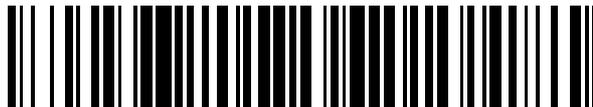


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 569**

51 Int. Cl.:

C02F 1/52 (2006.01)

C02F 1/56 (2006.01)

C02F 11/14 (2006.01)

C08J 3/05 (2006.01)

C02F 1/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2010 E 10709016 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015 EP 2408718**

54 Título: **Composiciones a base de cal, su procedimiento de fabricación y su utilización en tratamiento de aguas y lodos**

30 Prioridad:

17.03.2009 BE 200900162

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

19.10.2015

73 Titular/es:

S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT (50.0%)

**Rue Charles Dubois, 28
1342 Ottignies-Louvain-La-Neuve, BE y
SNF SAS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BIOTTEAU, LAURENT y
BLANDIN, GAÉTAN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 548 569 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

Composiciones a base de cal, su procedimiento de fabricación y su utilización en tratamiento de aguas y lodos

La presente invención se refiere a una composición a base de cal que incluye al menos cal apagada en fase sólida y al menos un polímero orgánico.

- 5 En el sentido de la invención, por el término “cal apagada”, se entiende una cal constituida de un conjunto de partículas sólidas, principalmente de dihidróxido de calcio Ca(OH)_2 que es el resultado de la reacción de partículas de cal viva con agua, reacción denominada hidratación o extinción. La cal apagada se denomina también cal hidratada. De aquí en adelante, el dihidróxido de calcio se denominará simplemente hidróxido de calcio o Ca(OH)_2 .
- 10 De manera general, la cal apagada obtenida puede obviamente contener las impurezas, principalmente procedentes de la cal viva. La cal apagada se puede presentar bajo forma pulverulenta o en forma de suspensión acuosa, denominada leche de cal.
- La cal apagada se utiliza, en particular, en el tratamiento de aguas o de lodos. Por ejemplo, el documento US 4.711.727 menciona el tratamiento de las aguas por cal apagada y por un agente floculante orgánico contenido en una suspensión.
- 15 Los tratamientos de purificación de las aguas potables, usadas o industriales generan residuos denominados lodos. Estos lodos se separan en primer lugar del agua purificada luego se tratan con el fin de estabilizarlos y de concentrarlos.
- El tratamiento de los lodos, en particulares urbanos e industriales, comprende, en particular, una etapa de acondicionamiento y de separación sólido/líquido, de la misma manera denominada deshidratación, en particular, sobre filtro prensa de banda, centrifugadora o filtro prensa confinado y/o de membrana.
- 20 El concepto de acondicionamiento, en particular de acondicionamiento químico, debe estar comprendido en la presente invención tal como se define por Degremont en “Memorandum Técnico del agua, Edición del Cincuentenario 1989, 9ª edición” en el capítulo 19, en particular en las páginas 949 a 959.
- Por los términos “lodos” en el sentido de la invención, se entiende un residuo que presenta una tasa de materia seca de al menos 0,5%, a menudo superiores o iguales a 1%. Los lodos pueden ser minerales u orgánicos o aceitosos.
- 25 Se asocia a menudo una incorporación de un compuesto cálcico, generalmente cal, al tratamiento antes citado, con el fin de acondicionar y también de higienizar y/o a estabilizar los lodos para su almacenamiento a largo plazo (tenidos en montones, etc) o también mejorar de forma duradera sus propiedades de uso (peletizado, desparramabilidad, etc) o con el fin de aumentar su valor agronómico. El compuesto cálcico se puede añadir al lodo antes de (pre-encalado) y/o después (post-encalado) de la etapa de deshidratación antes citada.
- 30 El acondicionamiento de los lodos es, por lo tanto, en realidad un tratamiento en el cual las características de los lodos se modifican para facilitar la separación de la fase sólida y la fase líquida.
- Entre los distintos acondicionamientos conocidos destinados a preparar el lodo, se distinguen, en particular, el acondicionamiento orgánico y el acondicionamiento mineral.
- 35 El acondicionamiento denominado orgánico: utilización de polímero orgánico como único floculante (dosificación-tipo 2 a 20 kg por tonelada de materias secas). Sólo los polielectrolitos de síntesis de largas cadenas (elevados pesos moleculares, en particular, a base de poli(acrilamida)) son eficaces; forman flocs voluminosos.
- El acondicionamiento denominado mineral: utilización conjunta de una sal de hierro o de aluminio, tal como el cloruro férrico (dosificación-tipo: 3 a 10% en peso con respecto a la materia seca tratada) y de cal (dosificación-tipo: 10 a 40% en peso con respecto a la materia seca tratada). Este modo de acondicionamiento produce un floc fino pero muy robusto a las tensiones. Sin embargo, la utilización de sales de hierro no está sin plantear problema de explotación tales como: corrosión de las canalizaciones y de los filtros de acero o fundición, riesgo de quemaduras para el personal...
- 40 Existen acondicionamientos también mixtos (mineral y orgánico) con el fin de optimizar los resultados de deshidratación.
- Se revela otra posibilidad de acondicionamiento mixta en el documento EP 1.154.958 (WO 00/47527). El procedimiento revelado enseña a una adición de cal como agente mineral a lodos industriales, cal elegida para evitar que el pH de lodo al cual la cal se añade no se eleva demasiado rápido.
- 45 En el documento WO2008/058973, se describe un procedimiento de tratamiento de lodos por cal en el cual, puesto que los polímeros catiónicos se deterioran en general rápidamente a partir de un pH que va de 9 a 10, se añade un floculante orgánico aniónico al lodo. Puesto que el floculante aniónico presenta un grado de actividad a pH más allá de 10 a 12, es, por lo tanto, preferible efectuar un aumento de pH rápido lo que permite perfectamente la adición de

