



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 273 967**

⑤1 Int. Cl.:
C02F 1/50 (2006.01)
C02F 1/76 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **02080255 .9**
⑧6 Fecha de presentación : **29.05.1992**
⑧7 Número de publicación de la solicitud: **1293482**
⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **19.03.2003**

⑤4 Título: **Proceso para la desinfección de aguas.**

③0 Prioridad: **03.06.1991 IL 9835291**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2007

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2007

⑦3 Titular/es: **Bromine Compounds Ltd.**
Makleff House P.O.B. 180
Beer-Sheva 84101, IL

⑦2 Inventor/es: **Barak, Ayala**

⑦4 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la desinfección de aguas.

5 Antecedentes de la invención

La suciedad biológica del agua corriente es un problema conocido y bien documentado. Varios factores contribuyen al problema y gobiernan su alcance: la temperatura del agua; pH del agua; nutrientes orgánicos e inorgánicos, bien del aire sumergido en el sistema o de materiales que tienen lugar en el agua naturalmente o se suplen continuamente durante la operación de una planta; condiciones aeróbicas/anaeróbicas; la presencia/ausencia de la luz del sol, etc.

En el agua corriente se encuentran algas, hongos, bacterias, así como otras formas simples de vida. Los tipos de microorganismos y el alcance del crecimiento microbiano depende del origen del agua y de los otros factores.

El crecimiento biológico en el agua corriente puede ensuciar las tuberías, acelerar la corrosión, atacar la madera, disminuir la transferencia de calor, atascar filtros, causar imperfecciones en hojas de papel; descomponer mezclas de apresto y causar muchos otros procesos de interferencias.

Los biocidas oxidantes incluyendo cloro gaseoso, ácido hipocloroso, bromuro y otros agentes biocidas oxidantes se utilizan ampliamente en el agua corriente.

La "demanda de cloro" se define como la cantidad de cloro que se reduce o, de otro modo, se transforma en formas inertes de cloro por sustancias en el agua; y se han establecido métodos estándar para medirla. En esta descripción y reivindicaciones la "demanda de cloro" es según se mide mediante los procedimientos descritos en "Standard Methods for the examination of water and waste water", 16ª edición, Methods §409, páginas 316-319. Los métodos se basan en aplicar una dosis específica de cloro al medio y medir el cloro residual dejado después de un tiempo de contacto dado. Las sustancias consumidoras de cloro incluyen amonio y amino derivados; sulfuros, cianuros, cationes oxidables, pulpa de ligninos, almidón, azúcares, aceite, aditivos del tratamiento del agua como los inhibidores de la incrustación y de la corrosión.

El crecimiento microbiano en el agua y en las biopelículas contribuye a la demanda de cloro del agua y la demanda del cloro del sistema a tratar. Los biocidas oxidantes se encontraron que eran ineficaces en aguas que contenían un alta demanda de cloro, incluyendo los lodos pesados. Generalmente se recomiendan biocidas no oxidantes para tales aguas.

La cloración del agua con un alto contenido de amonio u otros amino derivados da como resultado la formación de cloraminas. Las cloraminas están descritas como pobres biocidas en relación al ácido hipocloroso o hipobromoso. Según la bibliografía, las cloraminas son lentas en reaccionar y pueden ser más persistentes en los sistemas acuosos (Manual del agua NALCO, 1988, PCT/US 89/02730 21.6.1989, Great Lakes Chem. Corp. Wat. Sci. Tech. 20 N° 11/12, págs. 385-39, 1988, por M.D. Sobsey y col., National Academy of Science, 1980, Drinking Water and Health, vol. 2, National Academy Press, Washington, D.C).

La cloraminación del agua potable tiene lugar cuando el cloro reacciona con pequeñas cantidades de amonio presentes o añadidas al agua.

