

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 340**

51 Int. Cl.:

C02F 1/76 (2006.01)

D21F 1/66 (2006.01)

C02F 1/50 (2006.01)

C02F 103/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2009 E 09751739 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 2297046**

54 Título: **Química para control eficaz de los microbios con corrosividad reducida de la fase gaseosa en los sistemas de procesamiento de pasta papelera y papel**

30 Prioridad:

23.05.2008 US 55775
27.02.2009 US 156134

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.02.2014

73 Titular/es:

KEMIRA OYJ (100.0%)
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI

72 Inventor/es:

NELSON, MARK;
KOLARI, MARKO y
AHOLA, JUHANA

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 442 340 T3

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

DESCRIPCIÓN

Química para control eficaz de los microbios con corrosividad reducida de la fase gaseosa en los sistemas de procesamiento de pasta papelera y papel

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 Esta solicitud se refiere a métodos químicos mejorados para control de microbios en sistemas acuosos, y en particular en sistemas de aprovechamiento de pasta papelera y papel.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 Un problema común en los sistemas de procesamiento de pasta papelera y papel es la formación de biofilm, o limo, en las superficies de los componentes del sistema. El biofilm está causado por bacterias en las diversas aguas de proceso del sistema. Las bacterias en el agua puede existir en una forma flotante libre (conocida como forma planctónica) o pueden estar fijadas a superficies (conocidas como sésiles). Ciertas bacterias en las aguas de proceso tales como *Deinococcus* y *Meiothermus* prefieren el estado sésil y son formadores de biofilm particularmente efectivos. Estas bacterias, si están presentes en cantidades suficientes, pueden fijarse rápidamente a las superficies del sistema y acumularse hasta niveles indeseables.

- 15 El biofilm causa varios problemas en estos sistemas. Por ejemplo, las masas de biofilm que se desprenden de las superficies del sistema pueden ser arrastradas a las aguas de la pasta papelera y formarse en la hoja de papel. Las masas de biofilm debilitan la hoja de papel formada y pueden hacer que la misma se desgarre o causar agujeros en el papel. El aclaramiento de los desgarros o la eliminación de las secciones dañadas da como resultado tiempos de parada del sistema, pérdida de producto papel, eficiencia reducida y costes incrementados. Por consiguiente, es deseable tanto minimizar las bacterias en las aguas de proceso como prevenir la formación de biofilm en las superficies del sistema. Un método tradicional para controlar los problemas de biofilm consiste en añadir productos químicos de control de los microbios a las aguas de proceso.

- 20 Las hidantoínas halogenadas, tales como bromoclorodimetilhidantoína, son agentes conocidos de control de los microbios. Sweeny et al. (Patente U.S. No. 6.429.181) expone que las hidantoínas parcialmente halogenadas tales como monoclorodimetilhidantoína (MCDMH) son eficaces para destruir los microbios en los sistemas de pasta papelera y papel sin efectos adversos sobre los aditivos químicos utilizados en el sistema. Las hidantoínas halogenadas son eficaces para destruir las bacterias en estado sésil y prevenir las formaciones de limo, pero son más caras que algunos otros métodos conocidos de control químico de los microbios.

- 30 Las haloaminas, tales como cloraminas y bromaminas, son también productos químicos conocidos para control de los microbios. Las haloaminas pueden formarse por combinación de una fuente de amonio, tal como sulfato de amonio, cloruro de amonio, bromuro de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio o cualquier otra sal de amonio, con inclusión de urea, con un oxidante tal como hipoclorito de sodio. Las haloaminas son menos caras de producir que las hidantoínas halogenadas y por esta razón están convirtiéndose en un producto químico más preferido para el control de los microbios en los sistemas de procesamiento de papel y pasta papelera. Las haloaminas son eficaces para minimizar los niveles de bacterias planctónicas en las aguas de proceso y prevenir la formación de limo en la superficie del sistema, pero cuando se encuentran en su fase de vapor pueden ser muy corrosivas para los componentes del sistema. La tendencia a la evaporación de las haloaminas puede ser órdenes de magnitud mayor que la del hipoclorito de sodio.

- 40 Otros tipos de controles con productos químicos, tales como el dióxido de cloro, pueden utilizarse también para control de los microbios. El dióxido de cloro es un biocida satisfactorio debido a que la eficacia bactericida del ClO_2 no se ve influida sustancialmente por el pH, y ClO_2 deja sub-productos de desinfección tóxicos. Sin embargo, el dióxido de cloro, cuando se dosifica en el agua de proceso se mantiene en forma gaseosa y adolece por tanto de los mismos problemas de corrosión de la fase gaseosa que las haloaminas.

- 45 Adicionalmente, se ha encontrado que las bacterias que permanecen en los sistemas tratados con haloamina o dióxido de cloro, tal como en los depósitos de baja circulación, son algunos de los peores formadores de limo. En los casos en que la química con haloamina o el dióxido de cloro ha perdido el control de los microbios, ha ocurrido un brote rápido e importante de limo. Razones típicas para la pérdida de control incluyen fallos del equipo de alimentación o infra-dosificación para reducir costes.

- 50 La corrosión es un problema particular en el "bucle corto", o sección de circulación corta, de una máquina de fabricación de papel, y en la sección subsiguiente de prensado y secado. En un proceso típico de pasta papelera y papel, el stock de pasta se pasa a una caja de alimentación que distribuye el stock de pasta sobre una cinta sinfín móvil en una sección de formación. La hoja de papel se forma en la sección de formación y se envía luego a prensas y secadores para acabado. El bucle corto es un sistema que recircula y recicla el exceso de agua del stock de pasta. El exceso de agua se recoge en un foso de tela metálica en la sección de formación y posteriormente una parte mayor del mismo se recircula de nuevo a la caja de alimentación para reutilización. Aunque muchos tanques, tuberías y otras estructuras sumergidas de los sistemas de pasta papelera y papel están hechos típicamente a base de acero inoxidable resistente a los ácidos, muchos componentes por encima del nivel de la superficie del agua, y en

la sección de prensas y secadores, están hechos de materiales de acero dulce. Estos componentes se ven especialmente afectados por tanto desfavorablemente por la corrosión de la fase gaseosa cuando se utilizan químicas de haloamina o dióxido de cloro para control de los microbios.