cal al lodo.

5 Tal como se ve claramente, todos los métodos de acondicionamiento citados más arriba presentan inconvenientes. El acondicionamiento orgánico no es el mejor adaptado a algunos sistemas de deshidratación como los filtros prensa; los otros acondicionamientos mencionados recurren, en particular, a las sales de hierro, de las cuales es preferible reducir el uso debido a los problemas antes citados, o también se limitan, en particular, en la elección de la cal.

10 Es, por lo tanto, útil poder combinar las ventajas de los polímeros orgánicos, en particular, para sus resultados a una dosis baja, y de un agente mineral, que aporta, en particular, estructura y resistencia, limitando los inconvenientes antes citados de las sales de hierro o similares. Como agente mineral, un compuesto cálcico confiere por otro lado las propiedades citadas más arriba.

15 Existe, por lo tanto, una necesidad de disponer de una composición que incluye, en particular, un agente mineral a base de cal apagada y al menos de un polímero orgánico, capaz de acondicionar lodos por sí sola, de manera simple, segura y eficaz, preferentemente en un número de etapas limitado. En particular, es ventajoso que la composición antes citada sea un sólido, fácil de fabricar y de manipular, preferentemente estable en el transcurso del tiempo y fácil de incorporar a los lodos que se deben tratar. Conviene también que el polímero, minoritario, esté bien repartido con respecto al agente mineral. Ventajosamente, es útil que el agente mineral antes citado sólo se añada en una única vez en el tratamiento de los lodos, y en consecuencia que tenga una eficacia también después de la deshidratación (post-tratamiento).

20 La invención tiene, por lo tanto, por objeto atenuar las insuficiencias del estado de la técnica en estos aspectos y aportar una solución a estas esperas, sin por ello alterar las propiedades físicas de cada uno de los dos agentes (el mineral y el polímero).

Según la invención, se prevé una composición en la cual dicho polímero orgánico se incorpora en dicha fase sólida de la cal apagada, y caracterizada porque dicha composición a base de cal es una composición sólida.

25 Por lo tanto, tal como se puede constatar, la invención es relativa a una composición a base de cal en la cual un contacto íntimo existe entre el polímero orgánico y al menos una parte del agente mineral, en particular la cal apagada, lo que confiere un buen reparto del polímero en el agente mineral. Por el hecho de que dicho polímero orgánico esté incorporado en la fase sólida de agente mineral, en particular de cal apagada, el polímero orgánico que es un componente minoritario en realidad bien repartido en la superficie y/o en el seno de la fase sólida del agente mineral contrariamente a una simple mezcla de los componentes.

30 Además se observó de manera muy sorprendente que el polímero orgánico incorporado en la fase sólida conserva sus propiedades físicas, en particular, para el acondicionamiento previo a la deshidratación de los lodos.

35 En una forma de realización alternativa, la composición según la invención comprende, por otro lado, una cantidad de agua suficiente para formar una suspensión acuosa, que será, por ejemplo, apropiada cuando se desean algunas leches de cal. En los modos de realización antes citados, la composición se presenta a priori en forma de un sólido, en general pulverulento.

En una forma de realización ventajosa, dicho agente mineral comprende por otro lado cal viva. Tal como se puede constatar, en esta forma de realización particular, el agente mineral de la composición según la invención está constituido esencialmente por cal viva y cal apagada.

40 Se entiende por cal viva, un compuesto sólido mineral, cuya composición química es principalmente óxido de calcio CaO. La cal viva es obtenida comúnmente por cocción de caliza, principalmente constituida por CaCO₃, el cual puede subsistir algunos tantos por ciento en la cal. La cal viva contiene impurezas, a saber, compuestos como el óxido de magnesio MgO, de sílice SiO₂ o también de aluminio Al₂O₃, etc, a la altura de unos tantos por cien. Se entiende que estas impurezas se expresan bajo las formas antes citadas pero pueden realmente aparecer bajo fases diferentes.

45 La composición según la invención se presenta esencialmente como partículas de cal viva residuales, cubiertas, eventualmente parcialmente, de una capa de fase sólida presentando una composición mixta Ca(OH)₂/polímero orgánico, en la cual el polímero orgánico se reparte íntimamente y de manera homogénea.

