

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 462 315**

51 Int. Cl.:

B01D 21/01 (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

C02F 103/00 (2006.01)

C02F 103/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2004** **E 04763533 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014** **EP 1651324**

54 Título: **Agente floculante acuoso alcalino, procedimiento para la preparación de un agente floculante acuoso alcalino y de un agente floculante sólido, así como su uso**

30 Prioridad:

29.07.2003 DE 10334521

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

22.05.2014

73 Titular/es:

**P & W INVEST
VERMOGENSVERWALTUNGSGESELLSCHAFT
MBH (100.0%)
CAROLA-BLOME STRASSE 7
5020 SALZBURG, AT**

72 Inventor/es:

**POLAK, WALTER y
SCHWAIGER, HERBERT**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 462 315 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

Agente floculante acuoso alcalino, procedimiento para la preparación de un agente floculante acuoso alcalino y de un agente floculante sólido, así como su uso

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un agente floculante acuoso alcalino (A) y de un agente floculante y de sedimentación sólido (B), a un agente floculante acuoso alcalino (A) a base de un extracto acuoso alcalino de arcilla salífera ("Werklaist"), a su uso para la elaboración del agua, así como al uso del agente floculante y de sedimentación sólido (B) para el tratamiento del agua de estanques.

Junto a piscinas y piscinas de agua natural artificialmente instaladas en el sector público así como también en el privado, los así denominados estanques para nadar o bañarse instalados "de forma artificial", así como también "biotopos" gozan de una popularidad cada vez mayor. El mayor problema de estos estanques instalados artificialmente y biotopos estriba en que con el paso del tiempo se produce una modificación del aspecto en lo que se refiere al agua. Esta modificación puede producirse también al cabo de varios años. Cuando el sistema ecológico está en orden, el agua es la mayoría de las veces bonita y transparente. Por norma general, a la persona a la que le gustan los estanques no es consciente de los procesos y conexiones ecológicos, químicos, físicos y biológicos o bien microbiológicos, de modo que muchas veces predomina la errónea opinión de que un estanque instalado de forma artificial es equiparable a unas aguas naturales. Tal como han demostrado observaciones en la práctica y suficientes estudios, un sistema ecológico natural no se puede trasladar 1:1 a un estanque instalado artificialmente. La problemática principal es la "reanimación y removilización" de sustancias orgánicas e inorgánicas que tienen lugar en los pequeños estanques para bañarse debido a la escasa profundidad. Las aguas naturales tienen habitualmente una profundidad mayor y, con ello, no se produce tan fácilmente una reanimación de dichas sustancias, las cuales están depositadas a mayor profundidad en forma de biomasa y sedimentos. Independientemente del agua clara y estética con una transparencia del agua suficiente, las condiciones higiénicas no deben ser de modo alguno ignoradas. Dado que, por norma general, en un estanque para nadar de este tipo, en comparación con aguas naturales o con un lago, el volumen de agua o bien la cantidad de agua puesta a disposición para un solo bañista es esencialmente menor – también tiene lugar muchas veces una adición demasiado pequeña de agua fresca – tampoco se han de excluir nunca por completo problemas microbiológicos.

En comparación con una piscina al aire libre instalada artificialmente, en la que la calidad del agua puede ser controlada con elevada exactitud mediante floculación, filtración y adición de agentes desinfectantes con sencillas mediciones y parámetros conocidos, de modo que por parte del agua de la piscina no existan riesgos de infección algunos para el visitante, este no es el caso en un estanque para nadar instalado artificialmente. En este caso, a la larga sólo será posible y conveniente apoyar, con ayuda de dispositivos técnicos, el cuidado del agua – en el caso concreto el circuito biológico -. Después de que en este caso se separen agentes desinfectantes para el agua clásicos de acción oxidativa, que se emplean en la piscina tales como, p. ej., cloro o cloro/dióxido de cloro así como otros agentes desinfectantes conocidos para el agua, debería tener lugar al menos una filtración por floculación o bien debería existir la posibilidad de una aspiración de los sedimentos y depósitos que se encuentran en el fondo.

Respecto al amplio estado conocido de la técnica:

El documento EP 0 070 365 A1 da a conocer un procedimiento para la preparación de un agente líquido para mejorar la calidad de agua contaminada, en particular de agua de aguas naturales, baños y aguas residuales. Para ello, se habilita una disolución acuosa de una base inorgánica, debiendo encontrarse su valor del pH por encima de 12. En la disolución acuosa de la base inorgánica se incorpora "Haselgebirge" o una mezcla de "Haselgebirge" con "Werklaist" o "Werklaist" solo. Se agita durante 2 a 5 horas. El valor del pH de la disolución obtenida de este modo se ajusta, mediante la adición de ácido o lejía, a un valor que puede oscilar entre 7,5 y 10,5. La disolución es separada de los componentes no disueltos después de su deposición. La disolución acuosa alcalina resultante muestra propiedades de floculación.

El documento AT 324 967 B se refiere a un agente para la purificación de agua contaminada a base de una disolución o bien suspensión acuosa alcalina de sales inorgánicas que, referido al agua, contiene 10 a 20% en peso de silicatos, calculados como SiO_2 , 8 a 16% de compuestos de hierro y/o aluminio oxídicos o hidroxídicos, calculados como Al_2O_3 o bien Fe_2O_3 , 6 a 10% en peso de calcio, calculado como óxido de calcio y 4 a 10% en peso de potasio, calculado como óxido de potasio. El valor del pH oscila entre 8 y 14. Este agente conocido se utiliza, entre otros, para la clarificación del agua de estanques contaminada.

El documento US 2 241 641 A da a conocer una composición sólida con contenido en cloruro de sodio, aluminatos y silicatos para la clarificación de agua turbia. Esta composición se agrega al agua turbia a tratar junto con cal. La mezcla se agita. Los flóculos resultantes separan impurezas del agua.