5 En la práctica, los ahorros de costes que resultan de la utilización de haloaminas o dióxido de cloro para control de los microbios contrarrestan los problemas de corrosión de la fase gaseosa en estos sistemas. Sin embargo, sería deseable emplear un método químico para control de los microbios que se beneficie de los ahorros de costes alcanzables por el uso de haloaminas o dióxido de cloro y que minimice al mismo tiempo la corrosión de la fase gaseosa de los componentes de acero de la máquina.

10 JP 2003 104 804 se refiere a un método de destrucción de microbios en un sistema acuoso. WO 2006 113 221 se refiere a métodos para reducir la corrosión asociada al dióxido de carbono.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 de las reivindicaciones adjuntas a esta memoria.

15 La hidantoína halogenada es con preferencia una dialquil-hidantoína total o parcialmente halogenada, y más con preferencia 5,5-dimetil-hidantoína o 5-metil-5-etil-hidantoína cloradas.

La haloamina es con preferencia una monohaloamina, dihaloamina, trihaloamina, o una combinación de las mismas, y más con preferencia formadas por combinación de una fuente de amonio y un oxidante.

La hidantoína halogenada y la haloamina mantienen una compatibilidad satisfactoria una con otra en ausencia de exceso de cloro libre.

20 BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

FIG. 1 es un diagrama esquemático simplificado de un sistema de procesamiento de pasta papelera y papel.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

25 Las prácticas actuales han demostrado que el mantenimiento del bucle corto de la máquina de fabricación de papel exento de biofilm con química de haloamina o dióxido de cloro para control de los microbios requiere adición continua o periódica de haloamina o dióxido de cloro en el bucle corto de la máquina de fabricación de papel. Esto plantea un riesgo importante de corrosión de la fase gaseosa. Sorprendentemente, se ha encontrado que la corrosión en el bucle corto de la máquina de fabricación de papel puede eliminarse o al menos reducirse notablemente por aplicación continua o periódica de química de hidantoína halogenada, sea sin presencia alguna de haloamina en el bucle corto o en presencia de niveles bajos de haloaminas en el bucle corto. Las bajas cantidades de haloamina en el bucle corto reducen el riesgo de corrosión de la fase gaseosa, mientras que la adición de hidantoína halogenada mantiene el bucle corto exento de limo, proporcionando el beneficio de un coste global bajo. La combinación de esta química no pone en compromiso la eficacia del control de los microbios en el sistema. Las bajas cantidades de haloamina en el bucle corto pueden ser debidas a un nivel de dosificación bajo en el bucle corto, o debidas a haloamina de fondo, v.g. haloamina residual que fluye en el bucle corto procedente de otras partes del proceso.

35 La presente solicitud está dirigida a un método de control de los microbios basado en química de haloaminas para uso en sistemas de procesamiento de pasta papelera y papel. El método de la haloamina de acuerdo con la invención utiliza un control del crecimiento de microbios y biofilm basado en química de hidantoínas halogenadas en partes seleccionadas del sistema en las que, en caso contrario, podría ocurrir corrosión por la haloamina en su fase gaseosa, tal como en el bucle corto del sistema de procesamiento de la pasta y el papel. Otras áreas sensibles a la corrosión de la fase gaseosa son la sección de prensas y la sección de secadores. Asimismo, las áreas de agua de rociado en el bucle corto o la sección de prensas son propensas a la corrosión de la fase gaseosa. Las características y ventajas de la presente invención se describen más adelante con respecto a posibles realizaciones en un sistema de procesamiento de pasta papelera y papel; sin embargo, como será reconocido por las personas con experiencia ordinaria en la técnica, muchas otras realizaciones son posibles y están permitidas por la descripción siguiente.

40 Como se ha descrito arriba, se ha llegado a conocer que uno cualquiera de haloaminas, dióxido de cloro o hidantoínas halogenadas pueden utilizarse para control de los microbios en las aguas de la máquina de pasta papelera y papel. El uso de más de una de estas químicas en el mismo sistema, sin embargo, no ha sido llevado a la práctica. Además, no se ha presentado previamente evidencia alguna de que las haloaminas sean compatibles con las hidantoínas halogenadas. Por el contrario, la literatura anterior estimula el uso cuidadoso del cloro cuando se realiza química de haloaminas para control de los microbios en la máquina de fabricación de papel. Por ejemplo, es sabido que deberían utilizarse concentraciones equimolares de bromuro de amonio y cloro activo, o concentraciones equimolares de otras sales de amonio y cloro activo a fin de obtener el producto de haloamina beneficioso. Ratios elevadas de cloro activo a nitrógeno no producirán las monohaloaminas beneficiosas. Por ello, se consideraba con

anterioridad que las hidantoínas halogenadas no deberían utilizarse en el mismo sistema que la química de haloaminas, porque se creía que este producto químico sería consumido o degradado por el otro, dando como resultado un comportamiento desfavorable del control de los microbios por estos productos químicos. Sin embargo, como se expone más adelante, los solicitantes han descubierto sorprendentemente que estas químicas pueden sumarse en el mismo sistema, sin un número sustancial de reacciones cruzadas perjudiciales, si los productos químicos se preparan en ratios compatibles y si no existe un exceso sustancial de cloro libre en el agua. Las hidantoínas halogenadas reducen así la corrosión de la fase gaseosa en el sistema sin poner en compromiso la eficiencia total de control de los microbios en el sistema.

En una realización, la haloamina combinada y la microsonda de la química de hidantoínas halogenadas así como el sistema de control de crecimiento del biofilm se emplean en un sistema de procesamiento de pasta y papel tal como el ilustrado en Fig. 1.

