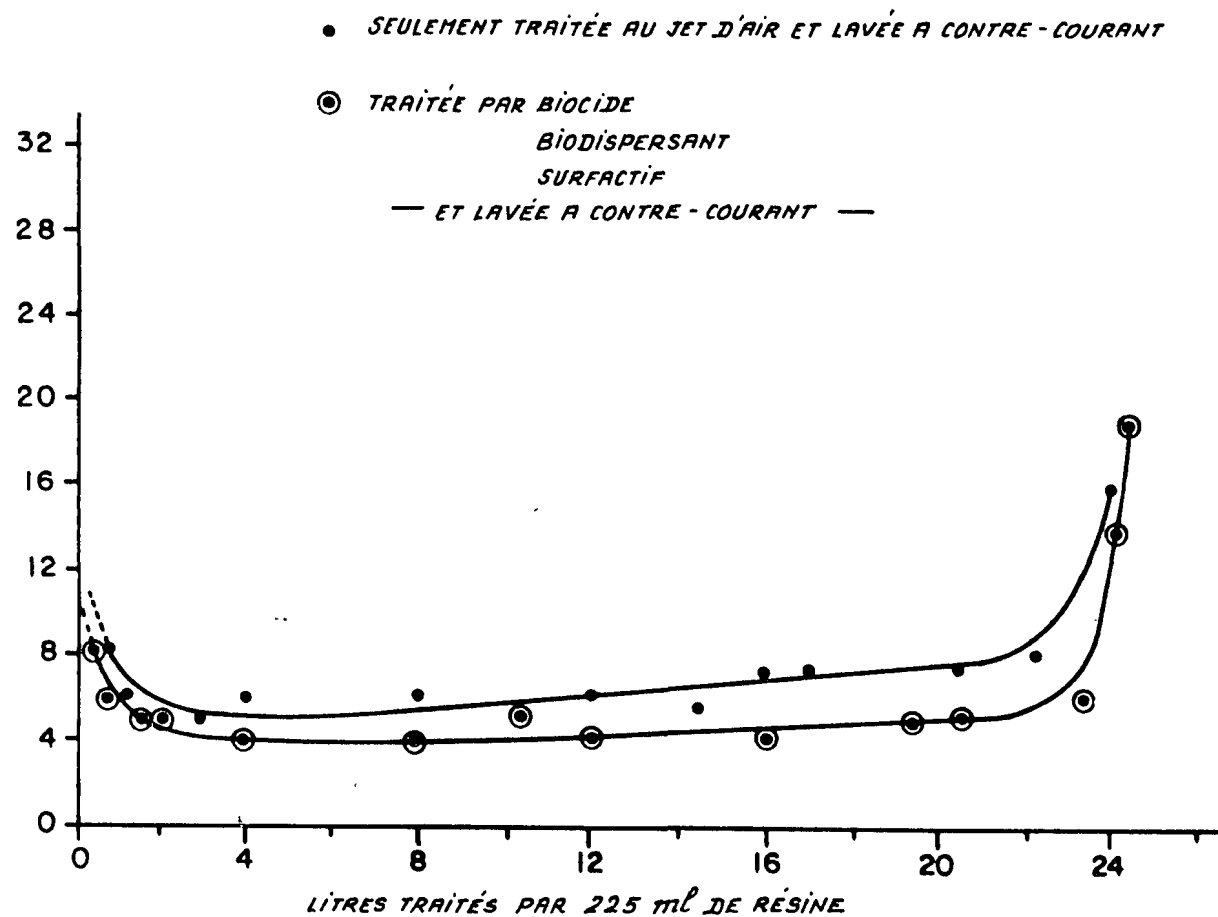
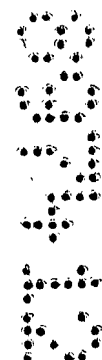


FIG. 3

FUI TE DE
DURETÉ EN PPM

Bruxelles, le 28 juillet 1983
P. Pon. de NALCO CHEMICAL COMPANY
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

[Handwritten signature]

