

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 295**

51 Int. Cl.:

C02F 1/76 (2006.01)
C02F 1/50 (2006.01)
C02F 103/28 (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01)
C02F 3/30 (2006.01)
C02F 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2014 PCT/EP2014/003356**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015 WO15096892**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2014 E 14820748 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 3087035**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento biocida de circuitos de agua industriales**

30 Prioridad:

23.12.2013 DE 102013021893

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

26.02.2018

73 Titular/es:

**KURITA WATER INDUSTRIES LTD. (100.0%)
 10-1, Nakano 4-chome
 Nakano-ku, Tokyo 164-0001, JP**

72 Inventor/es:

**IMHOF, JOACHIM;
 DITTMANN, PETER y
 RALF, FRANK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 656 295 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

Procedimiento para el tratamiento biocida de circuitos de agua industriales

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para el tratamiento de circuitos de agua industriales en la producción de papel, en particular para la reducción de la carga con calcio y del consumo químico de oxígeno (CSB) en estos circuitos de agua industriales, añadiéndose un clorito de metal alcalino a un circuito de agua, que contiene una halógenoamina como biocida o sistema biocida que actúa de manera oxidante, y un agente para el tratamiento de circuitos de agua industriales, que comprende un biocida o sistema biocida que actúa de manera oxidante y un clorito de metal alcalino, así como a la utilización de un clorito de metal alcalino como aditivo para el tratamiento de sistemas de aguas residuales industriales, que contienen un biocida o sistema biocida que actúa de manera oxidante.

15 En muchas ramas de la industria el agua desempeña un gran cometido. Por un lado el agua se emplea en circuitos cerrados, p.ej. para la refrigeración o calefacción, y por otro lado como componente p.ej. en la elaboración de materiales.

20 Por ejemplo para el reciclado de papel usado se necesitan grandes cantidades de agua en circuito, o materiales filtrados (nada de agua fresca). El papel usado reunido p.ej. se desmenuza y según el denominado procedimiento de destintado se purifica de constituyentes coloreadores, tales como tinta de imprenta. Después de esto la mezcla de fibras y agua se deshidrata en máquinas tamizadoras para formar nuevas bandas continuas de papel. Desde puntos de vista tanto de costos como también del medio ambiente es deseable volver a utilizar en su mayor parte el agua necesaria. En tal contexto, sin embargo, se debe de garantizar que la calidad del agua siempre sea suficiente.

25 La concentración por evaporación de los circuitos de agua y la reducción del empleo de agua fresca, conducen a una manifiesta elevación del consumo químico de oxígeno, es decir a una carga con CSB en todo el sistema.

30 Un problema lo constituye la acidificación inducida microbiológicamente. Este proceso, también denominado acetogénesis de las bacterias, conduce a un descenso del valor del pH en el agua, puesto que se forman ácidos, especialmente ácidos orgánicos de cadena corta (p.ej. ácido acético). Unos bajos valores del pH son indeseados, puesto que el CaCO_3 puede pasar al estado de solución y en el posterior proceso puede perturbar por precipitación. Unos bajos valores del pH pueden aumentar asimismo el riesgo de corrosión en la partes y piezas constructivas y conducen a cantidades empleadas aumentadas de otros aditivos.

35 El crecimiento de microorganismos es también por lo general problemático, puesto que una bioincrustación da lugar a una formación de mucosidad, con lo que las partes conductoras de agua se disminuyen en el caudal que pasa a su través o incluso pueden obstruirse.

40 Es todavía más problemática en sistemas de conducciones que conducen agua la formación de deposiciones de carbonato de calcio, que se pueden eliminar solamente mediante empleo de productos químicos o por medios mecánicos. Este bloqueo puede conducir hasta a una detención del funcionamiento.

45 Para la limpieza y purificación de las instalaciones se debe con frecuencia interrumpir la producción, lo cual provoca considerables gastos. Por lo tanto, ya desde hace mucho tiempo se emplean biocidas, con el fin de reprimir o por lo menos limitar suficientemente el crecimiento de microorganismos. Un tratamiento de los sistemas en circuito, con el fin de detener la acidificación inducida microbiológicamente, no es conveniente ni posible desde aspectos de rentabilidad, puesto que las cantidades de biocida que se habrían de añadir dosificadamente ascenderían por lo menos a un múltiplo de 10 de las cantidades usuales en la práctica. Por este motivo se buscó un producto, que en el caso de emplearse una cantidad mínima aumente en un múltiplo la actividad y el rendimiento de los biocidas y en tal caso minimice o respectivamente reduzca deliberadamente los efectos antes mencionados.