La cloraminación tradicional ocurre con la adición de cloro libre a la cantidad total de agua para la reacción con pequeñas cantidades de amonio presentes en el agua, o añadido al agua en cantidades conocidas. Sólo una referencia describe la utilización de monocloroamina preformada para la desinfección posterior del agua potable (J. Beck y col., Aqua I, 25-33, 1986). En este trabajo, las cloraminas se formaron mezclando sulfato amónico y una disolución de hipoclorito a una concentración de 1000 ppm; el pH se ajustó a 7,5 antes del punto de la dosis para evitar la precipitación de carbonato.

Las cloraminas se utilizaron para controlar el crecimiento posterior de biosuciedad en la superficie de agua marina en plantas de osmosis inversa (Desalination 74, 51-67(1989) y solicitud de patente europea N° 90108872.4, 11.05.90, a Du Pont de Nemours and Company). Esta patente reivindica la utilización de cloramina para inhibir el nuevo crecimiento que sigue a la desclorinación en procesos líquidos corrientes que contienen material orgánico degradable por cloro, que cuando está en la forma degradada produce energía y es una fuente de carbono que es asimilable por los microorganismos. La cloramina para el proceso se produjo *in situ* añadiendo NH_3 gaseoso, NH_4OH , NH_4Cl o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Las fuentes de cloro fueron Cl_2 gaseoso, NaOCl , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ y cloro generado electrolíticamente.

Las cloraminas formadas *in situ* durante la clorinación de agua refrigerada que contiene amonio, se considera que no tienen efecto biocida en el tratamiento de las torres de refrigeración, ya que las cloraminas se desprenden rápidamente debido a su alta volatilidad [G. Holz Warth y col., Water Res. 18(1), 1421-1427 (1984)].

La desinfección de agua de desecho muy turbia utilizando cloro hubo mejorado cuando se añadió amonio al agua de desecho (*in situ*), cuando se permitieron tiempos de contacto mayores [Atasi Khalil Z. Y col.; Proc. Annu. Conf. Am. Water Works Assoc., 1988 (pt. 2), p. 1763-1770].

ES 2 273 967 T3

El bromuro de amonio no se mencionó como posible fuente de cloraminas. Las fuentes usuales son amonio, cloruro amónico y sulfato amónico.

Es un propósito de la invención proporcionar un proceso para eliminar microorganismos e inhibir la biosuciedad en aguas, especialmente en aguas refrigerantes y sistemas acuosos que tienen aguas con una alta demanda de cloro, y más especialmente en aguas refrigerantes y sistemas acuosos que tienen una alta demanda de cloro.

Es otro propósito de la invención proporcionar tal proceso que tiene un alto efecto biocida y una velocidad inicial de eliminación alta en aguas con alta demanda de cloro.

Es además otro propósito de la invención proporcionar tal proceso cuyo efecto biocida y sus propiedades sean constantes y predeterminadas.

Otros propósitos y ventajas de la invención serán aparentes al seguir con la descripción.

Resumen de la invención

Según la presente invención se proporciona un proceso para eliminar microorganismos y controlar la biosuciedad en aguas dulces con alta demanda de cloro, que comprende las etapas de mezclar un oxidante seleccionado entre gas Cl_2 , NaOCl , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ y cloro generado electrolíticamente y una sal de amonio en disolución, formando por ello una mezcla biocida, e inmediatamente después añadir dicha mezcla al sistema acuoso con alta demanda de cloro que se va a tratar, como se especifica en las reivindicaciones anexas 1 a 12. La frecuencia, duración y concentración debe determinarse en cada caso individual para que sea suficiente para el control de la biosuciedad.

Preferiblemente, los dos ingredientes se mezclan en un orden específico, y específicamente el oxidante se añade a la disolución de la sal de amonio. En una forma preferida de la invención, el oxidante es NaOCl y se añade lentamente a una disolución bien mezclada de sal de amonio diluida en el rango de 0,01% a 2% equimolar al cloro, preferiblemente hasta que una concentración final de cloro en la mezcla ha alcanzado 0,01-1% como cloro. La formación continua o bien por tandas de la disolución de biocida es eficaz.