INSTALLATION ANIONIQUE A BASE FORTE

INST. No 3

USINE CHIMIQUE USA SUD

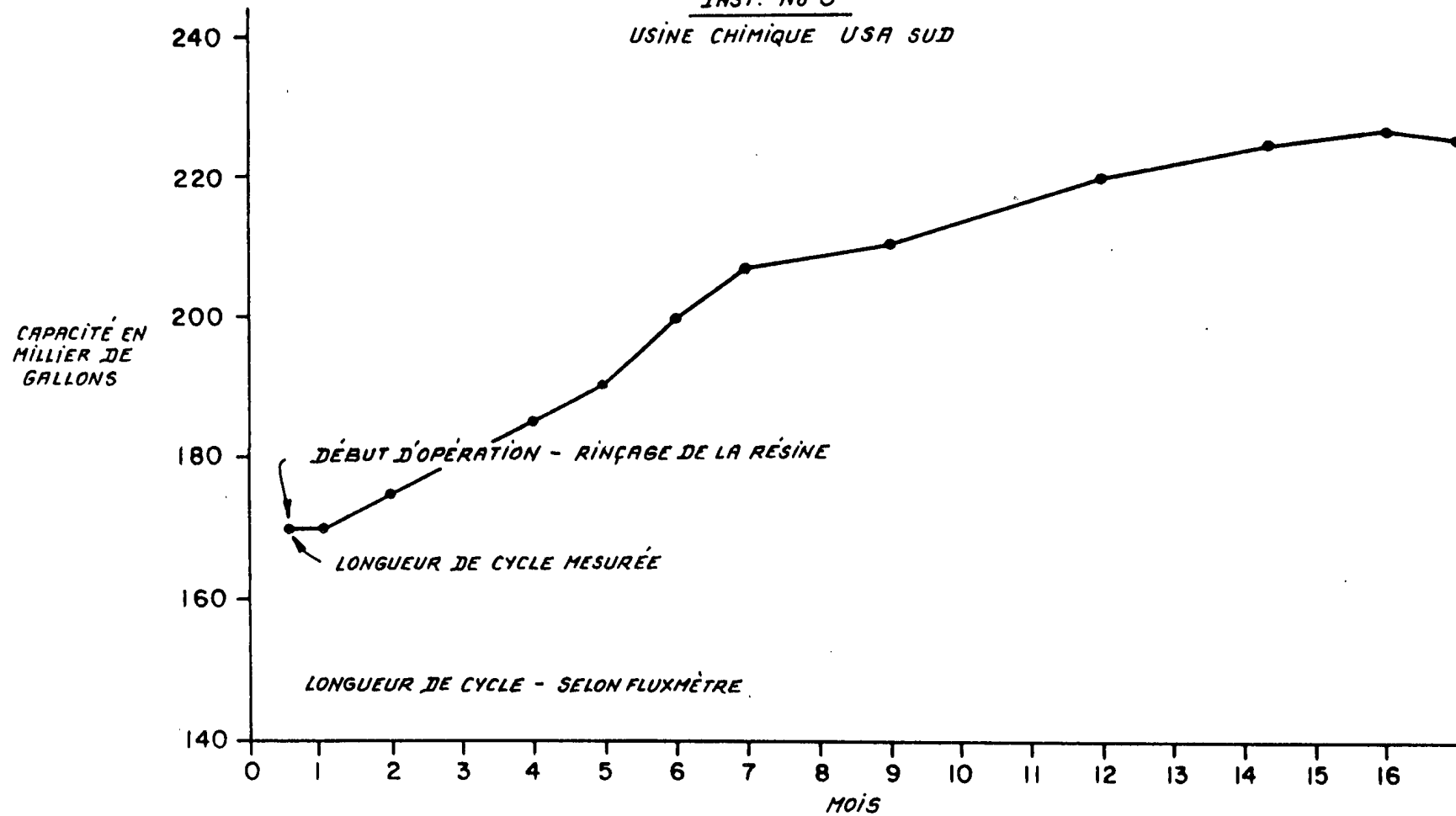
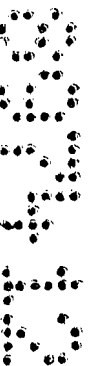
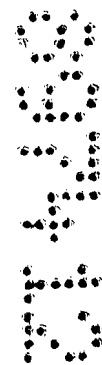


FIG.4

Bruxelles, le 28 juillet 1983
P.Pon.de NALCO CHEMICAL COMPANY
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