50 Por supuesto, la presente invención cubre también composiciones que incluyen partículas de cal viva residuales cubiertas, al menos parcialmente, de una capa de composición mixta anteriormente citada así como partículas de cal viva no cubiertas.

En una forma de realización ventajosa de la composición según la invención, la cal apagada está presente en una cantidad que va de 0,5 a 99,8% en peso con respecto al peso de la composición, preferentemente de 1 a 99% y de manera más preferente de 10 a 70% en peso con respecto al peso total de la composición.

Además y de manera ventajosa, dicho polímero orgánico está presente en una cantidad que va de 0,2 a 10% en

peso, preferentemente de 0,5 a 8% en peso y de manera más preferente, de 1 a 6,5% en peso con respecto al peso total de la composición.

Además, en una variante según la invención, dicha cal viva está presente en una cantidad que va de 0,1% a 99,3%, preferentemente de 20 a 80% en peso con respecto al peso total de la composición.

5 En particular, el agente mineral de la composición según la invención está constituido esencialmente por cal viva y cal apagada. La cal apagada está comprendida entre 5 g y 1000 g por 1000 g de cal, el resto de la cal estando en forma de cal viva. En una forma de realización de la invención, la cal apagada se incluye entre 10 g y 990 g por 1000 g de cal, en particular, entre 20 g y 900 g, ventajosamente entre 50 g y 800 g, en particular entre 100 g y 700 g por 1000 g de cal.

10 Las composiciones según la invención incluyen ventajosamente entre 2 g y 100 g de polímero orgánico (expresado en materia activa MA) para 1 kg de cal (expresados en equivalente de cal apagada $\text{Ca}(\text{OH})_2$), preferentemente entre 5 g y 80 g de polímero orgánico antes citado para 1 kg de cal, de manera especialmente preferente entre 10 g y 65 g de polímero orgánico antes citado para 1 kg de cal.

15 En una forma particular de la invención, dicho polímero orgánico es un polímero hidrófilo de naturaleza no iónica, aniónico, catiónico o anfótero, lineal, ramificado y/o reticulado. Debido a su naturaleza hidrófilo, dicho polímero orgánico presenta una afinidad con el agua y puede, por lo tanto, ponerse en suspensión o en solución en una fase acuosa, la cual podrá ser utilizada posteriormente para la extinción, al menos parcial, de la cal viva con el fin de formar la composición según la invención que contendría una cantidad predeterminada de cal apagada.

20 La invención se refiere al sector técnico de los polímeros hidrófilos orgánicos. Según la invención, los polímeros utilizados son solubles en agua y pueden ser de naturaleza no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros.

En la práctica, en una forma de realización, el polímero utilizado se puede obtener a partir de uno o varios de los monómeros elegidos entre:

25 a) los monómeros aniónicos que poseen una función carboxílica (por ej.: ácido acrílico, ácido metacrílico, y sus sales...) o que poseen una función de ácido sulfónico (por ej.: ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (ATBS) y sus sales...).

b) los monómeros no iónicos: acrilamida, metacrilamida, N-vinil pirrolidona, vinilacetato, alcohol vinílico, ésteres acrilato, alcohol alílico, N-vinil acetamida o N-vinilformamida,

30 c) y/o los monómeros catiónicos: se citarán, en particular y de manera no limitativa, el acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME) y/o el metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME) cuaternizados o salificados, el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamido propiltrimetil amonio (APTAC) y/o el cloruro de metacrilamido propiltrimetil amonio (MAPTAC),

35 eventualmente en asociación con uno o más monómero(s) hidrofobo(s) elegido preferentemente del grupo que incluye los ésteres de ácido (met) acrílico de cadena alquilo, arilalquilo y/o etoxilada, los derivados de (met) acrilamida de cadena alquilo, arilalquilo o dialquilo, los derivados alílicos catiónicos, los derivados de (met) acrililo hidrófobos aniónicos o catiónicos, o los monómeros aniónicos y/o catiónicos derivados de (met) acrilamida llevando una cadena hidrófoba.

40 Este tipo de polímero no requiere el desarrollo de procedimiento de polimerización particular. Puede ser obtenido por todas las técnicas de polimerización bien conocidas por el experto en la técnica: polimerización en gel, polimerización por precipitación, polimerización en emulsión (acuosa o inversa) seguida o no de una etapa de destilación, polimerización en suspensión y polimerización en solución.

Dicho polímero orgánico es, en una forma de realización ventajosa, un polímero orgánico modificado químicamente, es decir, un polímero que ha sido sometido a una reacción post modificación.

45 Por "post modificación" se designan aquí los polímeros que han sido sometidos a una modificación de su estructura química por reacción de uno o varios reactivos después de la polimerización. Se citarán por ejemplo las reacciones de hidrólisis y de neutralización, de injerto de funciones o cadenas, o también las reacciones de modificación de funciones químicas (reacción de Mannich, glioxalación, injerto de una función hidroxamato, cadenas laterales hidrófobas o hidrófilas, degradación de Hoffmann...), de ajustes de pH (acidificación, basificación, tamponado)...