El documento US 4 035 259 A describe un procedimiento para la preparación de una composición floculante líquida de carácter ácido mediante el tratamiento de una arcilla suspendida con agua a temperatura elevada en un ácido. En el caso del ácido puede tratarse de ácido clorhídrico. El residuo sólido se separa por filtración. No se menciona el valor del pH de la composición floculante obtenida, además de ello, tampoco a la arcilla salífera como arcilla a utilizar. Se recurre a la composición floculante obtenida según este procedimiento para el tratamiento del agua, composición que muestra un elevado poder de coagulación y clarificación.

El documento DE 258 152 C describe el uso de un lodo arcilloso para el tratamiento del agua. Este lodo se obtiene tratando arcilla con ácido y agua. El ácido y el agua se añaden a la arcilla previamente calcinada bajo la exclusión del aire en una cantidad tal que se impide una precipitación y, con ello, una no solubilidad del ácido silícico. Se manifiesta un auto-calentamiento hasta una temperatura de 80°C a 100°C. El líquido es decantado por el sedimento arenoso y después es filtrado. Permanece un lodo con contenido en ácido silícico como residuo de la filtración, mientras que sulfato de aluminio, sulfato de hierro, etc., en la medida en que hayan pasado a disolución mediante el agua, atraviesan el filtro. El lodo de ácido silícico se utiliza para la purificación de agua. Debe mostrar un poder de purificación extraordinariamente elevado y debe poder ser utilizado para la purificación de aguas residuales de todo tipo. En este caso, el agente de purificación del agua es el lodo indicado que es el residuo de la filtración. No se menciona un uso del líquido separado para el tratamiento del agua.

Por lo tanto, es misión de la invención proponer un agente que pueda ser utilizado como agente de floculación especial para la etapa de floculación en un circuito de una piscina y que posea propiedades para poder emplearlo, sin perjudicar a la flora y fauna (no provocar daños a la biocenosis) para el tratamiento del agua en un estanque para nadar y para bañarse instalado artificialmente o biotopo, y esto tanto como agente para la filtración por floculación con propiedades floculantes, de adsorción y precipitación – como para la sedimentación. Dado que los agentes floculantes y coadyuvantes de floculación orgánicos o también inorgánicos que se encuentran en el mercado, en virtud de sus propiedades y de la formación de productos de reacción indeseados, etc., no se adecuan para un empleo extenso, era también misión de la invención habilitar una sustancia que pudiera ser empleada sin problemas y sin riesgo de manera ilimitada en el agua de piscinas y piscinas de agua natural de instalaciones artificiales, así como en aguas abiertas tales como estanques para nadar instalados artificialmente y biotopos. Además, es misión de la invención el desarrollo de un agente a base, en lo posible, de un producto natural que pueda emplearse sin efecto secundario perjudicial en estanques de agua natural y biotopos de agua.

La misión anterior se resuelve, entre otros, mediante un agente floculante alcalino (A) de acuerdo con la invención a base de un extracto acuoso alcalino de arcilla salífera ("Werklaist") con un contenido en silicatos y aluminatos disueltos así como de cloruro de metal alcalino, en donde a 1 parte en peso de aluminato, expresado como $\text{Al}(\text{OH})_3$, corresponden 1.) 2 a 3 partes en peso de silicato, expresado como SiO_2 , así como 2.) al menos 10 partes en peso de cloruros de metales alcalinos, en particular al menos 20 partes en peso de cloruros de metales alcalinos.

Además, la invención se refiere a un agente floculante y de sedimentación sólido en forma de una arcilla salífera extraída en condiciones ácidas y alcalinas, preferiblemente en forma finísimamente dividida. Este agente floculante y de sedimentación se indica en lo que sigue, con el fin de facilitar la diferenciación con respecto al agente floculante (A), como agente floculante y de sedimentación (B).

Los dos agentes floculantes (A) y (B) arriba indicados muestran las siguientes configuraciones ventajosas: el agente floculante (A) acuoso alcalino se caracteriza, en particular, por que los cloruros de metales alcalinos se presentan en forma de cloruro de sodio y/o cloruro de potasio. Es particularmente preferido que a una parte en peso de aluminato correspondan al menos 30 partes en peso, en particular 40 a 60 partes en peso de cloruro de metal alcalino. El límite ventajoso inferior indicado de 30 partes en peso significa que para la configuración de flóculos estables y que puedan ser bien filtrados y, con ello, de un buen poder de purificación, los cloruros de metales alcalinos aportan también una cooperación esencial, en donde, sin embargo, preferiblemente no debería rebasarse un valor límite superior e inferior.

En el intervalo de 40 a 60 partes en peso de cloruro de metal alcalino se ajustan los resultados particularmente ventajosos, que se manifiestan en que la carga de las impurezas coloidales que se encuentran en el agua se ve afectada de manera que estas micropartículas se acumulan para formar aglomerados mayores y, de esta forma, se pueden sedimentar o bien filtrar más fácilmente.

El agente floculante (A) acuoso alcalino se caracteriza particularmente por que su valor del pH se encuentra por encima de 9, en particular por encima de 11. A este respecto, se ha de apuntar lo que sigue:

La solubilidad del ácido silícico y también del aluminato depende de la alcalinidad o bien del valor del pH, de modo que es ventajoso ajustar en el producto un valor del pH que, en la medida de lo posible, se encuentre por encima de 11. En el caso de la incorporación dosificada del agente floculante en el agua a tratar se produce un rápido descenso

del valor del pH a menos de 9 y, con ello, a la reacción espontánea y a la floculación deseadas del ácido silícico y del aluminato, lo cual conduce de nuevo a la aglomeración necesaria de las impurezas coloidales del agua.

5 El ajuste del intervalo del valor del pH particularmente preferido de 12 a 14 conduce a que el problema planteado pueda ser resuelto de manera particularmente ventajosa.