NALCO CHEMICAL COMPANY





RÉSINE CATIONIQUE EXEMPLE 5

● AVANT NETTOYAGE

X APRÈS NETTOYAGE

FUITE DE DURETÉ
DANS EFFLUENT
PPM

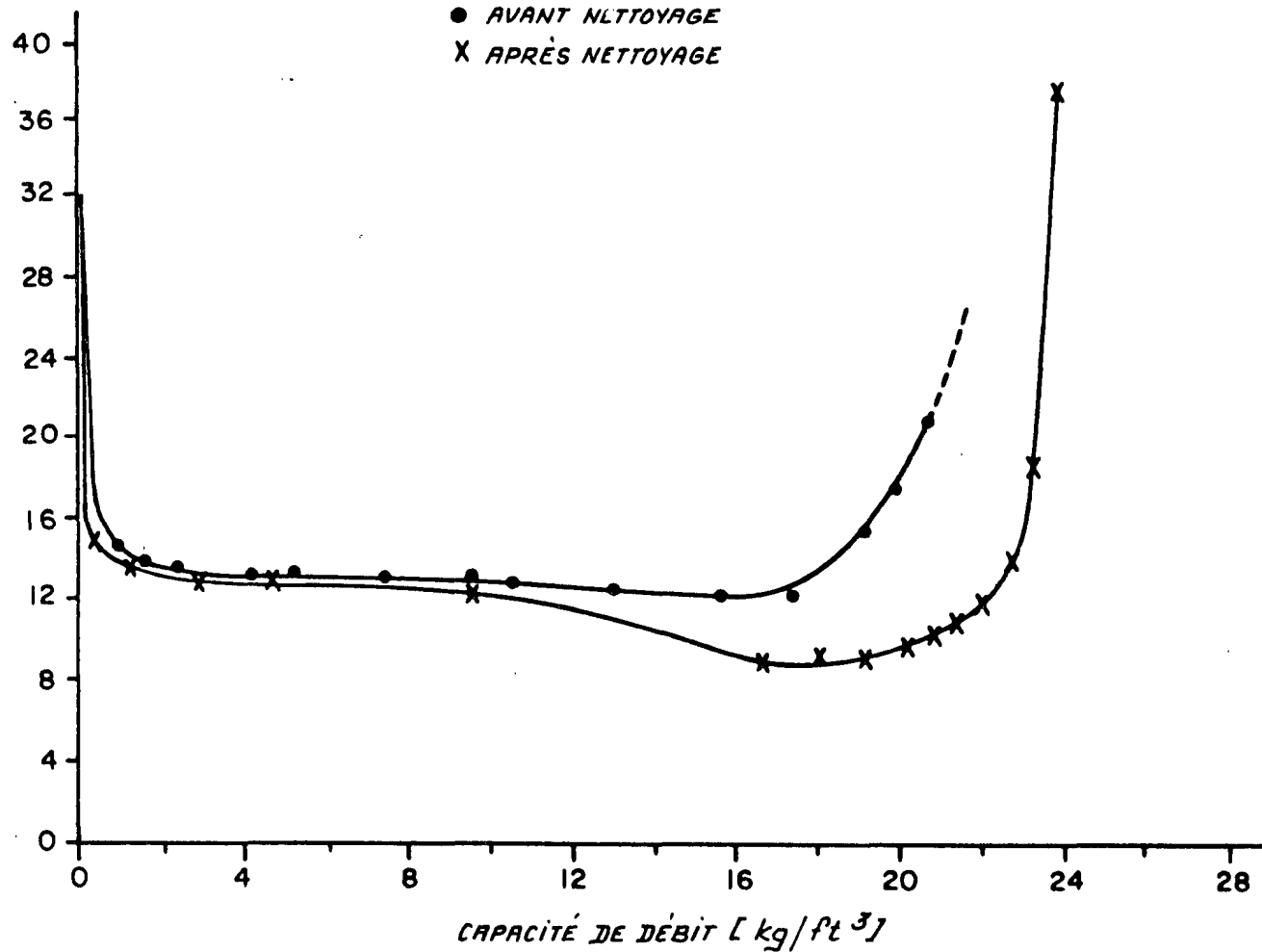


FIG. 5

Bruxelles, le 28 juillet 1983
P. Pon. de NALCO CHEMICAL COMPANY
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

[Signature]

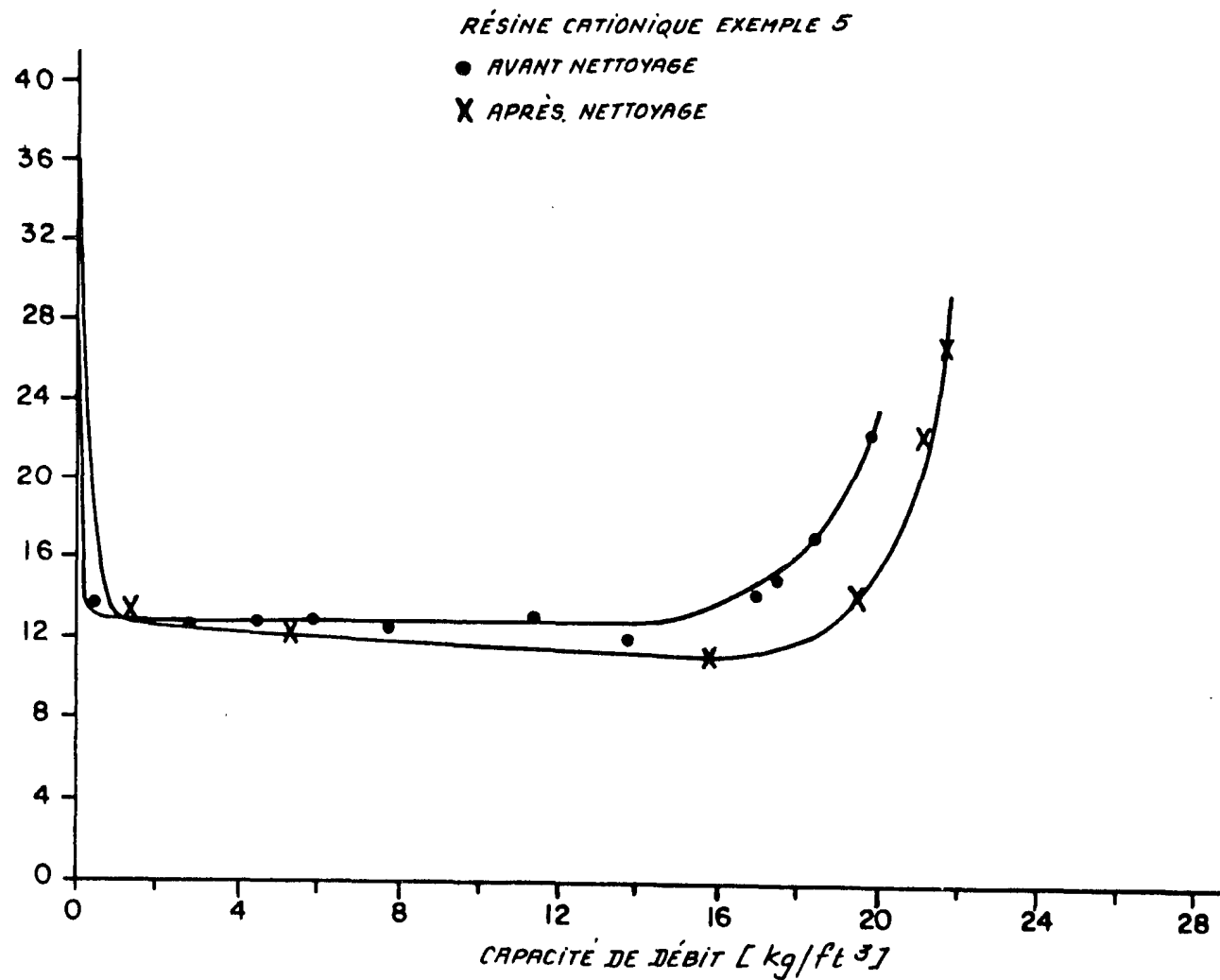
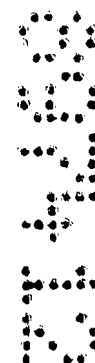