50 Además, de manera conocida, el polímero puede también ser ramificado o reticulado. Como es sabido, un polímero ramificado es un polímero que presenta sobre la cadena principal ramas, grupos o ramificaciones. Un polímero reticulado es, por su parte, un polímero en que algunas de sus cadenas se unen entre sí por puentes químicos covalentes que forman así una red. Se podrá efectuar la ramificación o la reticulación preferentemente durante (o eventualmente después) la polimerización, en presencia de un agente ramificante/reticulante y eventualmente de un agente de transferencia. Se encontrará más abajo una lista no limitativa de ramificantes: el metileno bisacrilamida (MBA), el etilenglicol di-acrilato, el polietilenglicol dimetacrilato, la diacrilamida, el cianometilacrilato, el

viniloxietilacrilato o metacrilato, la trietilamina, el aldehído fórmico, el glioxal, los compuestos de tipo glicidiléter como el etilenglicol diglicidiléter, o epoxi o cualquier otro medio muy conocido por el experto en la técnica que permite la ramificación.

5 En una variante, la composición incluye un polímero constituido de una resina de tipo poliamina a base de epiclohidrina, de tipo dicianidamida, de tipo melamina formalaldehído, de tipo polialquilenoimina y similar.

10 En efecto, dicho polímero utilizado puede ser obtenido por una reacción de policondensación. Por "policondensado" se designan aquí polímeros hidrosolubles obtenidos por policondensación, es decir, por un proceso de polimerización por condensaciones repetidas con eliminación de moléculas simples o no (en este caso se hablará más bien de poliadiciones). El crecimiento de las cadenas de polímero se genera por el consumo de grupos reactivos mientras que en las reacciones de radicales se generan los grupos reactivos continuamente durante el crecimiento de las cadenas. Como policondensados, se citará, por ejemplo, las poliaminas a base de epiclohidrina, de resinas dicianidamida, de resinas melamina formalaldehído y de polialquilenoiminas,...

En una forma particular de la invención, dicho polímero orgánico es un floculante no iónico, aniónico, catiónico o anfótero que presenta un peso molecular medio ponderal comprendido entre $5 \cdot 10^6$ g/mol y $40 \cdot 10^6$ g/mol.

15 En una variante ventajosa según la invención, dicho polímero orgánico es un coagulante catiónico o anfótero y que presenta un peso molecular medio ponderal comprendido entre 20.000 y $5 \cdot 10^6$ g/mol. Ventajosamente, el peso molecular medio ponderal es superior o igual a 50.000 g/mol, en particular superior o igual a 200.000 g/mol y preferentemente superior o igual a 500.000 g/mol. Además el peso molecular medio ponderal es inferior o igual ventajosamente a $3 \cdot 10^6$ g/mol.

20 En una forma de realización ventajosa, dicho coagulante catiónico o anfótero es a base de sal de dialildialquilamonio.

Las composiciones según la invención son estables ventajosamente, de tal modo que se preparen varios días, o incluso varias semanas antes de su utilización.

25 Las composiciones pulverulentas según la invención presentan la ventaja de la facilidad de uso de un polvo, sin necesidad de recurrir al intermediario de polímeros bajo la forma sólida, a veces difíciles y más costosos de obtener con respecto a las soluciones o emulsiones.

Se indican otras formas de realización de las composiciones según la invención en las reivindicaciones adjuntas.

30 - La presente invención tiene también por objeto un procedimiento de preparación de una composición a base de cal según la invención que incluye una puesta en presencia de un agente mineral y una solución, dispersión o emulsión inversa acuosa que incluye al menos un polímero orgánico y del agua. Se conoce tal procedimiento, por ejemplo, del documento US 4.711.727 que revela la preparación de una suspensión de cal apagada (Hydralime) y de carbonato de calcio (Snowcal) con la cual se mezclará a continuación un polímero orgánico para tratar las aguas residuales. Desgraciadamente tal procedimiento no permite obtener una composición preparada para su empleo, estable, en la cual un contacto íntimo existe entre el polímero orgánico y al menos una parte del agente mineral.

35 La invención prevé, por lo tanto, para solucionar este problema, un procedimiento que incluye una puesta en contacto íntimo entre un agente mineral a base de cal viva y dicha solución, dispersión o emulsión inversa acuosa, que contiene al menos un polímero orgánico, de tal modo que se obtenga una reacción exotérmica de extinción al menos parcial de la cal viva por dicha agua o parte de dicha agua que contiene dicho polímero orgánico y para formar una composición sólida a base de cal en la cual dicho al menos polímero orgánico se incorpora en una fase sólida de cal apagada.

40 El tamaño de las partículas del agente mineral a base de cal viva antes citado no es crítico; algunos pueden, en particular, alcanzar varios milímetros. En algunos modos de realización de la invención, el tamaño de las partículas será mayoritariamente inferior a 2 mm, preferentemente a inferior a 1 mm, ventajosamente inferior a 500 μ m, muy especialmente inferior a 200 μ m. Además, 90% de las partículas presentes tienen un tamaño de partículas superior a 0,5 μ m, o incluso superior a 1 μ m.