La mezcla biocida se encontró que era más eficaz que otros biocidas oxidantes (tal como el cloro o el bromo) siempre que la demanda en el sistema de agua exceda 1,8 ppm Cl_2 de cada 2,0 ppm de Cl_2 en 60 minutos.

La razón molar N/Cl es preferiblemente 1:1. Se puede utilizar un exceso de N.

La temperatura del agua a la que se añade la mezcla, puede estar en la región de 10-60°C. La temperatura de la disolución de la sal de amonio debe estar a 10-30°C cuando se añade el NaOCl . El pH se controla por la concentración de la disolución de NaOCl ; preferiblemente el rango de pH debe ser 8,0-12,5. El ingrediente activo era eficaz a pH 7 y a pH 8. Se notó algo de disminución de la eficacia a pH 9.

La frecuencia y duración del tratamiento y las concentraciones de ingrediente activo necesarias para mantener buen control de la biosuciedad debe determinarse en cada caso individual. Sin embargo, se alcanzó buen control a un nivel de 3 mg/l como cloro (4,2 kg NH_4Br por 1000 m^3).

La mezcla biocida es muy eficaz para tratamiento de choque de sistemas sucios, incluso en casos en los que la demanda de agua es baja, y permite la utilización eficaz diaria de biocidas oxidantes. Un nivel de 9 mg/l (como cloro) es suficiente para limpiar un sistema sucio.

En formas preferidas de la invención, la mezcla se forma y se alimenta por tandas o bien continuamente por cualquier medio adecuado, tal como una bomba medidora o por gravedad.

La invención comprende las disoluciones preparadas como se ha descrito anteriormente.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

Los siguientes son ejemplos no limitativos de posibles aplicaciones del proceso:

Agua refrigerante circulante

Pasteurizador de fábrica de cerveza

Depuradora de aire

Evaporador de agua refrigerante

Depuradoras

Agua de vivero y laguna

ES 2 273 967 T3

Sistemas cerrados de refrigeración de agua

Desinfección de planta de alimentos

5 Blanqueamiento de pulpa y de papel

etc.

10 El proceso según la invención es compatible con otros tratamientos químicos del agua, inhibidores de corrosión e incrustación, etc.

Ejemplo 1

15 *Eficacia en tampón a pH 7,5 contra Pseudomonas sp.*

Dosis: 1 ppm como Cl₂

Demanda de cloro: 0,1 ppm de 1 ppm en 20 minutos

20 NH₄Br + NaOCl: concentración estándar: 1000 ppm as Cl₂

Preparación de la disolución estándar: se disolvió NH₄Br (2761 ppm) en agua desionizada. Se añadió NaOCl (2000 ppm como Cl₂) gota a gota rápidamente a la disolución de bromuro amónico mientras se agitaba la mezcla. La disolución estándar se utilizó inmediatamente.

25

TABLA I

30	Biocida	Supervivientes (cfu/ml)				después de	
		1	5	10	20	tiempo (minutos)	
	NaOCl	4 x 10 ⁶	1 x 10 ⁵	4 x 10 ²	0		
35	NaOCl+NaBr (1:1)	5 x 10 ³	4 x 10 ²	4 x 10	0		
	NH ₄ Br+NaOCl (1:1)	6 x 10 ⁶	2 x 10 ⁶	5 x 10 ³	0		
40	Control	-	-	-	9 x 10 ⁶		

Los resultados de la tabla I indican velocidades de eliminación más altas para NaOBr y NaOCl comparado con NH₄Br + NaOCl en agua con baja demanda de cloro.

45

Ejemplo 2

Eficacia de bromuro amónico a varios pHs

50 MO examinado: *bacillus mycoides*

Dosis: 2ppm como Cl₂

NH₄Br + NaOCl: razón molar 1:1; concentración estándar: 0,5%;

55

NH₄Br + NaOCl se mezclaba antes o se añadía *in situ* al tampón.