En una realización preferida, se utiliza haloamina (cloramina o bromamina) en combinación con hidantoína halogenada en el sistema de procesamiento de pasta papelerera y papel. En esta realización, la haloamina es con preferencia una cloramina, que puede formarse por combinación de una sal de amonio y una fuente de cloro activa. Una sal de amonio preferida es sulfato de amonio y una fuente de cloro preferida es hipoclorito de sodio. Cuando se combinan sulfato de amonio e hipoclorito de sodio en condiciones alcalinas, se forma monocloramina (MCA). En otra realización preferida, la sal de amonio es bromuro de amonio. Cuando se combina con hipoclorito de sodio en condiciones alcalinas, se forma una haloamina que contiene bromo (bromamina BA).

Una hidantoína halogenada preferida es dialquil-hidantoína total o parcialmente halogenada, tal como 5,5-dimetilhidantoína o 5-metil-5-etil-hidantoína. Una hidantoína halogenada más preferida es monocloro-5,5-dimetilhidantoína, MCDMH, que puede formarse por combinación de una hidantoína líquida e hipoclorito de sodio de acuerdo con el proceso descrito en la Patente U.S. No. 6.429.181, de Sweeny et al., cuya exposición se incorpora en esta memoria por referencia. Otras hidantoínas halogenadas que podrían utilizarse en los procesos descritos en esta memoria incluyen clorobromo-5,5-dimetilhidantoína, dicloro-5,5-dimetilhidantoína, dibromo-5,5-dimetilhidantoína, monobromo-5,5-dimetilhidantoína, una dialquil-hidantoína parcialmente halogenada formada por mezcla de dialquil-hidantoína con un oxidante que contiene halógeno, o una combinación de las mismas.

Aunque la haloamina y/o la hidantoína halogenada pueden formarse por combinación de las composiciones precursoras en las aguas de proceso, es preferible preformar la haloamina y la hidantoína halogenada, y añadirlas luego a las aguas de proceso.

La química de haloaminas para control de los microbios se utiliza generalmente en todo el sistema para minimizar los niveles de bacterias planctónicas en el sistema y prevenir la formación de biofilm en las superficies del sistema. La haloamina puede añadirse prácticamente en cualquier punto del sistema a fin de mantener en general el control de los microbios en todo el sistema. En esta realización, la haloamina no se añade con preferencia al bucle corto, aunque es posible que pequeñas cantidades de haloamina se añadan en el bucle corto con tal que las concentraciones sean lo bastante bajas para minimizar el riesgo de corrosión de la fase gaseosa por la haloamina en las secciones del bucle corto, las prensas y/o los secadores del sistema.

Haciendo ahora referencia a un sistema ilustrativo de procesamiento de pasta y papel 100 como el que se muestra en Fig. 1 únicamente para propósitos ilustrativos, la pasta papelerera procedente de la fábrica de pasta 110, las desintegradoras de pasta 120, y el sistema de papeles rotos 130 se bombean al depósito de mezcla de la máquina de fabricación de papel 140.

La pasta papelerera se bombea luego al bucle corto 200 del sistema 100, que incluye la caja de alimentación 210, la sección de conformación 220 y el foso de tela metálica 230. Las hojas de papel se forman en la sección de formación 220 y se envían a las prensas y los secadores 300.

Una parte de papel recuperado y fibras residuales no conformadas procedentes del foso de tela metálica 230 vuelven a la caja de alimentación 210, mientras que la otra parte del agua recuperada y las fibras residuales no conformadas salen del bucle corto 200 y se bombean al silo de agua de fabricación 240, combinándose luego con agua y fibras que proceden del foso de lecho 150 en el economizador 160. El economizador 160 concentra las fibras residuales como stock recuperado 180 y recircula el stock recuperado 180 a el depósito de mezcla 140 de la máquina de fabricación de papel. El agua se recupera en la sección de recuperación de agua 170 y se reutiliza como agua de dilución 190 para importar pasta de la fábrica de pasta 110, las desintegradoras de pasta 120 y en el depósito de mezcla de la máquina de fabricación de papel 140. Una pequeña parte del agua en la sección de recuperación de agua 170 se envía a un tanque de agua de rociado 400 y se utiliza en los rociadores, v.g., en la sección de conformación 220.

Los productos químicos para control de los microbios en el sistema 100 pueden inyectarse en puntos múltiples a lo largo de todo el sistema. Puntos de inyección ilustrativos, pero en absoluto limitantes, ilustrados en Fig. 1 incluyen:

Punto de Inyección A: en las desintegradoras de pasta 120 o corrientes de proceso aguas arriba/aguas abajo de las desintegradoras de pasta;

Punto de Inyección B: en el sistema de papel roto 130, o corrientes de proceso aguas arriba/aguas abajo de las vasijas contenidas en ellas;

Punto de Inyección C: en el foso de lecho 150, o corrientes de proceso aguas arriba/aguas abajo del foso de lecho;

5 Punto de Inyección D: en la sección de recuperación de agua 170;

Punto de Inyección E: en el foso de tela metálica 230 (en el bucle corto 200), o corrientes de proceso aguas arriba/aguas abajo del foso;

Punto de Inyección F: en el depósito de mezcla de la máquina de fabricación de papel 140, o corrientes de proceso aguas arriba/aguas abajo del depósito; y

10 Punto de Inyección G: tanque de agua de rociado 400, o corrientes de proceso aguas arriba/aguas abajo del tanque.

15 En una realización, se añade haloamina en los puntos de inyección A, B, C y D. La hidantoína halogenada se añade con preferencia en el foso de tela metálica 230 en el punto de inyección E, en el depósito de mezcla 140 de la máquina de fabricación de papel en el punto de inyección F, y el tanque de agua de rociado 400 en el punto de inyección G. Alternativamente, sin embargo, se añade únicamente hidantoína halogenada en el foso de tela metálica 230 en el punto de inyección E. Se reconocerá que el sistema puede incluir puntos de inyección adicionales no descritos arriba, o que uno o más de los puntos de inyección arriba descritos podría omitirse en el sistema.

20 Las Tablas 1 y 2 de los Ejemplos de Referencia 1 y 2 siguientes demuestran que la corrosión de la fase gaseosa se minimiza si la ratio de hidantoína halogenada a haloamina se mantiene aproximadamente en 4:1 o mayor (basada en el contenido total de cloro activo). Se comprenderá, sin embargo, que los datos proporcionados en estos ejemplos se obtuvieron en condiciones de laboratorio, y que un profesional experto podría determinar ratios apropiadas de hidantoína halogenada a haloamina que minimizarían la corrosión de la fase gaseosa en los sistemas actuales de pasta papelera y papel.