45 En el procedimiento según la invención, el agua de la solución, dispersión o emulsión inversa que contiene el polímero va a reaccionar con la cal viva y/o a evaporarse bajo la acción exotérmica de la reacción, permitiendo la obtención de un sólido polvo seco (que no contiene nada o muy poca agua libre), fácil de manipular, en todos los casos en que la cantidad de agua introducida no está en exceso con respecto a la cantidad de óxido de calcio presente. Esta composición pulverulenta se puede, por lo tanto, obtener sin tener que recurrir a cualquier separación del agua y los sólidos por filtración y/o secado o cualquier otro medio de separación sólido/líquido. La composición se presenta entonces esencialmente en forma de cal viva residual, cubierta, al menos parcialmente, de cal apagada, en la cual se reparte el polímero orgánico regular e íntimamente.

55 Si la cantidad de agua introducida está muy en exceso con respecto a la cantidad de CaO presente, la composición

se presenta como una suspensión acuosa de cal apagada, en la cual se reparte el polímero orgánico regular e íntimamente. En un caso intermedio, la composición se presenta como una cal apagada sólida pulverulenta, en la cual se reparte el polímero orgánico de forma es regular e íntimamente.

5 Según la invención, el agua aplicada puede proceder directamente de la forma comercial del polímero (solución, emulsión o dispersión acuosa), puede igualmente, total o parcialmente, resultar de una disolución, puesta en suspensión o puesta en dispersión previa del polímero en una fase acuosa.

Como polímero orgánico, se utiliza el citado más arriba, en particular, un coagulante catiónico o anfótero, a base de sales de dialildialquil amonio.

10 En una variante del procedimiento según la invención, el procedimiento incluye una adición separada de polímero orgánico, antes o después de dicha puesta en presencia de un agente mineral a base de cal viva y de una solución, dispersión o emulsión invertida acuosa. Además, el procedimiento según la invención puede incluir una adición separada de agua antes o después de dicha puesta en presencia de un agente mineral a base de cal viva y de una solución, dispersión o emulsión inversa acuosa.

15 Tal como se puede constatar, el procedimiento según la invención no requiere más infraestructura que el material en el cual se efectúa una extinción por vía corriente (hidratador). El procedimiento puede ser realizado en discontinuo (por batchs (lotes)) o de forma continua. En algunos modos de realización del procedimiento, la puesta en presencia de la cal viva y de la solución o de la emulsión acuosa no requiere de infraestructura de extinción. La puesta en presencia puede, en particular, efectuarse por aspersión de la cal viva por medio de la solución o de la emulsión acuosa, por ejemplo, durante una caída de cal viva o durante su transferencia sobre una banda o un tornillo transportador o también en un triturador o un mezclador.

20 Se constata que el procedimiento según la invención permite un contacto íntimo entre el agente mineral a base de cal y el polímero orgánico, por reacción de la cal viva y de la solución, dispersión o emulsión acuosa que contiene el polímero orgánico para dar cal apagada que contiene el polímero. Por lo tanto, este último componente minoritario, se reparte bien en la superficie y/o en el seno de la fase sólida del agente mineral contrariamente a una simple mezcla de los componentes. Además, a pesar de las condiciones de la reacción que le son muy agresivas (reacción muy exotérmica y medio muy cáustico), el polímero así empleado conserva de manera sorprendente sus propiedades físicas.

Otras formas de realización del procedimiento según la invención se indican en las reivindicaciones adjuntas.

30 La invención se refiere también a una utilización de una composición tal como se describe más arriba para su empleo en el tratamiento de las aguas y lodos, en particular para el acondicionamiento de lodos antes de su deshidratación.

La utilización de una composición según la invención para el tratamiento de los lodos permite limitar el número de agentes, en particular, de acondicionamiento y permite un tratamiento en un número de etapa de etapas limitado, o incluso un acondicionamiento en una sola etapa.

35 Las composiciones según la invención para el tratamiento de los lodos presentan la ventaja de presentar en superficie y en consecuencia de manera inmediatamente disponible el polímero orgánico y la cal en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que intervienen para el acondicionamiento de las aguas y lodos. En las formas de realización de las composiciones según la invención, en las cuales subsiste la cal viva, ésta sigue siendo parcialmente disponible para un efecto después de la separación sólido/líquido (en post-tratamiento).

40 De manera preferente, la composición según la invención se utiliza como único agente de acondicionamiento de los lodos, este acondicionamiento se efectúa en particular en una única etapa. Los modos de utilización antes citados se simplifican con respecto a las prácticas corrientes que requieren a menudo a varios agentes de acondicionamiento, introducidos de manera secuencial.

45 La utilización de las composiciones según la invención no hace ya necesario el recurso a las sales de hierro para el acondicionamiento de lodos, aún siendo eficaz, en particular, por la obtención de flocs resistentes, en particular compatibles con el uso de filtros prensa. El acondicionamiento de lodos, por lo tanto, también se vuelve más fiable, resistente y fácil de emplear, sin los inconvenientes del recurso a sales de hierro o de aluminio.