10 Básicamente, la invención no está sujeta a ninguna limitación esencial en relación con el empleo de la arcilla salífera a extraer. Para la preparación de los agentes floculantes se puede recurrir tanto a la arcilla salífera gris, verde, roja y/o negra, otorgándose sin embargo preferencia a la arcilla salífera verde más fácilmente disgregable. Más adelante se abordarán con mayor detalle estos materiales de partida. La ventaja particular del agente floculante (A) de acuerdo con la invención se ha de considerar, particularmente, en que, por lo general, se trata de una disolución transparente, incolora e inodora y no tóxica.

15 El agente floculante y de sedimentación (B) que contiene los sólidos en forma de partículas de arcilla suspendidas, el cual se prepara asimismo mediante una extracción de carácter ácido y alcalina de arcilla salífera, presenta particularmente ventajas cuando el tamaño medio de las partículas de los sólidos es menor que 50 μm , en particular menor que 20 μm . Si no se rebasan por debajo estos valores, entonces, esto significa una superficie específica muy grande las partículas de arcilla, con lo que se refuerza el efecto floculante y se influye positivamente sobre el comportamiento por sedimentación de las impurezas del agua.

20 Muy particularmente preferido es que el tamaño medio de partículas sea menor que 10 μm , y en particular que el 30% de las partículas tenga un tamaño de partícula menor que 3 μm . Con ello se influye de manera particularmente positiva sobre el rendimiento de floculación y de purificación.

25 También el agente floculante y de sedimentación (B) de acuerdo con la invención se basa preferiblemente en arcilla salífera gris, arcilla salífera verde, arcilla salífera roja y/o arcilla salífera negra, en particular en arcilla salífera verde.

La invención, que se representa precedentemente en dos agentes floculantes particulares, debe todavía explicarse con mayor detalle en lo que sigue:

30 Muchas observaciones han demostrado que aguas o bien disoluciones salinas que fueron tratadas con "Werklaist" (= arcilla salífera), o que estaban en contacto con la misma, presentan, después de la deposición (sedimentación) de la arcilla salífera una claridad brillante extraordinaria. Estas observaciones llevaron a desarrollar a partir de "Werklaist" un producto adecuado para el tratamiento del agua en piscinas o bien un producto adecuado para la mejora de la calidad del agua en estanques para bañarse. "Werklaist" es un producto que se origina en las minas de sal alpinas en la producción de la salmuera bruta. El "Werklaist" procede, por lo tanto, del "Haselgebirge". Por ello se entiende una configuración rocosa especial dentro de las salinas alpinas. Las salinas alpinas contienen sal de roca maciza sólo en una pequeña parte, por el contrario predominantemente un "Haselgebirge". Esta es una roca mixta resultante de movimientos de las montañas, la cual, en una masa básica de sal de roca de grano fino a arena gruesa, contiene principalmente arcilla salífera, pero también distintos fenocristales tales como anhidrita, polihalita, muracita, arenisca y una serie de otros minerales. Debido a la presión del plegamiento, los estrechos yacimientos de sal, arcilla y anhidrita se derribaron y se mezclaron con una tectónica de flujo para formar "Haselgebirge". El contenido en sal de roca en el "Haselgebirge" oscila entre 10 y 70%. Para la obtención de salmuera y sal se ha de hacer uso de la denominada "degradación húmeda". En las obras y sondeo de perforación la salmuera se enriquece con cloruro de sodio (25 – 26%), mientras que las partes insolubles se depositan en el fondo en forma de "Werklaist". Las arcillas salíferas son un grupo de minerales arcillosos formados por un intercambio intenso de sustancias entre las "impurezas" y la roca salina. Esto se puede reconocer mediante la nueva formación autógena detectable de cuarzo, feldespato potásico, talco y los minerales arcillosos del grupo de la clorita. Un examen por rayos X de las arcillas salíferas proporcionó tonalidades de mica pelíticas con los componentes principales illita, clorita, muscovita, vermiculita y, condicionado por la formación en el agua marina, minerales de capas mixtas de la más diversa composición. A menudo se manifiestan combinaciones tales como clorita/montmorillonita, illita/clorita. Illitas y muscovita representan un componente principal de las arcillas salíferas. La disposición especial geoquímica de las arcillas salíferas se basa en su contenido en MgO relativamente elevado y en el predominio de los silicatos de magnesio. En las salinas de los Alpes del este se pueden detectar muchos minerales, diferenciándose rocas de precipitado químicas (sal de roca y sales acompañantes), rocas acompañantes clásticas (arcillas y areniscas), minerales semi-salinos y oligoelementos (glauberita, vanthofita, astracanita, simonita, loweita, glaserita, langbeinita, leonita, schoenita, polihalita, entre otros). En función del componente de arcilla predominante, se pueden diferenciar varios tipos de "Haselgebirge", a saber "Haselgebirge" negro, verde, gris o de color (rojo), o bien también mezclas de estos tipos principales. Sin embargo, también se encuentra "Haselgebirge" de anhidrita y, en este caso, la masa básica de sal de roca es reemplazada por anhidrita o yeso.

60 Seguidamente se describirán los procesos de formación en relación con las diferentes montañas a partir de los tipos de sal arcillosa designados: el "Rotsalzgebirge" es el resultado de una sedimentación reposada y poco interrumpida

en depresiones situadas a gran profundidad, sin aportación constante de agua fresca. El "Grüntongebirge" se ha formado en regiones próximas a la costa y no contienen anhidrita ni inclusiones de polihalita. El "Grausalzgebirge" se ha formado bajo condiciones reductoras como facias de borde y expansión salinas, contiene desechos de anhidrita y está entremezclado con importantes bancos de anhidrita de "Stinkdolomite". La montaña de arcilla salífera de color
 5 contiene los componentes clásticos y sulfáticos de los restantes tipos de montañas salinas y se ha formado por sedimentación de montañas salinas que se han disuelto de nuevo. Mediante el descubrimiento de los ricos conductos de esporas en la roca salina, es posible proporcionar datos más precisos sobre la formación de las salinas alpinas. Las salinas se formaron, por consiguiente, en la era del Pérmico Superior (Zechstein) y el Escitia Superior. En la fase del Pérmico Superior se formaron las "Rotsalzgebirge" y "Grünsalzgebirge", y en el Escitia Superior el
 10 "Grausalzgebirge".