50 Los conocidos biocidas se subdividen en biocidas oxidantes y no oxidantes. Entre los biocidas oxidantes corrientes se cuentan sobre todo halógenos y óxidos de halógenos, que con frecuencia se preparan in situ a partir de halogenuros y oxiácidos halogenados. Está ampliamente propagada la lejía blanqueadora clorada, NaOCl . Los biocidas oxidantes no son ideales en el caso de un agua fuertemente cargada con sustancias orgánicas, puesto que tales sustancias pueden desactivar a una parte (con frecuencia grande) del biocida. En tales sistemas de agua, por lo tanto, los documentos de patentes europeas EP 517 102 y EP 1 293 482, proponen utilizar halógenoamidas, que se preparan in situ a partir de sales de amonio y agentes oxidantes que liberan cloro. Es preferida una mezcla que se compone de bromuro de amonio e hipoclorito de sodio o la adición dosificada por separado de los mencionados componentes.

60 Entre los biocidas no oxidantes se cuentan p.ej. glutarodialdehídos, dibromonitrilopropionamida (DBNPA) o compuestos halogenados que contienen azufre, tales como p.ej. clorometil-isotiazolona o metil-isotiazolona, por mencionar solamente algunos.

65 En el tratamiento de agua se utilizaron también muchas veces unas combinaciones de biocidas oxidantes y no

oxidantes, véanse p.ej. los documentos EP 1 391 430 A1 y de solicitud de patente internacional WO 2007/096885 A2.

5 En el documento de patente alemana DE 10 2011 101 719 A1 se describe un procedimiento para el tratamiento biocida de sistemas de agua industriales. Este procedimiento abarca dos etapas de procedimiento A y B. En la etapa A se mezclan a = bromuro de amonio y b = un biocida no oxidante y en la etapa B se añaden dosificadamente la solución acuosa de los componentes a y b así como por separado de ella un agente oxidante = componente c directamente al sistema de agua que se ha de tratar.

10 El componente a puede ser también bromuro de sodio, cloruro de sodio, cloruro de potasio y/o bromuro de potasio, así como también sulfato de amonio, amoniaco, cloruro de amonio y nitrato de amonio y sus mezclas. Como biocida no oxidante, componente b, pueden emplearse, junto al preferido 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol, todos los biocidas conocidos, que están permitidos según la legislación.

15 El documento WO 2013/145440 A divulga un procedimiento para el tratamiento biocida de agua en el circuito de agua en el caso de la producción de pasta papelera. Siguiendo a la adición de clorito de sodio se añade al agua como biocida bromuro de amonio junto con hipoclorito de sodio. En papel usado, así como en fábricas de papel que elaboran material celulósico y pasta de madera, los sistemas actuales no ofrecen sin embargo todavía ninguna solución completamente satisfactoria. Ellos no permiten conseguir dominar el problema de la acidificación. Como consecuencia precipita calcio en el sistema y en la instalación de tratamiento de aguas residuales. Por lo demás disminuye el potencial oxidativo-reductor y el sistema se encuentra en el medio anaerobio.

20 Si como consecuencia de la precipitación de calcio se llega a fuertes deposiciones, las instalaciones deben ser detenidas y limpiadas así como purificadas. Los tiempos de fallo, el gasto en limpieza y purificación y también el nuevo llenado y la renovada puesta en marcha de las instalaciones provocan altos costos. Una elevación de la cantidad de biocida no es ilimitadamente posible, puesto que el biocida grava al tratamiento de aguas residuales y en el caso de unas dosificaciones demasiado altas diezma demasiado fuertemente a los microorganismos allí necesarios.

25 Subsiste por lo tanto la misión de encontrar un procedimiento y un apropiado producto, que impida confiablemente la acidificación, sin perturbar al tratamiento de aguas residuales y con ello impida eficazmente la precipitación y entrega del calcio. Otra misión consiste en disminuir la carga con CSB del agua residual. Naturalmente se debe controlar eficazmente en tal caso también la carga microbiana del sistema de agua.