25 Como se ha expuesto, en una realización una haloamina preferida para uso en el proceso es MCA. Otra haloamina preferida es una haloamina que contiene bromo (bromamina, BA). La MCA o BA se añade con preferencia en un proceso continuo, y con preferencia se alimenta para proporcionar una concentración total de cloro activo comprendida entre aproximadamente 0,1 y 5 ppm en todas las partes del sistema tratadas con haloamina. Más con preferencia, la concentración de cloro activo en estas partes del sistema es aproximadamente 0,75-2 ppm.

30 Alternativamente, la dosificación de limo podría utilizarse para introducir la haloamina en la corriente de proceso. Una concentración preferida para MCA o BA en un sistema de este tipo podría ser aproximadamente 1-10 ppm, prefiriéndose particularmente una concentración de 3-7 ppm. Los limos se alimentarían con preferencia durante aproximadamente 3-30 minutos cada uno aproximadamente 6-24 veces al día, y se alimentarían con más preferencia durante aproximadamente 5-15 minutos cada uno aproximadamente 12-24 horas al día. La dosificación de limo, como se ha hecho referencia anteriormente a la misma en esta memoria, es un término conocido por un experto en la técnica y se refiere a la dosificación periódica, o por lotes, de productos químicos en el sistema, en contraste con un método de dosificación continuo como se ha descrito arriba.

35 En una realización (que no forma parte de la presente invención) se utiliza control de la química del dióxido de cloro. El dióxido de cloro se añade con preferencia en un proceso continuo, y se alimenta con preferencia para proporcionar una concentración total de cloro activo de aproximadamente 0,1 a 10 ppm a lo largo es las partes tratadas del sistema. De modo más preferible, la concentración de cloro activo en estas partes del sistema es aproximadamente 1-4 ppm.

40 Alternativamente, podría utilizarse dosificación del limo para introducir el dióxido de cloro en la corriente de proceso. Una concentración preferida para ClO₂ en un sistema de este tipo sería aproximadamente 1-15 ppm, siendo particularmente preferida 3-7 ppm. Los limos se alimentarían con preferencia durante aproximadamente 3-30 minutos cada uno aproximadamente 6-24 veces al día, y se alimentarían con más preferencia durante aproximadamente 5-15 minutos cada uno aproximadamente 12-24 veces al día.

45 La hidantoína halogenada se utiliza con preferencia en partes direccionadas del sistema en las que la corrosión de fase gaseosa es más problemática, es decir, en partes del sistema que tienen componentes fabricados a partir de acero inoxidable no resistente a los ácidos y otros grados de acero dulce. El bucle corto 200 es una localización particularmente preferida para dosificación de la química de hidantoínas halogenadas, debido al potencial para volatilización y debido a que los componentes en la sección subsiguiente de prensas y secadores presentan un riesgo elevado de corrosión de la fase gaseosa. Otra localización preferida para hidantoínas halogenada es en el tanque de agua de rociado 400 de la máquina de fabricación de papel o cartón, dado que esta agua se utiliza a menudo en rociadores así como en el bucle corto o sección de prensas, y presenta un riesgo de posible volatilización de la haloamina o el dióxido de cloro.

La hidantoína halogenada, que en una realización es hidantoína parcialmente halogenada, tal como MCDMH, se dosifica con preferencia en tapones en el sistema. La MCDMH se dosifica con preferencia para proporcionar una concentración de cloro activo de 1-15 ppm en la corriente a tratar. Una dosis preferida es 3-8 ppm como cloro activo. Las dosificaciones de limo se realizan con preferencia 1-12 veces al día durante aproximadamente 5-90 minutos cada una. Más con preferencia, los limos se añaden aproximadamente 3-6 veces al día durante aproximadamente 15-45 minutos cada vez.

Alternativamente, la MCDMH podría añadirse en un proceso continuo, y con preferencia se alimenta para dar una concentración mínima de cloro activo de aproximadamente 0,1-5 ppm en la corriente a tratar. Más con preferencia, la concentración total de cloro activo en la corriente de proceso es aproximadamente 0,5-2 ppm. Todas las concentraciones expresadas en esta memoria se refieren a cloro activo en la corriente de proceso a tratar.

Como se ha expuesto, aunque las hidantoínas halogenadas son más costosas de producir que las haloaminas (o el dióxido de cloro) y por tanto no son una elección tan atractiva en el control de los niveles de bacterias planctónicas en las aguas de procesamiento de pasta papelera y papel, utilizando generalmente control de haloamina (y opcionalmente dióxido de cloro) a lo largo de la mayor parte del sistema y utilizando control de hidantoínas halogenadas en partes seleccionadas del sistema, es posible aprovechar la ventaja del coste y las ventajas bactericidas de la haloamina (o el dióxido de cloro) mientras se utilizan también hidantoínas halogenadas para minimizar la corrosión de la fase gaseosa de la maquinaria de la pasta papelera y del papel. El uso de hidantoínas halogenadas en el bucle corto 200, por ejemplo, da como resultado menos arrastre de haloamina (o dióxido de cloro) a los sistemas de prensas y secadores, que son especialmente propensos a la corrosión de la fase gaseosa.

Se reconocerá que aunque es preferible utilizar química de hidantoínas halogenadas sólo en las áreas propensas a la corrosión de la fase gaseosa tales como los puntos de inyección E y G representados en Fig. 1 (debido al mayor coste actual de utilización de la química de hidantoínas halogenadas en comparación con la química de haloaminas o dióxido de cloro), teniendo en cuenta las compatibilidades químicas previamente no reconocidas y sorprendentes descritas en esta memoria, la química de hidantoínas halogenadas podría utilizarse con química de haloaminas en otras partes del sistema de pasta y papel. La química de hidantoínas halogenadas podría utilizarse de hecho con química de haloaminas en todo el sistema y podría añadirse en cualquiera de los puntos de inyección (A→G) ilustrados en Fig. 1 o en otros puntos de inyección no representados en Fig. 1.