Seguidamente se indican otras particularidades con respecto a los tipos de arcillas salíferas expuestos.

Arcilla salífera gris: gris oscuro fresco, gris claro recién extraído de la mina, de láminas delgadas, suave. Tiene un tacto jabonoso, se decolora de blanco y proporciona un "Laist" difícilmente permeable. Raro en una configuración pura, la mayoría de las veces como forma de transición con la arcilla salífera verde. Yacimiento: Hall en Tirol, Hallein, Hallstatt. Arcilla salífera verde: gris oscuro en derribo reciente, gris verdoso recién extraído de la mina, con un revestimiento de color amarillo óxido en las superficies de desprendimiento, muy denso, duro, de rotura concoide plana, en parte arenoso. Proporciona un "Laist" permeable de dificultad media. Yacimiento: Hall en Tirol, Hallein y
 15 Hallstatt, no en Bad Ischl ni Altaussee. Arcilla salífera roja: de color rojo pardo a violeta pardo, por lo demás más similar a la arcilla salífera verde o negra, esta arcilla no se puede diferenciar por su aspecto de pedazos oxidicos coloreados en parte o en su totalidad. Yacimiento: Hall en Tirol, muy raro, presente de manera secundaria en las restantes minas de sal. Arcilla salífera negra: gris oscuro fresco, negra recién extraída de la mina, descolorida a la luz del día, a menudo exuberante al aire seco (epsomita). De estratos finos o en bandas, con fractura de aplastada a angulosa, es más blanda que la arcilla salífera verde. A menudo en unión o bien en transición con la anhidrita gris (arcilla salífera negra anhidrítica). Proporciona un "Laist" bien permeable. Yacimiento: Altaussee e Ischl, Hallstatt y Hallein en segundo lugar, en Hall sólo de forma secundaria.
 20
 25

De la siguiente Tabla se desprenden las composiciones químicas medias de las arcillas salíferas alpinas expuestas (componentes principales):
 30

ARCILLA SALÍFERA

		negra	verde	gris	roja
35	Peso específico	2,74	2,78	2,81	2,74
	SiO ₂ [%]	44,82	51,00	52,30	49,05
40	Al ₂ O ₃ [%]	17,78	21,20	21,10	21,15
	MgO + CaO [%]	14,07	9,90	10,31	9,14
	K ₂ O + Na ₂ O [%]	4,72	4,07	4,16	4,65
45	Fe ₂ O ₃ + FeO [%]	6,46	7,00	5,66	11,20

En la química de las arcillas salíferas no existen diferencias esenciales. La arcilla salífera gris tiene un contenido más elevado en ácido silícico y en tierra arcillosa, y la arcilla salífera roja tiene un mayor contenido en compuestos de hierro (la hematita sólo aparece en la arcilla salífera roja). Exámenes por difracción por rayos X mostraron ante todo los siguientes minerales: minerales arcillosos: illita/muscovita 70 – 93%, clorita 5 – 25%, montmorillonita y otros 2 – 6% (otros minerales: halita, cuarzo, feldespato, magnesita, anhidrita). Minerales de tres capas tales como illita, montmorillonita, clorita y vermiculita tienen básicamente la misma estructura. Si como capa intermedia está
 50 incorporado el ion potasio, se forma illita, en el caso de la adsorción de MgAl(OH)₂ se forma clorita, en el caso de la inclusión de Ca, Mg, Na se forma motmorillonita y vermiculita.
 55

El "Haselgebirge" lixiviado se designa como "Laist". El "Laist" de las arcillas salíferas gris y verde es impermeable al agua y puede absorber mucho agua. La distribución y la estructura de illita y clorita y la granulometría juegan en este
 60 caso un papel esencial. La proporción de partículas menores de 2 µm se encuentra en aproximadamente 5% (análisis de lodos según Wiegner). La superficie específica de esta fracción asciende a 20.000 cm²/g. El volumen de sedimentación de "Laist" procedente de arcilla salífera verde asciende, por término medio, a 2,3 ml/g, la capacidad

de absorción de agua a aproximadamente 0,85 g. Los minerales arcillosos poseen una capacidad de intercambio de cationes, los cationes susceptibles de intercambio y los aniones capaces de reaccionar se encuentran en la superficie. En el caso de la absorción de agua o de la incorporación de iones hidratados se amplían las distancias de la red cristalina de capas en función de la estructura y de la superficie activa. Esta capacidad de expansión es, aún cuando muy diferente, típica de minerales arcillosos. Las superficies límites de los cristales son cargadas con ello de forma negativa y tiene lugar un intercambio con iones de la disolución que rodea a las partículas. La clorita puede ser disuelta por ácido clorhídrico concentrado. Las sustancias arcillosas presentan un carácter anfótero, lejías potentes destruyen la red cristalina. Iones silicio y aluminio pasan a disolución. Se forman silicatos y aluminatos. El "Laist" se emplea desde hace muchos años en diferentes balnearios austriacos en forma de paquetes para el tratamiento local, ante todo en el caso de enfermedades del círculo reumático.

Un procedimiento particularmente adecuado para la preparación de los agentes floculantes (A) y (B) precedentemente designados comprende las siguientes medidas: disgregación de una arcilla salífera ("Werklaist"), en particular en forma de la arcilla salífera gris, verde, roja y/o negra en un medio acuoso de carácter ácido a temperatura elevada, presentando la suspensión acuosa de carácter ácido resultante un valor del pH < 1, ajuste de la dispersión de carácter ácido resultante con lejía de metal alcalino, en particular con sosa cáustica sólida hasta un valor del pH > 12, mantenimiento de la suspensión acuosa alcalina durante al menos 2 días a temperatura elevada, separación del agente floculante acuoso alcalino (A) en forma de una disolución transparente del agente floculante y de sedimentación sólido (B).