FIG. 6

Bruxelles, le 28 juillet 1983
P.Pon.de NALCO CHEMICAL COMPANY
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

[Signature]



INSTALLATION CATIONIQUE No 3, EXEMPLE 5

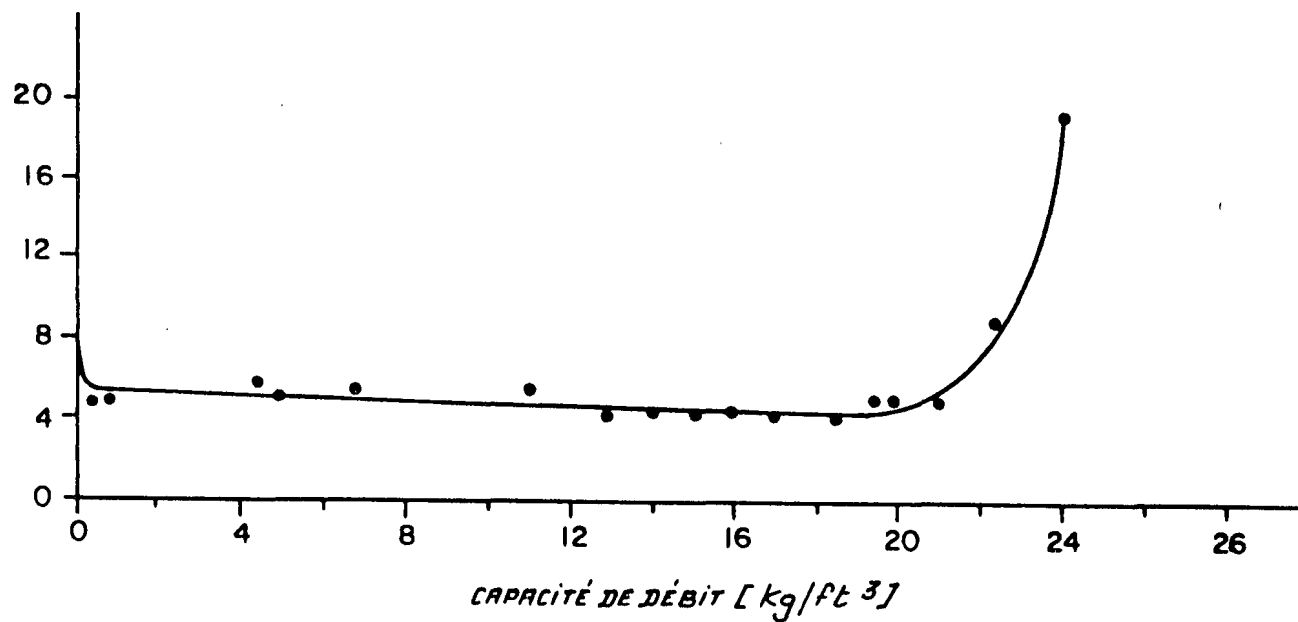


FIG. 7

DURETÉ DANS
EFFLUENT [PPM]

Bruxelles, le 28 juillet 1983
P.Pon.de NALCO CHEMICAL COMPANY
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

[Handwritten signature]