Demanda: 1,8 ppm de 2 ppm de Cl₂ en 60 minutos.

60

65

ES 2 273 967 T3

TABLA II

Supervivientes: cfu/ml

Tratamiento	pH = 7,0			pH = 8,0			pH = 9,0		
	60m	180m	24 h	60m	180m	24 h	60m	180m	24 h
NH ₄ Br+NaOCl									
Premezclado	7x10 ⁴	2x10 ⁴	2x10 ²	2x10 ⁵	9x10 ⁴	2x10 ²	1x10 ⁵	9x10 ⁴	1x10 ⁴
NH ₄ Br+NaOCl									
In situ	2x10 ⁵	6x10 ⁴	2x10 ⁴	1x10 ⁵	7x10 ⁴	1x10 ⁴	2x10 ⁵	1x10 ⁵	1x10 ⁵
NaOCl	1x10 ⁵	1x10 ⁵	1x10 ⁵	3x10 ⁵	1x10 ⁵	1x10 ⁵	1x10 ⁵	1x10 ⁵	1x10 ⁵
NaOCl+NaBr									
1:1	2x10 ⁵	1x10 ⁵	1x10 ⁵	3x10 ⁵	2x10 ⁵	2x10 ⁵	2x10 ⁵	1x10 ⁵	1x10 ⁵
Sin tratar	---	3x10 ⁶	5x10 ⁵	3x10 ⁶	---	1x10 ⁵	5x10 ⁵	---	4x10 ⁵

La tabla II muestra que la premezcla (NH₄Br + NaOCl) tiene un nivel más alto de eliminación comparada bien con NaOCl o NaOBr, según aumenta la demanda de cloro. La eficacia disminuyó ligeramente desde pH 8,0 a pH 9,0.

Ejemplo 3

Eficacia de NH₄Cl + NaOCl en agua tomada de un evaporador de zumo cítrico: comparación con biocidas no oxidantes

Demanda de agua: mayor de 30ppm de Cl₂ (de 30 ppm de Cl₂) en 60 minutos.

Concentración de la disolución estándar: (NH₄Cl + NaOCl): 1000 ppm.

Algicol II es una sal de amonio cuaternario.

TABLA III

Biocida	Dosis mg/l	Supervivientes (cfu/ml)			después de un tiempo (horas)		
		1	24	7 días			
Kathon	30	2 x 10 ⁶	7 x 10 ²	7 x 10 ²			
MBT	30	1 x 10 ⁶	1 x 10 ³	8 x 10 ²			
Algicol II	100	5 x 10 ⁶	4 x 10 ⁶	9 x 10 ⁶			
NH ₄ Cl+NaOCl	30	0	0	0			
Control	-	6 x 10 ⁶	3 x 10 ⁷	1 x 10 ⁷			

Los resultados en la tabla III indican que una mezcla de NH₄Cl + NaOCl era más eficaz que 3 biocidas no oxidantes en agua con alta demanda de cloro.

ES 2 273 967 T3

Ejemplo 4

Eficacia de biocidas oxidantes y no oxidantes en una mezcla de apresto de almidón (industria papelera)

La eficacia se midió a 60°C.

NH₄Br + NaOCl: concentración estándar 0,1%.

Dosis: 30 ppm de ingrediente activo.

Temperatura de incubación: 60°C.

TABLA IV

Biocida	MOs Supervivientes (cfu/ml)		después de tiempo (horas)	
	4	28	48	72
MBT	9 x 10 ⁴	4 x 10 ⁴	2 x 10 ⁴	2 x 10 ⁴
NaOCl+NaBr	4 x 10 ³	6 x 10 ⁵	3 x 10 ⁵	3 x 10 ⁶
NaOCl	4 x 10 ³	2 x 10 ⁶	3 x 10 ⁶	3 x 10 ⁶
NaOCl+NH ₄ Br	2 x 10	3	0	0
MIT	2 x 10 ⁴	2 x 10 ³	2 x 10 ³	1 x 10 ³
DBNPA	3 x 10 ⁴	2 x 10 ⁵	2 x 10 ⁵	1 x 10 ⁵
Control	1 x 10 ⁵	3 x 10 ⁵	8 x 10 ⁵	7 x 10 ⁵

Los resultados en la Tabla IV prueban que una mezcla de NH₄Br + NaOCl es más eficaz que otros biocidas oxidantes y no oxidantes en un medio de alta demanda.