La ventaja particular de este procedimiento es, por consiguiente, que tanto el agente floculante (A) como también el (B) de acuerdo con la invención pueden obtenerse en una sola etapa del procedimiento mediante una simple separación, teniendo lugar la separación preferiblemente mediante sedimentación.

La disgregación de la arcilla salífera en el medio de carácter ácido será explicada todavía con detalle más adelante. Básicamente, para la disgregación de carácter ácido se utiliza ácido clorhídrico concentrado, técnicamente puro.

La disgregación tiene lugar a temperatura elevada, en particular a una temperatura de 50 a 60°C. La suspensión de carácter ácido resultante presenta un valor del pH menor que 1. A continuación, se neutraliza con lejía de metal alcalino, en particular con sosa cáustica sólida y se ajusta a un valor del pH de al menos 12, en particular de 12 a 14. La disolución alcalina se mantiene durante al menos dos días a temperatura elevada, en particular entre 50 y 60°C, preferiblemente de 70 a 80°C. A continuación, el agente floculante acuoso alcalino se separa en forma de una disolución transparente del agente floculante o de sedimentación sólido. Se prefiere que el agente floculante y de sedimentación sólido se ajuste a un contenido en suspensión de sustancias arcillosas sólidas de 6 a 8% en peso. El mantenimiento de estos límites, que se alcanzan después de un tiempo de deposición de 2 días, en particular de 4 días, conduce a una suspensión homogénea en la que ya no se depositan, tampoco después de un tiempo de almacenamiento prolongado, los sólidos (sustancias arcillosas). Para la extracción, esta suspensión se diluye con agua de manera correspondiente a las prescripciones de uso.

Los materiales de partida de este procedimiento particularmente adecuado para la preparación de los agentes floculantes (A) y (B) de acuerdo con la invención ya se explicó precedentemente de manera amplia, a lo cual se remite. De manera complementaria, se debe apuntar todavía el hecho de que después de muchos ensayos se comprobó que, en lo que concierne al comportamiento de disolución – disgregación, para la producción del agente floculante (A) y también (B) se adecua óptimamente, ante todo, el "Werklaist" que resulta de los fondos de arcilla salífera. Básicamente, también son adecuadas otras arcillas salíferas (o bien el "Laist" de estas arcillas), en particular las arcillas salíferas indicadas adicionales para la preparación de agentes para la mejora del agua. Sin embargo, en el caso de emplear estas sustancias son necesarios tiempos de disgregación más prolongados, concentraciones de disolvente y temperaturas de disgregación más elevadas.

Los agentes floculantes (A) y (B) de acuerdo con la invención se pueden aplicar con gran ventaja en múltiples sectores. Así, el agente floculante acuoso alcalino (A) se aporta dosificadamente, en particular para la elaboración del agua en instalaciones de piscinas, solo o en unión con un agente floculante con contenido en aluminio y/o hierro conjuntamente para la filtración por floculación, en el tratamiento de agua potable, agua industrial, aguas grises y agua residual como agente floculante y de precipitación especial, en la separación de sólidos en instalaciones de clarificación como coadyuvante de absorción y sedimentación y filtración y para la reducción de sustancias nocivas y para embellecer el agua en estanques para nadar, estanques y biotopos, teniendo lugar la aplicación del agente floculante, en particular, a través de instalaciones dosificadoras. El agente floculante y de sedimentación (B) de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para el tratamiento de agua de estanques, en particular de estanques naturales e instalados de forma artificial, biotopos y aguas naturales con una fuerte eutrofización o bien un desarrollo incrementado de algas y elevada turbidez, aplicándose el agente en particular sobre la superficie del agua respectiva.

Otras particularidades respecto a sectores de aplicación particularmente ventajosos: el agente floculante preparado de acuerdo con la invención puede utilizarse en todos los sectores de elaboración del agua, en particular también en el tratamiento o bien elaboración de agua potable, industrial, aguas grises y aguas residuales, como agente floculante y de precipitación especial, así como agente de absorción y sedimentación, pero también como coadyuvante de filtración en la separación de sólidos en instalaciones de clarificación. En el sector de las aguas residuales actúa sobre compuestos orgánicos fácilmente solubles, así como sobre coloides cargados positivamente. Preferiblemente, en este caso, el agente floculante (B) se aporta dosificadamente a la entrada del lodo – antes de la piscina de reanimación -. El agente floculante (A) sustenta en el caso de la elaboración del agua potable a los agentes floculantes empleados, particularmente en el caso de aguas no tratadas muy blandas o también alcalinas. En aguas grises o agua que es reciclada en el sector industrial se encuentran otros sectores de aplicación de las sustancias. En la industria de los estanques y de aplicaciones especiales del tratamiento del agua o bien elaboración del agua en estanques Koi, las sustancias se acreditan de manera extraordinaria con el fin de garantizar mejor la calidad requerida del agua para los peces y mantener los parámetros necesarios.

Propiedades especiales del productos: En el caso de la aplicación para agua de estanques: como producto aportado dosificadamente, se produce una reducción de fosfatos (mediante precipitación del fosfato) con el efecto de una reducción del desarrollo de algas y de los inconvenientes ligados con un crecimiento excesivo de algas para la higiene del agua. Además, se produce una reducción del consumo de KMnO_4 del agua del estanque. Asimismo, se posibilita la floculación de microorganismos y cargas orgánicas en aglomerados difícilmente solubles.