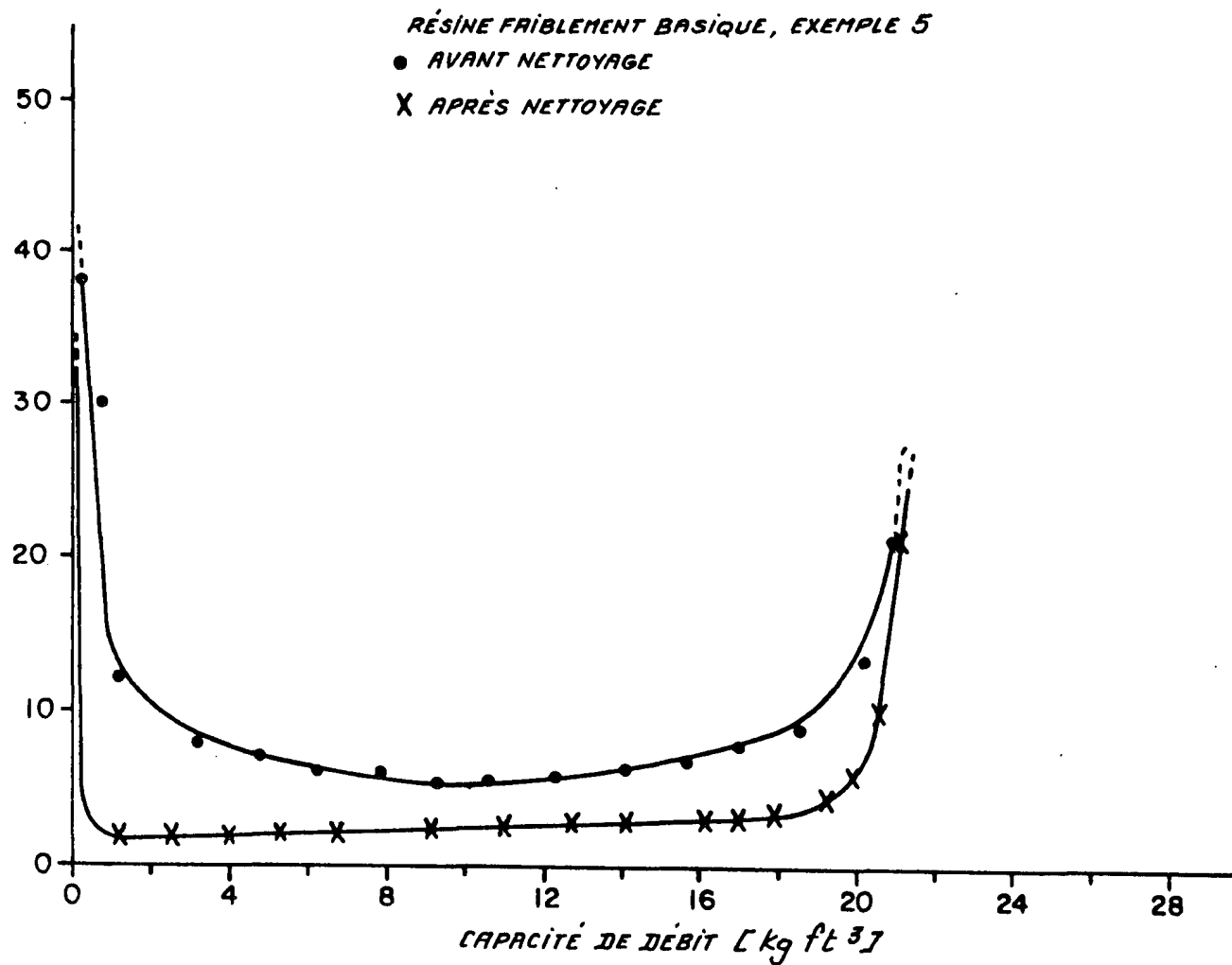


FIG. 8

CONDUCTIVITÉ
DE L'EFFLUENT
[μS]

CAPACITÉ DE DÉBIT [kg ft³]

Bruxelles, le 28 juillet 1983
P. Pon. de NALCO CHEMICAL COMPANY
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

[Signature]