Ejemplo 5

Cinéticas de eliminación de diversas mezclas de sales de amonio mezcladas con NaOCl en el agua de un evaporador de zumo cítrico

Dosis: 30 ppm como Cl₂.

Demanda: Mayor de 30 ppm de Cl₂ durante 10 minutos.

Concentración estándar de NH₄X + NaOCl: 0,1% como Cl₂.

TABLA V

Biocida	residuo como Cl ₂ libre (total) después de tiempo (minutos)			MOs supervivientes después de tiempo (minutos); aeróbico total/(anaeróbico total) cfu/ml		
	10	20	60	10	20	60
NH ₄ Cl+NaOCl	5 (10)	1 (2)	0 (0)	5x10 ² (4x10 ²)	3x10 ² (2x10 ²)	1x10 ² (3)
NH ₄ Br+NaOCl	0 (0)	0 (0)	0 (0)	4x10 ² (4x10 ²)	5x10 ² (4x10 ²)	5x10 ² (2x10 ²)
NH ₄ NO ₃ +NaOCl	6 (9)	-	0 (0)	4x10 ² (2x10)	4x10 ² (7)	8x10 (2)
NaOCl	0 (0)	0 (0)	0 (0)	2x10 ⁵ (8x10 ⁴)	2x10 ⁷ (3x10 ⁶)	1x10 ⁷ (3x10)
NaOCl+NaBr	0 (0)	0 (0)	0 (0)	2x10 ⁷ (4x10 ⁶)	1x10 ⁷ (3x10 ⁶)	2x10 ⁷ (2x10 ⁶)
CONTROL	---	---	---	---	---	2x10 ⁷ (6x10 ⁶)

ES 2 273 967 T3

Los resultados en la tabla V muestran que las mezclas de sales de amonio y NaOCl son eficaces en el control de microorganismos aeróbicos y anaeróbicos en agua con alta demanda de cloro. El control se alcanzó en 10 minutos. En estas condiciones ambos NaOCl y NaOBr están perjudicados por el medio. La mezcla de NH_4Br + NaOCl no dejó un residuo medible después de 10 minutos, aunque fue muy eficaz en reducir contajes viables en 10 minutos.

Ejemplo 6

Eficacia de biocidas oxidantes en agua tomada de una fábrica de papel (almacenaje espeso de lechada de pasta)

Dosis: 15 mg/l como Cl_2 .

Los microorganismos se incubaron a 37°C (total de contajes viables aeróbicos)

Concentración de disolución estándar: 0,1% como Cl_2 .

TABLA VI

Biocida	Contaje viable cfu/ml		después de tiempo (minutos) 25 (horas)
	30	70	
DBNPA	2×10^3	6×10	8×10
NaOCl	6×10^3	2×10^3	1×10^5
NaOCl + NaBr	1×10^4	5×10^3	2×10^6
NH_4Br + NaOCl	1	0	0
CONTROL	7×10^6	---	1×10^7

Los resultados en la tabla VI demuestran mayor eficacia para NH_4Br + NaOCl comparados con otros biocidas oxidantes en este agua pesadamente cargada.

Ejemplo 7

Eficacia de una serie de biocidas en desperdicios domésticos que contienen una alta concentración de aminas

Tiempo de contacto: 10 minutos.

Dosis: 60 ppm como Cl_2

Temperatura de incubación: 27°C.

Concentración estándar: 0,2%

N como NH_3 : 50 mg/l; pH: 6,10.