Los ejemplos no limitantes siguientes demuestran la corrosión reducida de la fase gaseosa que resulta cuando se utilizan haloaminas en combinación con hidantoínas halogenadas. Estos ejemplos ilustran también la compatibilidad sorprendente entre las haloaminas y las hidantoínas halogenadas. Las hidantoínas halogenadas reducen por tanto la corrosión de la fase gaseosa en un sistema acuoso sin poner en compromiso la eficiencia de destrucción de los otros biocidas en el sistema.

EJEMPLO DE REFERENCIA 1:

Este experimento de laboratorio se realizó con agua circulante recogida de una máquina de fabricación de papel que producía papel fino recubierto de pasta de abedul, pino y eucalipto. El contenido de bacterias aerobias de la muestra se midió con Plate Count Agar (PCA) y con un tiempo de incubación de 2 días a 45°C. La muestra contenía bacterias aerobias en una concentración de 5.000 CFU/ml. El pH de la muestra era 7,5. El agua de circulación de la máquina de fabricación de papel se dividió en 7 vasos de vidrio. Se puso horizontalmente una placa de acero encima de cada vaso. Las placas metálicas utilizadas en este estudio eran acero al carbono (EN 10149-2 (C 0,058%, Si 0,183%, Mn 1,79%, Al 0,035%, Ti 0,127%).

Se prepararon productos químicos recientes inmediatamente antes del experimento. Una solución al 15% de dimetilhidantoína se mezcló en proporciones equimolares con hipoclorito de sodio, obteniéndose una mezcla de monoclora-dimetilhidantoína (MCDMH) con un contenido total de cloro activo de 5,6%. Una solución diluida de sulfato de amonio, con pH ajustado a 9,5, se mezcló en proporciones equimolares con hipoclorito de sodio, para producir una solución de monoclaramina (MCA) con un contenido total de cloro activo de 1,0%.

Los productos químicos se dosificaron en los vasos sobre la base de contenido total de cloro activo. Los vasos se mantuvieron en reposo sobre una mesa a la temperatura ambiente. 60 minutos después de la dosificación inicial, se midió la eficacia de destrucción por extensión en placas de una muestra de cada vaso (PCA, 45°C, 2 d). La dosificación de los productos químicos se repitió 6 horas más tarde, con las mismas dosificaciones. Las placas de acero se observaron regularmente y se registraron cualesquiera signos de corrosión de la fase gaseosa.

La Tabla 1 ilustra la eficacia bactericida relativa y la corrosividad de la fase gaseosa de MCDMH, MCA, y MCDMH en combinación con MCA en el agua circulante de la máquina de fabricación de papel.

TABLA 1

Tratamiento	Dosificación (mg/l, Cl ₂ activo total)	CFU/ml (tiempo de contacto 60 min)	Dosificación acumulada (mg/l, Cl ₂ activo total)	Corrosión de la fase gaseosa de los recortes de acero	
				1 día	4 días
Referencia sin tratar	0	5×10^3	0	-	-
MCA	5	$< 5 \times 10^1$	10	++	++++
MCA	10	$< 5 \times 10^1$	20	+++	++++
MCDMH	5	$< 5 \times 10^1$	10	-	-
MCDMH	10	$< 5 \times 10^1$	20	-	-
MCA + MCDMH	1+4	$< 5 \times 10^1$	2 + 8	+	+
MCA + MCDMH	2+8	$< 5 \times 10^1$	4 + 16	+	+

MCA = monocloramina, MCDMH = monoclora-5,5-dimetilhidantoína

Después de 1 día, los recortes de acero encima del vaso de referencia o los vasos tratados con MCDMH no exhibían signo alguno de corrosión, mientras que los recortes encima de los vasos que contenían MCA exhibían una corrosión muy clara visible a simple vista. La corrosión de los recortes de acero encima de los vasos que contenían 5
 10
 15
 20
 25
 30

EJEMPLO de Referencia 2:

Este experimento de laboratorio se realizó con agua circulante recogida de una máquina de fabricación de papel que producía un papel fino recubierto. La muestra contenía 1.500.000 CFU/ml de bacterias aerobias (2 d, 45°C). El pH de la muestra era 7,5, y el potencial de oxidación-reducción (ORP) + 151 mV. El agua de circulación de la máquina de fabricación de papel se dividió en 10 vasos de vidrio. Se puso horizontalmente una placa de acero encima de cada vaso. Las placas metálicas eran del mismo acero al carbono que en el Ejemplo 1. Los productos químicos nuevos se prepararon inmediatamente antes del experimento. Un 15% de la solución de dimetilhidantoína se mezcló en proporciones equimolares con hipoclorito de sodio, obteniéndose una mezcla de monoclordimetilhidantoína (MCDMH) con un contenido total de cloro activo de 5,6%. Una solución diluida de sulfato de amonio, con pH ajustado a 9,5, se mezcló en proporciones equimolares con hipoclorito de sodio, para producir una solución de monocloramina (MCA) con un contenido total de cloro activo de 1,0%. Se mezcló una solución diluida de bromuro de amonio en proporciones equimolares con hipoclorito de sodio (pH de la mezcla aproximadamente 10), produciendo una solución biocida de cloramina activada con bromo (bromamina, BA) con un contenido total de cloro activo de 0,3%. Se recogió una solución de dióxido de cloro de una fábrica de pasta, con contenido total de cloro activo de 1,3%. Los productos químicos se dosificaron en los vasos de precipitados sobre la base de contenido total de cloro activo. Los vasos de precipitados se mantuvieron en reposo en una mesa a la temperatura ambiente. Dos horas después de la dosificación inicial, se midió la eficacia de destrucción por extensión en placa de una muestra de cada vaso (recuento total de bacterias, 2 d, 45°C). Las placas de acero se observaron regularmente y se registraron cualesquiera signos de corrosión de la fase gaseosa.

La Tabla 2 ilustra la eficacia bactericida relativa y la corrosividad de la fase gaseosa de MCDMH, MCA, BA o ClO₂ solos, y MCDMH en combinación con los otros oxidantes en el agua circulante de la máquina de fabricación de papel.