RÉSINE FAIBLEMENT BASIQUE, 4 MOIS APRÈS
NETTOYAGE ET TRAITEMENT DE L'EXEMPLE 5

● INSTALLATION No. 1
X INSTALLATION No. 3

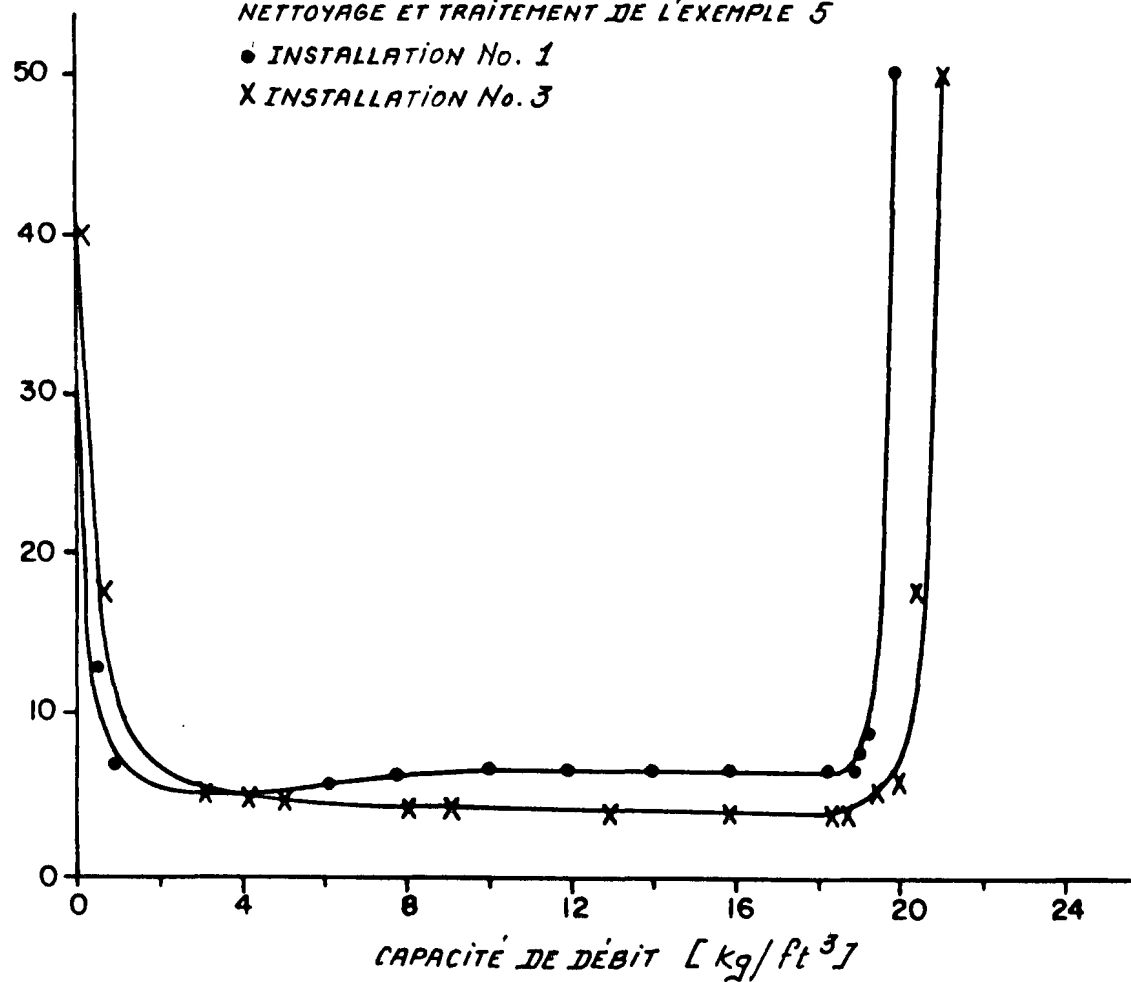


FIG. 9

DURETÉ DE
L'EFFLUENT
[PPM]

Bruxelles, le 28 juillet 1983
P. Pon. de NALCO CHEMICAL COMPANY
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

[Handwritten signature]