La utilización de una composición según la invención para el tratamiento de los lodos permite economías energéticas y/o sobre los agentes de acondicionamiento (coagulante, cal).

50 Se mencionan otras utilidades según la invención en las reivindicaciones adjuntas.

Otras características, detalles y ventajas de la invención resultarán de la descripción dada a continuación, con carácter no limitativo y haciendo referencia a los ejemplos y a las figuras.

La invención se va ahora a describir con más detalle por medio de ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1Formulación de composición según la invención

5 Se utiliza una cal viva industrial de granulometría mayoritariamente inferior a 90 micrómetros y como polímero orgánico, un coagulante que comprende sales de dialildialquil amonio (poliDADMAC-FL4820 en forma de un líquido que incluye 20% de materia activa).

Se realizan tres composiciones según la invención al principio de los reactivos antes citados en las proporciones ponderales presentadas en la Tabla 1.

Tabla 1

Formulación	Relación FL4820/cal
1	25/100
2	12,5/100
3	6,25/100

10 En un mezclador asincrónico, se introducen 1000 g de cal viva. El coagulante se añade a continuación en las proporciones ilustradas en la Tabla 1, bajo agitación, de tal modo que garantice un buen reparto y se mantiene la agitación durante 30 minutos. Se mide la temperatura regularmente y se registra la temperatura máxima.

Los resultados del Ejemplo 1 se ilustran en la Tabla 2.

Tabla 2

Formulaciones	1	2	3
Masa de cal (g)	1000	1000	1000
Masa de coagulante (g)	250	125	62,5
Cantidad de materia activa (g) (1)	50	25	12,5
Cantidad de agua añadida (g) (1)	200	100	50
Temperatura máxima alcanzada durante la mezcla	160°C	100-120°C	60°C

15 (1) puesto que el poli-DADMAC se añade en forma de una solución líquida concentrada a 20%, 250 g incluyen, por lo tanto, 50 g de materia activa y 200 g de agua (formulación 1).

20 Tal como se puede constatar, se observa una subida de temperatura importante durante la formulación debida a la reacción de hidratación. Cuanto más importante es la cantidad de poli-DADMAC añadida, más elevada es la temperatura máxima registrada. Por lo que se refiere a las formulaciones 1 y 2, se observa una evaporación importante del agua. Toda el agua no reacciona con la cal, una parte se evapora debido al aumento de la temperatura observada.

Las tres formulaciones presentadas en la Tabla 2 son composiciones de cal mixtas que incluyen cal viva y cal apagada así como coagulante poli-DADMAC incorporado en la cal apagada en fase sólida. Las formulaciones 2 y 3 comprenden mayoritariamente cal viva mientras que la formulación 1 comprende mayoritariamente cal apagada.

El Tabla 3 muestra la composición de las distintas formulaciones.

25

Tabla 3

Formulaciones	Composición 1	Composición 2	Composición 3
Porcentaje coagulante (MA)	5%	2,5%	1,25%
Porcentaje CaO	45%	66%	82%
Porcentaje Ca(OH) ₂ (estimación)	50%	31%	17%

Ejemplo 2Comparación de los resultados de las composiciones según la invención con respecto a una composición que contiene un floculante catiónico

5 Para el primer ensayo, el lodo se acondiciona y luego se filtra, según un acondicionamiento similar al utilizado en el centro industrial del que procede, con el fin de tener una referencia. El floculante catiónico utilizado es el Zetag 8160, disponible en la sociedad CIBA. Para los tres ensayos restantes, se utilizan las composiciones según la invención, preparadas de la misma manera que en el Ejemplo 1. La dosificación de agentes de acondicionamiento se expresan con respecto a la materia seca (MS) del lodo.

10 Se somete, por lo tanto, un lodo activo a los cuatro tipos de acondicionamientos que se presentan en la Tabla 4 presentada más abajo. Este lodo acondicionado (200 g) se filtra a continuación mediante una célula de filtración/compresión Faure, que simula una filtración industrial sobre filtro prensa. La filtración se desarrolla durante 30 minutos, observando una subida progresiva de la presión hasta 5 bares en 2 minutos luego un mantenimiento de esta presión durante el resto del tiempo. Se mide a continuación la materia seca sobre las tortas formadas después de 24 horas en la estufa a 105°C.

15

Tabla 4

N° de ensayo	1	2	3	4
Acondicionamiento	Floculante orgánico	Composición 1	Composición 2	Composición 3
Dosificación floculante (% en peso)	1%	-	-	-
Sequedad obtenida (% en peso)	19%	33%	34%	21%
Deshilvanado	Pastoso	OK	OK	Pastoso
Cantidad de lodo producido (C)	5,4	3,7	3,6	6,1

20 Tal como se puede constatar, los ensayos 2 y 3 (composiciones 1 y 2) muestran una mejora de la filtración durante la utilización de las formulaciones del Ejemplo 1. Se observa así una mejora de la sequedad de la torta formada así como su mejor deshilvanado y una disminución de las cantidades de lodos producidos. En efecto, para comparar los resultados de distintos acondicionamientos, además de la sequedad, se pretende considerar la cantidad de lodos producidos. Se define, por lo tanto, la siguiente relación:

C = Cantidad de lodo deshidratado/cantidad de materia seca inicialmente presente en el lodo que se debe tratar

25 El último ensayo muestra un comportamiento menos bueno vinculado a una dosis de coagulante demasiado baja en la composición cal/polímero según la invención. Por el contrario, la combinación de esta composición 3 con un floculante orgánico en pequeña cantidad ofrece una ventaja ilustrada al ejemplo 5.