TABLA 2

Tratamiento	Dosificación (mg/l, Cl ₂ activo total)	CFU/ml (tiempo de contacto 2 h)	Corrosión de la fase gaseosa de los recortes de acero	
			1 día	4 días
Referencia sin tratar	0	$1,5 \times 10^6$	-	-

ES 2 442 340 T3

Tratamiento	Dosificación (mg/l, Cl ₂ activo total)	CFU/ml (tiempo de contacto 2 h)	Corrosión de la fase gaseosa de los recortes de acero	
			1 día	4 días
MCA	10	$< 2 \times 10^2$	+++	++++
MCDMH	10	$< 2 \times 10^2$	-	-
BA	10	$< 2 \times 10^2$	+++	++++
ClO ₂	15	$< 2 \times 10^2$	+++	+++
MCDMH + MCA	9 + 1	$< 2 \times 10^2$	-	+
MCDMH + BA	8 + 2	$< 2 \times 10^2$	+	++
MCDMH + BA	9 + 1	$< 2 \times 10^2$	-	+
MCDMH + ClO ₂	13 + 2	$< 2 \times 10^2$	-	+
MCDMH + ClO ₂	9 + 1	$< 2 \times 10^2$	-	+

MCA = monoclaramina, BA = bromamina, MCDMH = monocloro-5,5-dimetilhidantoína, ClO₂ = dióxido de cloro

Después de un día, los recortes de acero encima del vaso de referencia y el vaso tratado con MCDMH no exhibían síntoma alguno de corrosión, mientras que los recortes encima de los vasos que contenían MCA, BA o dióxido de cloro exhibían una corrosión muy clara de la fase gaseosa visible a simple vista. La corrosión de los recortes de acero encima de los vasos que contenían la mixtura MCDMH+MCA, la mixtura MCDMH+BA, o la mixtura MCDMH+ClO₂ era claramente menor que en el caso de MCA, Ba o ClO₂ solos. Sin embargo, los recuentos bacterianos demostraban que todos los tratamientos destruían eficazmente las bacterias, con reducción >99,9%. Los resultados sugieren que una vía eficaz para reducir el riesgo de corrosión de la fase gaseosa consiste en reducir la proporción de MCA, BA o ClO₂ comparados con MCDMH, mientras que se mantiene la eficacia satisfactoria de destrucción de los microbios.

Ejemplo de Referencia 3:

Se prepararon soluciones recientes de MCA y MCDMH a la temperatura ambiente. Se dividió agua del grifo en cinco recipientes y se trató como sigue:

- A. MCA 3,00 mg/l (como cloro activo total), formada a partir de sulfato de amonio diluido y ajustado en pH (Fennosurf 580) e hipoclorito de sodio.
- B. DMH (Fennosurf 300) mezclada con hipoclorito de sodio en ratio molar 1:1 para formar MCDMH; dosificada a aproximadamente 2,5 ppm como cloro activo total.
- C. DMH (Fennosurf 300) mezclada con hipoclorito de sodio en ratio molar 1:2 para formar MCDMH y HOCl libre (ácido hipocloroso, o cloro libre) en una ratio 1:1; dosificada a aproximadamente 5 ppm como cloro activo total.
- D. Mixtura de A y B en una ratio volumétrica 1:1.
- E. Mixtura de A y C en una ratio volumétrica 1:1.

Las mixturas se dejaron en reposo durante 20 horas. El cloro activo total se midió regularmente con un kit de test Hach DPD.

TABLA 3

Mixtura	Cloro Activo Total (mg/l)						
	0 min.	15 min.	30 min.	45 min.	60 min.	2 horas	20 horas
A. MCA 3 ppm	2,84	2,90	2,80	2,76	2,68	2,74	2,34
B. MCDMH 2,5 ppm	2,47	2,44	2,51	2,52	2,39	2,39	1,80
C. MCDMH 2,5 ppm + HOCl libre 2,5 ppm	4,96	4,80	4,52	4,07	3,88	3,56	1,96
D. A+B (1:1)	2,64	2,68	2,52	2,51	2,43	2,28	1,46
E. A+C (1:1)	1,92	1,62	1,65	1,45	1,48	1,39	0,86

En la mixtura D, se mezclaron dos soluciones con concentración prácticamente igual de cloro activo total. Después de la mezcladura, el cloro activo total medido era prácticamente el mismo. Los resultados indican que MCA y MCDMH pueden dosificarse satisfactoriamente en el mismo medio acuoso y al mismo tiempo sin pérdida significativa alguna de halógeno activo.

- 5 En la mixtura E, el contenido de cloro activo total esperado de la mezcladura de las soluciones A y C era aproximadamente 4 ppm. Sin embargo, los resultados mostrados arriba indican que un exceso HOCl libre degradará rápidamente la MCA, y se registra cierta pérdida de cloro activo.

Ejemplo de Referencia 4:

- 10 El estudio se continuó por inclusión de otra mixtura de DMH (Fennosurf 300) y HOCl, en una ratio molar de aproximadamente 1:1,3, en el test.

TABLA 4

Mixtura	Cloro Activo Total (mg/l)			
	0 min.	10 min.	30 min.	2 horas
A. MCA 2,5 ppm	2,43	2,23	2,12	2,24
B. MCDMH 2,5 ppm (DMH:hipoclorito de sodio en una ratio molar 1:1)	2,53	2,28	2,28	2,45
C. MCDMH 2,5 ppm + HOCl 0,7 ppm (ratio 1:1,3)	2,89	2,61	2,43	2,46
D. MCDMH 2,5 ppm + HOCl 2,5 ppm (ratio 1:2)	4,41	3,80	3,47	3,14
E. A+B	2,20	2,28	2,28	2,30
F. A+C	2,26	2,22	2,39	2,37
G. A+D	3,15	2,11	1,06	1,44

Los resultados ilustrados arriba confirman los del Ejemplo 3:

- 15 • La hidantoína parcialmente halogenada (en este caso MCDMH formada a partir de Fennosurf 300 e hipoclorito) y monocloramina (formada a partir de sulfato de amonio diluido (Fennosurf 580) e hipoclorito de sodio) pueden dosificarse satisfactoriamente juntos en el mismo medio acuoso si se utilizan ratios compatibles de hidantoína y HOCl (en este ejemplo 1 mol de DMH para \leq 1,3 moles de HOCl se comportaban satisfactoriamente).
- 20 • En la mixtura G, el contenido total esperado de cloro activo era aproximadamente 4 ppm. Sin embargo, los resultados indicaban que un exceso de HOCl libre (tal como 1 mol de DMH para 2 moles de HOCl) degrada rápidamente la MCA y se registrará cierta pérdida de cloro activo.