Mediante las propiedades mencionadas se produce una reducción del consumo de oxígeno y, con ello, una sustentación y mejora del biocircuito. La actividad – y aquí el producto se distingue de manera particularmente favorable para el tratamiento del agua de estanques – se encuentra en un intervalo de pH de pH 6 a pH 9,5. (De acuerdo con la invención, las aguas naturales tienen, en comparación con el valor del pH “ajustado” en el agua de piscinas que se encuentra entre pH 6,5 y pH 7,4, un valor del pH mayor, que también puede corresponder a valores del pH admitidos en el agua potable de hasta pH 9,5). En el caso de valores de pH por encima de 7,4, p. ej., ya no es eficaz una floculación con sales de aluminio o bien no se produce formación alguna de flóculos, de manera que el aluminio disuelto se acumula en el agua, lo cual es indeseado. (Sólo ya por estos motivos se eliminan desde el principio agentes floculantes inorgánicos a base de aluminio). Agentes floculantes con contenido en hierro podrían emplearse a intervalos de pH mayores, pero no son convenientes para el tratamiento del agua de estanques en virtud de otras propiedades – en relación con la flora y la fauna -. En el caso del agente floculante preparado de acuerdo con la invención, estas propiedades negativas no se presentan para su empleo en aguas naturales o bien agua de estanques. El agente floculante se distingue también particularmente por su carácter no contaminante. Los sedimentos que resultan por reacciones de floculación y precipitación son difícilmente solubles, de modo que las sustancias “ligadas” y sustancias nocivas ya no son “removilizadas” bajo circunstancias normales tal como sucede en estanques para nadar. ¡Sólo en un intervalo fuertemente ácido de $\text{pH} < 3$, los sedimentos pasan a disolución! Mediante la precipitación de fosfatos, así como la buena unión e inclusión de las sustancias se separan las sustancias indeseadas óptimamente del agua o bien del circuito del agua. Con ello, se impide mejor la formación indeseada de algas y de desechos en el agua. El agua es pura y transparente y tiene una escasa carga orgánica. El empleo del agente (B) como agente de sedimentación en el denominado agua “volteada” determina que las sustancias en suspensión y turbias sean rápidamente ligadas y se sedimentan. Pueden ser aspiradas sin problemas del fondo de la piscina. También después de una prolongada permanencia de las sustancias ligadas no se puede reconocer “removilización” alguna. Se eliminan los problemas ligados con una removilización sobre la calidad del agua del estanque y la óptica. También en el caso de biotopos pequeños, que no son adecuados para nadar, las sustancias se adecuan extraordinariamente para sustentar el biocircuito y para embellecer el agua. De manera conocida, en estos biotopos pequeños resultan a menudo turbideces indeseadas que son condicionadas por el metabolismo de las algas. Esto se puede evitar con un tratamiento periódico del agua del estanque. En el caso del agente floculante preparado de acuerdo con la invención no se trata de sustancia peligrosa alguna. Una vez que también pueden ser floculados microorganismos, al producto se le otorga una importancia esencial en relación con las relaciones microbiológicas en el agua del estanque condicionadas por la floculación de bacterias, a pesar de que no es ningún agente desinfectante que no pueda pasar a emplearse en aguas naturales. Dado que las materias primas del agente floculante son materiales o bien minerales naturales (sustancias de los mares del pasado) del “Haselgebirge”, tampoco se opone a las pretensiones de los “constructores de bioestanques” y dueños de estanques de emplear productos químicos clásicos. En el sector de las piscinas en la filtración por floculación en unión con un agente floculante con contenido en aluminio y/o hierro se aportan dosificadamente 0,6-1,0 ml del agente floculante preparado de acuerdo con la invención por m^3 de agua hecha circular. En función de la carga de un estanque para nadar se aportan dosificadamente mediante una técnica dosificadora adecuada 2 a 4 ml/m^3 de agua hecha circular. En el caso de empleo como agente de sedimentación se rocían sobre la superficie del estanque, después de una dosificación inicial de 60 ml/m^3 de agua de estanque (antes de la fase de crecimiento), a intervalos periódicos de aprox. 4 semanas (temporada de mayo - agosto), 30 ml/m^3 de agua de estanque. Como dosificación final al término de la temporada - preferiblemente en septiembre - de nuevo 30 ml/m^3 de agua de estanque. Como agente de sedimentación en el caso del agua de estanque ya “precipitada”, con algas, el producto pasa a emplearse en una

forma algo modificada con un contenido adicional de sólidos (minerales arcillosos) de 60 a 100 ml/m³ de agua de estanque.

- 5 La invención se ha de continuar explicando todavía con detalle con ayuda de ejemplos, ejemplos de preparación y también ejemplos sobre ensayos de actividad:

Ejemplo 1 (preparación del agente floculante (A)):

10 Tanda de 100 litros de concentrado: el "Werklaist" se toma de una salina en la que salmuera bruta se obtiene de un "Haselgebirge" mezclado con arcilla salífera verde. Para la eliminación de inclusiones de grano grueso, la mayoría de ellas carbonatadas, se suspenden 7,5 kg del "Laist" recién extraído de la mina en 20 litros de agua y se prensa a través de un tamiz con una anchura de malla de 2 mm. El filtrado (la suspensión) se transfiere a un tanque de disgregación caldeable y estable frente a los ácidos y las lejías, se mezcla con 20 kg de ácido clorhídrico concentrado y se agita durante 2 días a 50°C (disgregación del clorito). Entonces se aportan dosificadamente, después de la adición de 20 litros de agua, lentamente y bajo la medición del valor del pH, 28 kg de sosa cáustica (NaOH). En el caso de la aportación dosificada de sosa cáustica se produce la precipitación de hidróxido de magnesio que, en el caso de un aumento rápido del valor del pH, precipita en una forma extremadamente voluminosa. Con el fin de obtener una precipitación más fácilmente sedimentable, es conveniente, después de alcanzar un valor del pH de 8, interrumpir la adición de sosa cáustica durante 2 horas. Después de este tiempo, se aporta dosificadamente la sosa cáustica restante. A continuación, la suspensión se completa hasta 100 l y se agita a 80 hasta 90°C durante cinco días. Después de este tiempo, se determina analíticamente como sustancia conductora el contenido en silicio y aluminio.