Ejemplo 3Comparación de los resultados de las composiciones según la invención con respecto a una composición que contiene cal en forma de leche de cal y cloruro de hierro

Se somete un lodo biológico a las tres composiciones según la invención utilizadas en el Ejemplo 2.

30 Para el primer ensayo, se acondiciona y a continuación se filtra el lodo, según un acondicionamiento similar al utilizado en el centro industrial del que procede, con el fin de tener una referencia. Se utiliza un acondicionamiento mineral que pone en juego 40% de cal en forma de leche de cal y 10% de cloruro férrico, con respecto a los MS del lodo.

Los resultados de los acondicionamientos de lodos biológicos obtenidos se presentan en la Tabla 5.

35

Tabla 5

Ensayo	1	2	3	4	5
Dosificación CaO	40%				
Dosificación coagulante FeCl ₃	10%				8%
Composición		1	2	3	3
Dosificación formulación		40%	40%	40%	30%
Sequedad	33%	31%	22%	no filtrable	33%
Deshilvanado	OK	OK	Pastoso		OK
Cantidad de lodos producidos (C)	4,9	4,0	5,7		4,2

5 Tal como se puede constatar, la composición 1 siendo objeto del ensayo 2 permite obtener una buena deshidratación del lodo biológico. Permite obtener un buen deshilvanado y una disminución de los lodos producidos, con respecto al acondicionamiento de referencia en el centro industrial. Por otra parte en el ensayo 5, la composición 3, en combinación con cloruro férrico, en una cantidad más baja, permite también una deshidratación satisfactoria y un deshilvanado fácil.

Las otras formulaciones no permiten obtener resultados satisfactorios probablemente por falta de coagulante en la composición.

10 **Ejemplo 4**

Estabilidad de la composición

15 Con el fin de determinar la estabilidad de las distintas composiciones según la invención, se efectúan ensayos comparativos de acondicionamiento de lodos utilizando composiciones según la invención recién formuladas y formulaciones almacenadas previamente durante 2 semanas. Después de 2 semanas, no se observa diferencia visible. Los ensayos se efectúan sobre tres lodos diferentes, un lodo activo y dos lodos biológicos no activos. Para cada lodo se utiliza la composición según la invención que permite obtener los mejores resultados de acondicionamiento tal como se pudo constatar en la lectura de los Ejemplos 1 a 3.

Los resultados del ensayo de estabilidad según la invención se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6

N° de ensayo	1	2	3	4	5	6
Lodos	Activo	Activo	Biológico 1	Biológico 1	Biológico 2	Biológico 2
Formulación ensayada	Composición 2	Composición 2	Composición 1	Composición 1	Composición 1	Composición 1
Almacenamiento de los reactivos	No	2 semanas	No	2 semanas	No	2 semanas
Dosificación de los reactivos (% MS lodo)	20%	20%	40%	40%	40%	40%
Sequedad de la torta (% MS)	34%	36%	26%	27%	28%	29%

20 Tal como se puede constatar, en todos los casos, se pudieron obtener buenos resultados de filtración, incluso después de 2 semanas de almacenamiento de las composiciones según la invención.

Se observa también una ligera mejora de la sequedad de las tortas para las composiciones que hayan sido almacenadas durante 2 semanas.

25 **Ejemplo 5**

Interés sobre centrifugadora

5 Se somete un lodo biológico a dos tipos de acondicionamiento antes de la deshidratación en centrifugadora. El primer acondicionamiento comprende una adición de un floculante catiónico y de una cal viva fina (< 90 µm), parcialmente apagada tal como se revela en la patente europea nº 1.154.958, que se añade bajo forma pulverulenta mientras que el segundo acondicionamiento comprende una adición del mismo floculante catiónico y la composición 3 según la invención.

Los ensayos se realizan en una centrifugadora que deshidrata lodos procedentes de un tratamiento biológico y espesados.

10 El floculante utilizado es un floculante muy catiónico ramificado en emulsión. La composición o la cal se inyectan en el lodo antes de la inyección del floculante. Para cada acondicionamiento se utiliza la dosis óptima de floculante.

Tabla 7

		floculando + cal viva	floculando + composición 3
dosificación floculante	kg M.A./tn M.S. lodo	1,2	0,77
dosificación cal o composición 3	% M.S. lodo	29%	29%
sequedad lodo deshidratado	% MS	26-27%	26-27%

15 Tal como se puede constatar, en asociación con un floculante, la composición según la invención permite disminuir la dosis de floculante que se debe emplear conservando al mismo tiempo la sequedad final de los lodos deshidratados y esto para una misma dosificación de cal.