TABLA VII

Biocida	Residuo libre (total) como Cl_2 después de 10 minutos	MOs supervivientes (cfu/ml) después de 10 minutos		
		aerob.	anaerob.	hongos
NaOCl	0,2 (1,5)	9×10^2	3×10^3	2×10
NH_4Cl +NaOCl	3,0 (9,0)	2×10^2	4×10^2	0
DBNPA	0 (0)	2×10^6	5×10^5	0
Control	---	5×10^7	1×10^6	2×10

ES 2 273 967 T3

Los resultados en la tabla VII prueban que en presencia de una concentración elevada de NH_3 , el NaOCl fue menos efectivo que la premezcla $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOCl}$ para controlar el crecimiento microbiano (en agua con alta demanda de Cl_2); Se midió un buen control después de 10 minutos.

5 Ejemplo 8

Eficacia de biocidas oxidantes en desperdicios domésticos

Desperdicio doméstico sin tratar toscamente filtrado; tiempo de contacto: 10 minutos.

Concentración estándar: 0,5% como Cl_2 .

Dosis 20 ppm como Cl_2 .

TABLA VIII

Tratamiento	residuo como Cl_2 ppm libre (total)	Coli fecal cfu/ml	contaje total cfu/ml
NaOCl	0 (0)	5×10^5	6×10^6
NaOCl+NaBr (1:1)	0 (0)	3×10^5	7×10^6
NaOCl+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1:1)	0,05 (0,7)	3×10^3	3×10^4
Sin desinfectar		5×10^5	1×10^7

Los resultados en la tabla VIII prueban que la premezcla $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ con NaOCl resultaron en menos contajes viables de coli fecal y de contajes totales.

En agua de desperdicio con elevada carga orgánica, este método de desinfección fue superior a desinfectar con NaOCl o bien con NaOBr.

Ejemplo 9

Eficacia de biocidas en presencia de anti-incrustación y tratamiento inhibidor de la corrosión (CWC)

Concentración estándar: 0,5% como Cl_2 .

Eficacia contra *pseudomonas sp.*

CWC: 100 mg/l

PH: 9,0

Tiempo de contacto: 5 horas

TABLA IX

Tratamiento	dosis mg/l	Supervivientes en el tampón	Supervivientes en CWC (100 mg/l)
DBNPA	4	0	4×10^6
BCDMH	4	0	3×10^5
$\text{NH}_4\text{Br} + \text{NaOCl}$	1	0	1×10^3
	5	0	2×10

ES 2 273 967 T3

Los resultados en la tabla IX prueban que en presencia de inhibidores de la incrustación y la corrosión, la eficacia de varios biocidas disminuyó hasta tal punto que se tuvieron que añadir dosis mucho mayores de biocidas para mantener un buen control. La mezcla de NH_4Br + NaOCl fue menos perjudicada por el CWC y estableció un buen control microbiano y de algas incluso en presencia de CWC.

Ejemplo 10

Comparación de premezcla y formación in situ de sales amonio y de NaOCl

Agua de una planta de proceso de maíz; alta demanda de Cl_2 .

Dosis: 12 ppm.

NH_4Cl + NaOCl : concentración estándar: 1%

NH_4Br + NaOCl : concentración estándar: 0,5%

Las disoluciones estándares se formaron a pH 14,0; 7,0, 4,0 y en agua.

Para la adición *in situ*: tanto el NH_4X como el NaOCl se disolvieron al pH apropiado.

TABLA X

Supervivientes cfu/ml (contaje total después de tiempo en minutos) Tampón

Tratamiento	pH: 14,0		pH: 7,0		pH: 4,0		H ₂ O	
	60	180	60	180	60	180	60	180
$\text{NH}_4\text{Br} + \text{NaOCl}$	1×10^6	8×10^5	2×10^5	1×10^6	1×10^6	1×10^6	6×10^4	1×10^4
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOCl}$	1×10^5	1×10^5	6×10^4	6×10^3	7×10^5	1×10^6	5×10^4	7×10^3
$\text{NH}_4\text{Br} + \text{NaOCl}$	1×10^6	2×10^6	---	---	2×10^6	2×10^6	5×10^6	---
<i>In situ</i>								
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOCl}$	8×10^5	2×10^5	---	---	1×10^6	1×10^6	2×10^6	2×10^6
<i>In situ</i>								
NaOCl	---	---	---	---	---	---	2×10^6	2×10^6
$\text{NaOCl} + \text{NaBr}$	---	---	---	---	---	---	3×10^6	3×10^6
Control							4×10^6	---