25 Como sustancia conductora, la disolución filtrada contiene 15-17 g/l de SiO₂ y 6-7 g de Al(OH)₃. La suspensión se transfiere después del enfriamiento a un tanque de ajuste y después de la adición de 65 l de salmuera pura (aumento en el contenido de NaCl) y agua, se diluye hasta 1.000 l. El mecanismo agitador se desconecta después de un tiempo de mezclado de aproximadamente 2 horas. Después de un tiempo de sedimentación de aproximadamente 2 días, la disolución (A) ya transparente está lista para ser utilizada y puede envasarse en el correspondiente envase y emplearse como agente floculante para la elaboración del agua de piscinas.

30 **Ejemplo 2 (preparación del agente floculante (B)):**

En el caso del proceso de disgregación expuesto, aproximadamente la mitad del "Laist" empleado pasa a disolución. El resto se acumula en el fondo del recipiente en forma de suspensión con 6 a 8% de sólidos que se componen de partículas de arcilla de grano extremadamente fino. Tal como demuestra el análisis de la suspensión, la proporción de partículas menor que 2 µm antes del proceso de disgregación asciende a aproximadamente 5%, después de la disgregación a más del 30%, lo cual va acompañado de un correspondiente aumento de la superficie específica. Después del envasado en envases correspondientes, el producto accede al usuario en forma de una suspensión aproximadamente al 6 - 8% y después de una dilución correspondiente de acuerdo con las prescripciones de uso se emplea para el tratamiento de agua de estanques.

40

Ejemplo 3 (ensayo de actividad):

45 Cuando la diferencia de densidad entre la fase líquida y la fase sólida alcanza un mínimo, las partículas permanecen en suspensión. Los sólidos no se sedimentan y provocan una turbidez del agua. La velocidad de descenso depende también de la forma de las partículas que puede ser esférica, en forma de cubo o en forma de plaquita. Debido a las propiedades de la superficie especiales de las partículas de las arcillas salíferas, se produce una acumulación y unión por adsorción de sustancias turbias que queda suspendidas en el agua y, con ello, un descenso más rápido de las impurezas. Después de la aportación de partículas de arcilla salífera se manifiesta una clara modificación del comportamiento en la sedimentación y filtración, lo cual se ha de atribuir a una modificación de la estructura o bien a una variación de la valencia en las superficies límite y, con ello, a una modificación de las relaciones de carga de las partículas. Debido a las propiedades de adsorción de las partículas de arcilla salífera se eliminan también sustancias nocivas o bien se reducen claramente sustancias que son necesarias para el crecimiento de algas. Así, por ejemplo, también el fosfato que, en el caso de una irradiación solar puede formar condiciones óptimas para la fotosíntesis de las algas – con un crecimiento en masa y con los problemas ligados a ello –.

55

Detección:

60 Medición de la turbidez del agua antes y después de la adición de agente floculante (A)
Análisis del contenido en PO₄ antes y después de la adición de agente floculante (A)
Análisis del consumo de KMnO₄ antes y después de la adición de agente floculante (A)
Transparencia del agua antes del tratamiento del agua 1,5-2 m

7 días después de tratamiento durante 2 veces con agente floculante (A) 4 m

	<u>Fosfato total</u> antes del tratamiento del agua	42,3  µg/l
5	1 día después del tratamiento con agente floculante (A)	23,3  µg/l
	11 días después del tratamiento con agente floculante (A)	14,3  µg/l

Consumo de permanganato potásico

10	antes del tratamiento del agua	26,0  mg/l
	1 día después del tratamiento con agente floculante (A)	24,0  mg/l
	11 días después del tratamiento con agente floculante (A)	17,7  mg/l

15 Ensayos de laboratorio y también prácticos con el agente floculante demostraron que también se podían reducir los contenidos en nitrato en al menos 1/3, en algunos casos todavía más. Mediante estos ensayos se pudo confirmar inequívocamente que se puede reducir fuertemente una eutrofización de las aguas condicionadas por los fosfatos y nitratos. Con ello, se evita de manera eficaz un crecimiento indeseado de algas y, en parte, también excesivo de plantas.

20 **Ejemplo 4 (preparación de los agentes floculantes (A) y (B)):**

El procedimiento para la preparación del agente floculante (A) para piscinas y del agente floculante de embellecimiento (B) del agua de estanques se puede caracterizar, en particular, por las siguientes medidas de procedimiento:

- 25 - ¡Uso de "Werklaist", preferiblemente de "Werklaist" que se ha formado a partir de arcilla salífera verde!
- Suspensión del "Laist" en la relación de 2,66 partes de agua : 1 parte de "Laist" y separación de las porciones gruesas > 2 mm.
- Disgregación de la porción de clorita mediante la adición de ácido clorhídrico concentrado en la relación de 1 parte en peso de suspensión de "Laist" : 0,75 partes en peso de HCl concentrado.
- 30 - A una temperatura de 50°C, la mezcla se agita durante 48 h.
- La adición de sosa cáustica en la relación de 1 parte en peso de mezcla : 0,6 partes en peso de sosa cáustica.
- Tiempo de agitación de 5 días a 80-90°C.
- Contenido de la disolución 15-17 g/l de SiO₂ y 6-7 g/l de Al(OH)₃.
- 35 - Después de enfriar la disolución, ésta se mezcla en la relación en peso 1:1, preferiblemente con salmuera pura (densidad de la salmuera pura 1,2 kg/l, 300 g/l de NaCl) o se añade una correspondiente cantidad de cloruro de metal alcalino.
- Después de la sedimentación del sólido remanente, el concentrado transparente se retira y se mezcla en un tanque de dilución con agua en la relación ponderal de 5,6 partes de agua : 1 parte de concentrado.
- 40 - La disolución del agente floculante (A) se puede ahora utilizar y se añade al agua de la piscina conforme a la prescripción de dosificación indicada como coadyuvante para mejorar la filtración de flóculos/por floculación.
- El concentrado del agente floculante (A) también se puede, sin embargo, enviar directamente y diluir en el lugar – de manera correspondiente a las prescripciones de uso - con agua reblandecida.