Está claro que la presente invención no está de ninguna manera limitada a las formas de realización descritas más arriba y que muchas modificaciones se pueden aportar sin salir del marco de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 1.- Composición a base de cal que incluye al menos un agente mineral que incluye al menos cal apagada en fase sólida y al menos un polímero orgánico caracterizado porque dicho al menos polímero orgánico se incorpora en dicha fase sólida de la cal apagada, y porque dicha composición a base de cal es una composición sólida.
- 5 2.- Composición según la reivindicación 1, en la cual dicho agente mineral comprende por otro lado cal viva.
- 3.- Composición según la reivindicación 2, en la cual la cal apagada está presente en una cantidad que va de 0,5 a 99,8% en peso preferentemente de 1 a 99% en peso y de manera más preferente de 10 a 70% en peso con respecto al peso de la composición.
- 10 4.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la cual dicho polímero orgánico está presente en una cantidad que va de 0,2 a 10% en peso, preferentemente de 0,5 a 8% en peso y de manera más preferente de 1 a 6,5% en peso con respecto al peso de la composición.
- 5.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la cual dicha cal viva está presente en una cantidad que va de 0,1% a 99,3%, preferentemente de 20 a 80% en peso con respecto al peso de la composición.
- 15 6.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la cual dicho polímero orgánico es un polímero hidrófilo de naturaleza no iónica, aniónico, catiónico o anfótero, lineal, ramificado o reticulado.
- 7.- Composición según la reivindicación 6, en la cual dicho polímero orgánico se elige del grupo de polímeros orgánicos y copolímeros orgánicos e incluye uno o varios monómeros elegidos del grupo constituido por los monómeros aniónicos que poseen una función carboxílica o sulfónica, en particular del ácido acrílico, del ácido metacrílico, del ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (ATBS), y sus sales, de los monómeros no iónicos tales como la acrilamida, la metacrilamida, la N-vinil pirlidona, el vinilacetato, el alcohol vinílico, los ésteres acrilato, el alcohol alílico, la N-vinil acetamida y N-vinil formamida, de los monómeros catiónicos tales como el acrilato de dimetil aminometil (ADAME), el metacrilato de dimetil aminometil (MADAME) cuaternizados o salificados, el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamido propiltrimetil amonio (APTAC) y el cloruro de metacrilamido propiltrimetil amonio (MAPTAC), eventualmente en asociación con uno o más monómero(s) hidrofobo(s), preferentemente elegidos del grupo constituido de los ésteres de ácido (met)acrílico de cadena alquilo, arilalquilo y/o etoxilada, los derivados de (met)acrilamida de cadena alquilo, arilalquilo o dialquilo, los derivados alílicos catiónicos, los derivados (met)acrililoilo hidrófobos aniónicos o catiónicos o en asociación con uno o más monómero(s) aniónico (s) y/o catiónico (s) derivado (s) de (met)acrilamida que lleva una cadena hidrófoba.
- 20 8.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la cual dicho polímero está constituido por una resina de tipo poliamina a base de epiclohidrina, de tipo diciandiamida, de tipo melamina formaldehído, de tipo polialquilenoimina y similar.
- 30 9.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual dicho polímero orgánico es un floculante no iónico, aniónico, catiónico o anfótero que presenta un peso molecular medio ponderal comprendido entre $5 \cdot 10^6$ g/mol y $40 \cdot 10^6$ g/mol
- 35 10.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual dicho polímero orgánico es un coagulante, catiónico o anfótero, que presenta un peso molecular medio ponderal comprendido entre 20.000 y $5 \cdot 10^6$ g/mol.
- 11.- Composición según la reivindicación 10, en la cual dicho coagulante catiónico o anfótero es a base de sales de dialildialquilamonio.
- 40 12.- Procedimiento de preparación de una composición a base de cal según la reivindicación 1, que incluye una puesta en presencia de un agente mineral y una solución, dispersión o emulsión inversa, acuosa que incluye al menos un polímero orgánico y agua, caracterizado porque incluye una puesta en contacto íntimo entre un agente mineral a base de cal viva y dicha solución, dispersión o emulsión inversa acuosa, que contiene al menos un polímero orgánico, de tal modo que obtenga una reacción exotérmica de extinción al menos parcial de la cal viva por dicha agua o parte de dicha agua que contiene dicho polímero orgánico y a formar una composición sólida a base de cal en la cual dicho al menos polímero orgánico se incorpora en una fase sólida de cal apagada.
- 45 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, que incluye por otro lado:
- una adición separada de polímero orgánico, antes o después de dicha puesta en presencia de un agente mineral a base de cal viva y de una solución, dispersión o emulsión inversa acuosa.
- 50 14.- Procedimiento según la reivindicación 12 o la reivindicación 13, que incluye por otro lado una adición separada de agua, antes o después de dicha puesta en presencia de un agente mineral a base de cal viva y de una solución, dispersión o emulsión inversa acuosa.

15.- Utilización de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para su empleo en el tratamiento de las aguas y lodos, en particular para el acondicionamiento de lodos antes de la deshidratación.