Los resultados en la tabla X prueban que la eficacia mostrada por las mezclas de NH_4X + NaOCl depende del pH y de la manera de formación de la disolución de la mezcla. La adición de los dos ingredientes al agua *in situ* dio como resultado una eficacia más baja a cualquiera de los pHs examinados.

La mezcla estándar de NH_4Br + NaOCl fue más eficaz cuando se preparó agua que cuando se preparó en tampón a pH 7,0. Cuando la disolución estándar se preparó a un pH alto o bajo fue menos eficaz.

Ejemplo 11

Dependencia de la eficacia de las mezclas de NH_4Br + NaOCl en las concentraciones de la disolución estándar

El trabajo se llevó a cabo en agua de deshecho industrial.

Los concentrados estándares se prepararon en tampón a pH 7,0.

Dosis del biocida: 4 ppm como Cl_2 .

TABLA XI

	Tratamiento	Supervivientes cfu/ml		
		contaje total	después de tiempo	(minutos)
	NH ₄ Br + NaOCl	10	60	180
5	2%	6 x 10 ⁴	1 x 10 ⁴	2 x 10 ³
10	1%	2 x 10 ⁵	3 x 10 ⁴	3 x 10 ⁴
	0,5%	7 x 10 ⁴	2 x 10 ⁴	4 x 10 ³
	0,01%	2 x 10 ⁶	---	2 x 10 ⁶
15	<i>in situ</i>	5 x 10 ⁵	3 x 10 ⁵	5 x 10 ⁵
	NaOCl	9 x 10 ⁵	---	7 x 10 ⁵
20	Control	1 x 10 ⁶	---	---

Los resultados en la tabla XI prueban que la eficacia mostrada por las mezclas se correlacionaban con la concentración de las disoluciones estándares. La eficacia más alta se midió con una concentración estándar igual a 0,5% como Cl₂. Se obtuvo una tendencia similar cuando las disoluciones estándares se prepararon en agua en lugar de en tampón (véase tabla X) (La eficacia más alta medida en tampón a un nivel de 2% como Cl₂ resulta del pH más alto de esta mezcla).

Experimentos de campo

Ejemplo I

Torre de refrigeración 1

Torre de refrigeración: volumen contenido 1000 m³

Velocidad de circulación: 500 m³/h

Inhibidor de la incrustación y la corrosión: CWC: 100 mg/l

La torre se controló alimentada con bajo nivel de BCDMH (0,6-1,2 kg/día). La utilización de BCDMH fue eficaz siempre que las composiciones se ablandaron en cambiadores de iones.

Cuando el CWC (100 mg/l de fosfonato) reemplazó la utilización de cambiadores de iones, dosis mucho más altas de BCDMH (4-5 kg/día) no fueron suficientes para evitar la biosuciedad y el crecimiento de algas.

El sistema fue alimentado con NH₄Br + NaOCl de choque. Dosis total: 75 litros de NaOCl (10%) 12, 6 kg de NH₄Br: La mezcla se alimentó durante 1,5 horas. Este tratamiento de choque limpió el sistema.

Se alimentó entonces con una dosis pesada de 25 litros de NaOCl (10% como Cl₂) (+ 4,2 kg NH₄Br) la torre de refrigeración una vez en dos a tres días. La torre de refrigeración se mantuvo limpia, sin crecimiento aparente de biosuciedad o algas. Un residuo medible de 0,6-0,4 ppm (como cloro total) se midió en el agua 24 y 48 horas después de alimentar la mezcla.