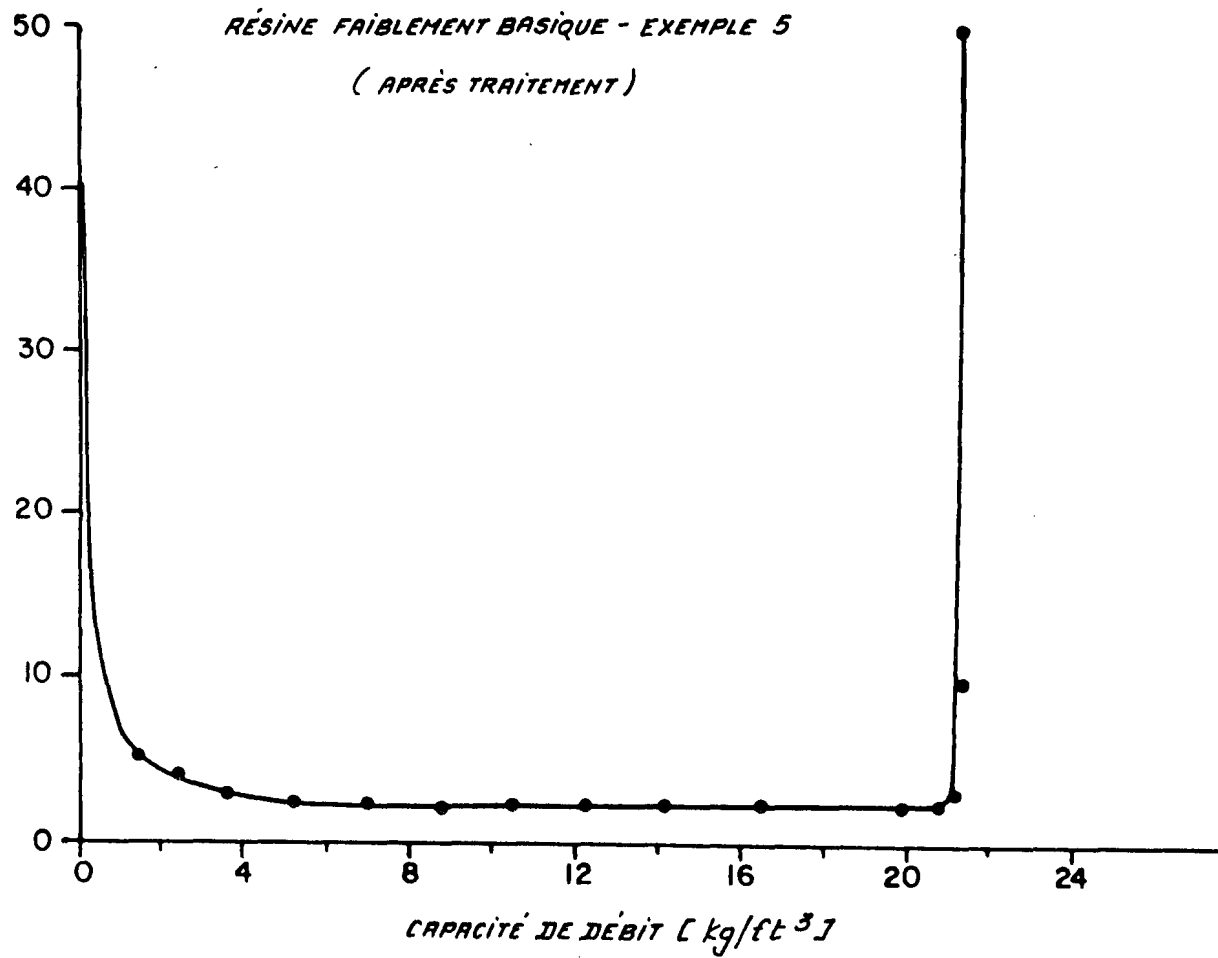


FIG.10

CONDUCTIVITÉ
DE L'EFFLUENT
[μ S]

Bruxelles, le 28 juillet 1983
P.Pon.de NALCO CHEMICAL COMPANY
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

[Handwritten signature]