25 Como ilustran los Ejemplos 3 y 4, se muestra compatibilidad de MCA y MCDMH para ratios molares de DMH a hipoclorito hasta aproximadamente 1:1,3. Se encontró que el hipoclorito libre en exceso de una ratio de aproximadamente 1:2 daba como resultado una pérdida más perjudicial de MCA, y que se registraba cierta pérdida de cloro activo. Es verosímil que ciertas ratios molares de DMH a hipoclorito comprendidas entre aproximadamente 1:1,3 y 1:2 proporcionen también una compatibilidad adecuada entre MCA y MCDMH. Se encuentran en curso estudios adicionales para aclarar el límite superior aceptable para la ratio de DMH a hipoclorito. Una ratio molar preferida cuando se combinan DMH e hipoclorito es de aproximadamente 1:1 a 1:1,7.

EJEMPLO de Referencia 5:

- 30 Este experimento de laboratorio se realizó con agua circulante recogida de una máquina de fabricación de papel que producía papel de copias sin recubrimiento a pH 8. La muestra se dividió en 8 botellas de vidrio. Se pusieron 2 recortes de 20 mm x 50 mm de acero EN 10149-2 con bajo contenido de carbono colgando verticalmente en la fase de aire de cada botella. Las botellas se mantuvieron en reposo sobre una mesa a la temperatura ambiente. Se prepararon productos químicos recientes inmediatamente antes del experimento. Una solución al 15% de dimetilhidantoína se mezcló en proporciones equimolares con hipoclorito de sodio, obteniéndose una mixtura de
- 35 monocloro-5,5-dimetilhidantoína (MCDMH) con contenido total de cloro activo de 5,6%. Una solución diluida de sulfato de amonio, ajustada en pH a 9,5, se mezcló en proporciones equimolares con hipoclorito de sodio, para producir una solución de monocloramina (MCA) con contenido total de cloro activo de 1,0%. Los productos químicos se dosificaron en las botellas sobre la base de contenido total de cloro activo. Se añadió la misma dosis 3 veces a
- 40 cada botella durante el periodo experimental. Los recortes de acero se observaron regularmente y se registraron cualesquiera signos de corrosión de la fase gaseosa. Al final del experimento, los recortes se lavaron con ácido, se midieron las pérdidas de peso y se calcularon las tasas de corrosión.

La tabla 5 ilustra la corrosividad de la fase gaseosa de MCDMH a MCA sola, y MCDMH en combinación con MCA en el agua circulante de la máquina de fabricación de papel.

TABLA 5

Tratamiento	Dosificación (mg/l, Cl ₂ activo total)	Corrosión de la fase gaseosa de los recortes de acero después de 7 días	
		Visual	Tasa de corrosión (µm/año)
Referencia sin tratar	0	-	4
MCA	5	+++	21
MCDMH	5	-	7
MCA	10	++++	44
MCDMH	10	-	6
MCDMH + MCA	5 + 5	+++	19
MCDMH + MCA	8 + 2	+	12
MCDMH +	9 + 1	-	7
MCA			

MCA = monocloramina; MCDMH = monoclora-5,5-dimetilhidantoína

- 5 Los resultados de este test de corrosión de la fase gaseosa durante una semana confirmaron los resultados de los estudios previos - la MCA era sustancialmente más corrosiva que la MCDMH para concentraciones de uso similares sobre la base de cloro activo total. La corrosión de los recortes de acero en la fase gaseosa de las botellas que contenían MCDMH y MCA en mixtura era sustancialmente menor que con MCA sola, y con preferencia cuando MCDMH era 80% o más del contenido total de cloro activo. Estos resultados sugieren que una manera eficaz para reducir el riesgo de corrosión de la fase gaseosa consiste en reducir la proporción de MCA comparada con MCDMH, en tanto que se mantiene la eficacia satisfactoria de destrucción de los microbios.
- 10

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para control del crecimiento de biofilm o microorganismos en un sistema acuoso, comprendiendo el proceso añadir una hidantoína halogenada al sistema acuoso en combinación con una haloamina,

caracterizado porque:

- 5 la hidantoína halogenada se añade al sistema acuoso en una parte del sistema susceptible de corrosión de la fase gaseosa; y
- la haloamina se añade en otras partes del sistema.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el sistema acuoso es un sistema de fabricación de pasta papelerera, papel o cartón.
- 10 3. El proceso de la reivindicación 1, en el cual la hidantoína halogenada es dialquil-hidantoína total o parcialmente halogenada.
4. El proceso de la reivindicación 1, en el cual la hidantoína halogenada es 5,5-dimetil-hidantoína o 5-metil-5-etil-hidantoína, y con preferencia en el cual la hidantoína halogenada es clorobromo-5,5-dimetilhidantoína, dicloro-5,5-dimetilhidantoína, dibromo-5,5-dimetilhidantoína, monocloro-5,5-dimetilhidantoína, monobromo-5,5-dimetilhidantoína, una dialquil-hidantoína parcialmente halogenada formada por mezcla de dialquil-hidantoína con un oxidante que contiene halógeno, o una combinación de las mismas.
- 15 5. El proceso de la reivindicación 4, en el cual el oxidante que contiene halógeno es hipoclorito, ácido hipobromoso, un agente sólido que libera cloro activo, o una combinación de los mismos.
6. El proceso de la reivindicación 1, en el cual la haloamina es una monohaloamina, dihaloamina, trihaloamina o una combinación de las mismas, y preferiblemente la haloamina es monocloramina, monobromamina, bromocloramina o una combinación de las mismas.
- 20 7. El proceso de la reivindicación 1, en el cual la haloamina se forma previamente por reacción de una sal de amonio con un oxidante o se forma in situ en el sistema acuoso añadiendo por separado una sal de amonio y un oxidante al sistema acuoso.
- 25 8. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el sistema acuoso es un sistema de fabricación de pasta papelerera, papel o cartón y en el cual la parte del sistema susceptible de corrosión de la fase gaseosa es un bucle corto o una sección de prensas y secadores, y en el cual el bucle corto comprende una caja de alimentación, una sección de formación y un foso de tela metálica.
9. El proceso de la reivindicación 8, en el cual el sistema acuoso comprende adicionalmente un depósito de mezcla de la máquina de fabricación de papel y la hidantoína halogenada se añade al sistema acuoso antes de o en el foso de tela metálica, el depósito de mezcla de la máquina de fabricación de papel o ambos, y con preferencia en el cual la hidantoína halogenada se añade al foso de tela metálica.
- 30 10. El proceso de la reivindicación 8, en el cual la parte del sistema susceptible de corrosión de la fase gaseosa es una sección de conformación y prensado de una máquina de fabricación de papel o cartón que utiliza agua de ducha y en la cual la hidantoína halogenada se añade al agua de ducha de la máquina de fabricación de papel o cartón.
- 35 11. El proceso de la reivindicación 1, en el cual la hidantoína halogenada se añade en una cantidad suficiente para control del crecimiento de biofilm en ausencia de haloaminas o con haloaminas presentes en cantidades tan bajas que la corrosión de la fase gaseosa se minimiza en una o más partes del sistema que son susceptibles de corrosión de la fase gaseosa.
- 40 12. El proceso de la reivindicación 3, en el cual la hidantoína parcialmente halogenada y la haloamina se añaden al sistema acuoso en cantidades tales que la ratio molar de hidantoína a cloro libre es menor que 2, con preferencia tales que la ratio molar de hidantoína a cloro libre está comprendida entre 1,0 y 1,7, y más con preferencia tales que la ratio molar de hidantoína a cloro libre está comprendida entre 1,0 y 1,3.
- 45 13. El proceso de la reivindicación 1, en el cual la hidantoína halogenada y la haloamina se añaden cada una independientemente al sistema acuoso en un proceso continuo, un proceso de lotes, o una combinación de un proceso continuo y un proceso de lotes.

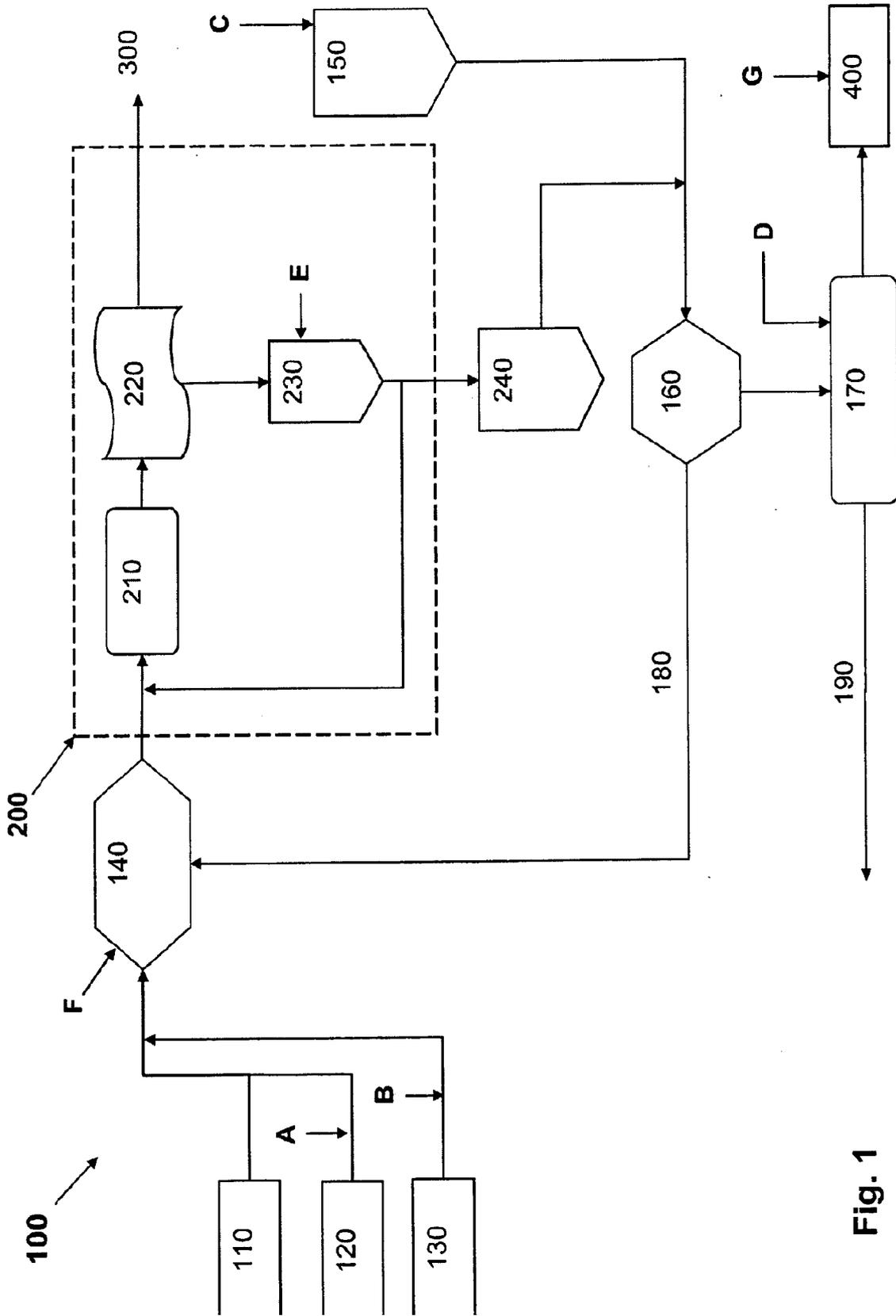


Fig. 1