Ejemplo II

Torre de refrigeración 2

Planta de proceso de maíz.

Volumen contenido: 20 m³.

Velocidad de circulación: 300 m³/h

PH: 7,5-8,0

Temperatura del agua: 36°C-57°C.

ES 2 273 967 T3

Esta torre se trató con BCDMH (1,50-2,26 kg/día) diariamente. Debido a una alta carga orgánica en el agua, el crecimiento de biopelícula era muy rápido. El tratamiento con BCDMH fue efectivo para controlar el crecimiento diario de películas, pero no fue efectivo contra lodos pesados que cubrían la torre de refrigeración.

- 5 Una adición diaria de 3 litros de NaOCl (7% como Cl_2) mezclado con 0,35 kg de NH_4Br controlaron las biopelículas nuevamente formadas a diario así como el lodo y el crecimiento de algas que cubrían la torre de refrigeración, y dejaron un sistema de refrigeración limpio después de tres semanas de tratamiento diario sin necesidad de tratamiento de choque.

10 Ejemplo III

Mezcla de apresto de almidón

Fábrica de papel, apresto de almidón

15

Volumen contenido: 20 m³

Velocidad de flujo: 8,33 m³/h (6% de almidón en agua)

20

pH aproximadamente 8,0

Temperatura: 50°C-70°C

- 25 La mezcla de apresto se recircula en una prensa de apresto a través de un filtro (80 micras). Velocidad de circulación: 6 m³/h. La mezcla de apresto se había tratado previamente con NaOCl (10% como Cl_2), la cual se añadió cada 8 horas (30 litros por porción). Con este tratamiento, los filtros debían lavarse una vez cada dos horas.

Se substituyó la utilización de NaOCl por una mezcla de NH_4Br + NaOCl (concentración estándar 0,5% como Cl_2).

- 30 Una adición de NaOCl (13 litros de 10% como Cl_2) y NH_4Br (2,5 kg) tres veces al día (cada ocho horas) mantuvo los filtros en la prensa de apresto limpios; el tratamiento con NH_4Br + NaOCl era compatible con un tinte azul añadido a la mezcla del apresto, y no blanqueó el almidón azul, a diferencia del NaOCl.

- 35 Se han descrito una variedad de realizaciones de la invención con fines ilustrativos, pero se entenderá que no son limitativas y que la invención se puede llevar a cabo por personas expertas en la técnica con muchas modificaciones, variaciones y adaptaciones, sin salirse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para eliminar microorganismos y controlar la biosuciedad en aguas dulces con alta demanda de cloro, que comprende las etapas de mezclar un oxidante seleccionado entre gas Cl_2 , NaOCl , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ y cloro generado electrolíticamente y una sal de amonio en disolución, formando por ello una mezcla biocida, e inmediatamente después añadir dicha mezcla al sistema acuoso con alta demanda de cloro que se va a tratar.
- 10 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal de amonio se elige entre sulfatos y nitratos.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla se forma añadiendo el oxidante a una disolución de la sal de amonio.
- 15 4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el oxidante es una disolución de NaOCl .
5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el oxidante es NaOCl y se añade a una disolución bien mezclada de la sal de amonio diluida en el intervalo de 0,01% a 2% equimolar al cloro, hasta que la concentración final de cloro en la mezcla ha alcanzado 0,01%, como cloro.
- 20 6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mínima demanda del agua es 1,8 ppm de 2,0 ppm de Cl_2 después de 60 minutos.
7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla se añade al agua a se tratada en un nivel diario de al menos 2 mg/l como Cl_2 .
- 25 8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la razón molar N/Cl en la mezcla es 1:1-1:3.
9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura de la mezcla es 10-30°C.
- 30 10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla se produce y se añade continuamente al agua a ser tratada.
11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las aguas dulces con alta demanda de cloro son aguas en circulación.
- 35 12. Proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que las aguas dulces con alta demanda de cloro son aguas en recirculación.