45 Después de la deposición, queda una suspensión que contiene aproximadamente 6-8% de sólidos que se compone de diferentes minerales arcillosos de grano muy fino y reactivos. De manera correspondiente a las prescripciones de aplicación, este producto se emplea para el embellecimiento y la mejora de la calidad del agua en estanques de baño y biotopos.

50 El agente floculante (A) se aporta dosificadamente con una instalación dosificadora con una técnica de filtración adecuada para la filtración por floculación. El agente floculante (A), al igual que el agente floculante (B), pueden rociarse sobre la superficie del estanque con el fin de alcanzar una sedimentación (descenso, deposición) de las sustancias coaguladas, adsorbidas y precipitadas. El agente floculante (A) para la elaboración del agua de piscinas se aporta dosificadamente para la filtración por floculación en unión con un agente floculante con contenido en aluminio y/o hierro (agente de floculación o floculante).

55

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un agente floculante acuoso alcalino (A) y de un agente floculante y de sedimentación sólido (B), conforme a las siguientes medidas:
5
 - disgregación de una arcilla salífera ("Werklaist") en un medio acuoso de carácter ácido a temperatura elevada,
 - presentando la suspensión acuosa de carácter ácido resultante un valor del pH < 1,
 - ajuste de la dispersión de carácter ácido resultante con lejía de metal alcalino, en particular con sosa cáustica sólida hasta un valor del pH > 12,
 - mantenimiento de la suspensión acuosa alcalina durante al menos 2 días a temperatura elevada,
 - separación del agente floculante acuoso alcalino (A) en forma de una disolución transparente del agente floculante y de sedimentación sólido (B).
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se disgrega una arcilla salífera ("Werklaist") en forma de la arcilla salífera gris, verde, roja y/o negra.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que se disgrega en un medio de carácter ácido a una temperatura de 50°C a 60°C.
20
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la suspensión de carácter ácido resultante se ajusta a un valor del pH de 12 a 14.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la suspensión acuosa alcalina se mantiene durante al menos cuatro días a la temperatura elevada.
25
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la suspensión acuosa alcalina se mantiene durante al menos dos días a una temperatura elevada de 70 a 80°C.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la separación del agente floculante acuoso alcalino (A) del agente floculante y de sedimentación sólido (B) tiene lugar mediante sedimentación.
8. Agente floculante acuoso alcalino (A) a base de un extracto acuoso alcalino de arcilla salífera ("Werklaist"), con un contenido en silicatos y aluminatos disueltos así como de cloruro de metal alcalino, en donde a 1 parte en peso de aluminato, expresado como Al(OH)₃, corresponden 1.) 2 a 3 partes en peso de silicato, expresado como SiO₂, así como 2.) al menos 10 partes en peso de cloruros de metales alcalinos.
35
9. Agente floculante acuoso alcalino (A) según la reivindicación 8, caracterizado por que se basa en un extracto acuoso alcalino de arcilla salífera ("Werklaist") en forma de arcilla salífera gris, arcilla salífera verde, arcilla salífera roja y/o de arcilla salífera negra.
40
10. Agente floculante acuoso alcalino según la reivindicación 8 ó 9, caracterizado por que a 1 parte en peso de aluminato corresponden al menos 20 partes en peso de cloruros de metales alcalinos.
- 45 11. Agente floculante acuoso alcalino según una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por que a 1 parte en peso de aluminato corresponde al menos aproximadamente 30 partes en peso de cloruro de metal alcalino.
12. Agente floculante acuoso alcalino según la reivindicación 11, caracterizado por que a 1 parte en peso de aluminato corresponde 40 a 60 partes en peso de cloruro de metal alcalino.
50
13. Agente floculante acuoso alcalino según una de las reivindicaciones 8 a 12, caracterizado por que los cloruros de metales alcalinos están presentes en forma de cloruro sódico.
14. Agente floculante acuoso alcalino según una de las reivindicaciones 8 a 13, caracterizado por que su valor del pH oscila entre 12 y 14.
55
15. Agente floculante acuoso alcalino según al menos una de las reivindicaciones 8 a 14, caracterizado por que representa una disolución transparente, incolora e inodora y no tóxica.
- 60 16. Uso del agente floculante acuoso alcalino (A) según al menos una de las reivindicaciones 8 a 15, para la elaboración de agua

- 1) se aporta dosificadamente en instalaciones de piscinas solo o en unión con un agente floculante con contenido en aluminio y/o hierro en común para la filtración por floculación,
- 2) en el tratamiento de agua potable, industrial, de aguas grises y de aguas residuales como agente floculante y de precipitación especial,
- 5 3) en la separación de sólidos en instalaciones de clarificación como coadyuvante de absorción y sedimentación y filtración,
- 4) para la reducción de sustancias nocivas y para el embellecimiento del agua en estanques para nadar, estanques y biotopos, teniendo lugar la aplicación del agente floculante en particular a través de instalaciones dosificadoras.
- 10 17. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que se recurre al agente floculante y de sedimentación sólido (B) resultante para el tratamiento del agua de estanques, aplicándose el agente en particular sobre la respectiva superficie del agua.
- 15 18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por que se recurre al agente floculante y de sedimentación sólido (B) para el tratamiento de estanques naturales e instalados artificialmente, biotopos y aguas naturales con fuerte eutrofización o bien desarrollo incrementado de algas y elevada turbidez.