BASE FAIBLE No. 3 - EXEMPLE 5
ÉCHANTILLONNÉE

- 1^{er} JOUR
- X 15^{me} JOUR
- ⊙ 31^{me} JOUR

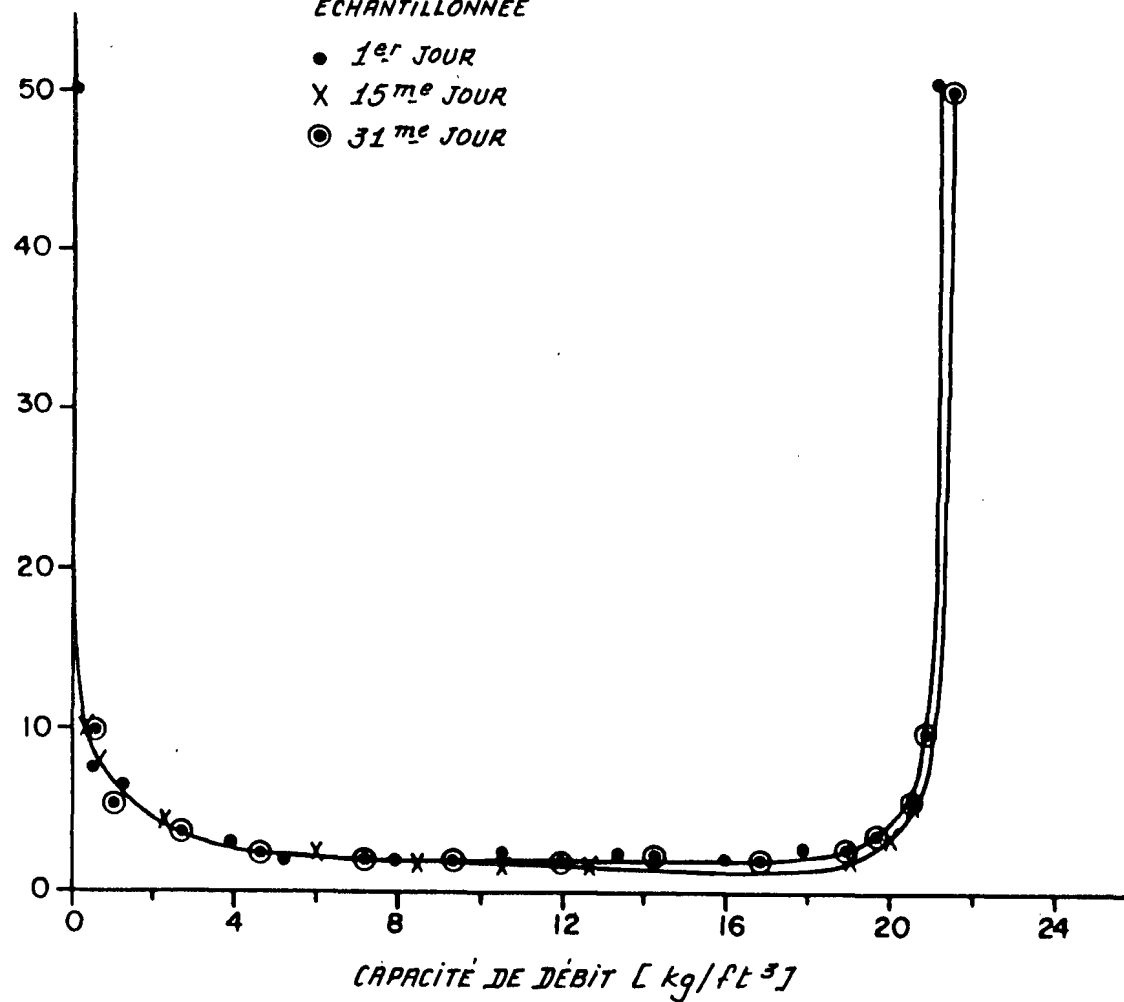


FIG. II

CONDUCTIVITÉ
DE L'EFFLUENT
[μ S]

Bruxelles, le 28 juillet 1983
P. Pon. de NALCO CHEMICAL COMPANY
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

[Handwritten signature]

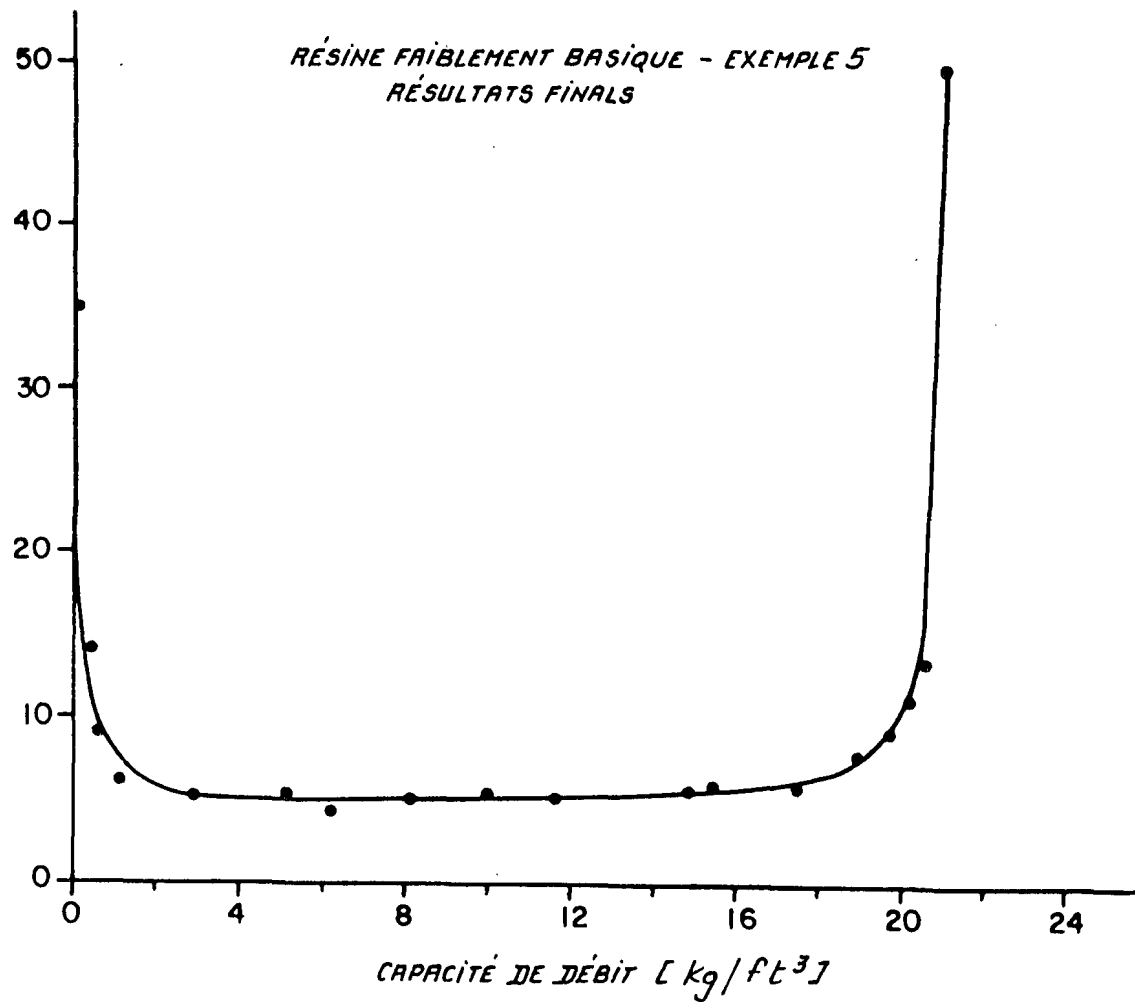


FIG.12

*CONDUCTIVITÉ
DE L'EFFLUENT
[μS]*

Bruxelles, le 28 juillet 1983
P.Pon.de NALCO CHEMICAL COMPANY
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

G. C. Plucker