30 Sorprendentemente se encontró por fin que la combinación de un biocida o sistema biocida oxidante con un compuesto que tiene la fórmula MeClO_2 , con $\text{Me} = \text{Na}$ o K , puede resolver los problemas más arriba mencionados.

35 Puesto que los circuitos de agua industriales ya contienen por regla general un sistema biocida, la misión conforme al invento se resuelve mediante el recurso de que se añade un clorito de metal alcalino. El clorito de metal alcalino puede añadirse dosificadamente de modo directo a la máquina papelera y actúa en común con el sistema biocida ya presente allí en el circuito de agua. El sistema biocida puede ser p.ej. el sistema descrito en el documento DE 10 2011 101 719 A1, pero también el sistema presentado en el documento EP 517 102 B1.

40 Con ambos sistemas mencionados la adición del clorito de metal alcalino da lugar a una manifiesta mejoría de eficacia en relación con la precipitación de calcio y en relación con la reducción del valor de CSB en el agua, así como con la carga microbiana.

45 El efecto del clorito de metal alcalino añadido consiste en primer lugar en un desplazamiento del pH, inducido por un control de la microbiología mediante el sistema biocida ya empleado, él aumenta el potencial oxidativo-reductor y actúa por consiguiente como reforzador o amplificador para el sistema biocida en el circuito de agua.

50 Además de ello la misión se resuelve por medio de la utilización de un clorito de metal alcalino como aditivo a biocidas o sistemas biocidas oxidantes en el caso del tratamiento de circuitos de agua.

55 Los cloritos de metales alcalinos son de por sí conocidos. Se trata en tales casos de las sales del ácido cloroso, HClO_2 , en las que el cloro tiene la etapa de oxidación +3. Su uso principal es la generación de dióxido de cloro, que se utiliza en las industrias textil y papelera con finalidades de blanqueo. El dióxido de cloro sirve también para la desinfección, por ejemplo de agua potable. Puesto que el dióxido de cloro es inestable y explosivo en concentraciones más altas, él es producido directamente antes de, o durante, el uso a partir de un clorito y un ácido. El clorito más importante y también preferido conforme al invento es el clorito de sodio, con la fórmula química NaClO_2 .

60 Conforme al invento el clorito de sodio debe servir como agente oxidante, puesto que los valores del pH, que dan lugar a una conversión química en dióxido de cloro, son mucho más bajos que lo deseado. Conforme al invento el valor del pH en el agua tratada están situados en aproximadamente 7, es decir son de 6,3 hasta 7,7.

5 El clorito de sodio podría emplearse ciertamente de por sí solamente como agente oxidante, pero sin embargo p.ej. en la elaboración de papel las necesarias concentraciones serían demasiado altas para ser rentables. En unos ensayos incluso en unas cantidades empleadas de 5000 ppm (partes por millón) no se podría detectar ningún efecto biocida.

10 Como biocida o sistema biocida activo como oxidante entran en consideración todas las halógenoaminas de por sí conocidas. El procedimiento y el agente conforme al invento se pueden realizar con todas las halógenoaminas ya presentes como biocida o sistema biocida oxidante, añadiendo un clorito de metal alcalino. Si se llena nuevamente un circuito de agua, se debe añadir naturalmente junto al clorito de metal alcalino, también la halógenoamina.

15 El (sistema) biocida que actúa como oxidante es preferiblemente un aducto preparado in-situ a partir de una formulación de bromuro de amonio y una solución de hipoclorito de sodio, como se describe p.ej. en el documento EP 517 102 B1. El (sistema) biocida oxidante puede también combinarse con un biocida no oxidante, como se describe p.ej. en el documento DE 10 2011 101 719 A1.

20 El (sistema) biocida oxidante puede emplearse en la cantidad usual para el respectivo (sistema) biocida, se emplea preferiblemente en una cantidad fuertemente reducida, p.ej. hasta 45 % menos, preferiblemente hasta 30 % menos, que lo usual.

25 Las cantidades de clorito de sodio se escogen de tal manera que el valor del pH en el sistema de agua permanece en aproximadamente 7 y se alcanza un potencial oxidativo-reductor de aproximadamente 0 mV. Conforme al invento típicamente se añade dosificadamente una solución acuosa al 20 hasta 30 % en peso del clorito de sodio, que pone de manifiesto el mejor efecto con el sistema biocida. La adición dosificada como solución líquida es especialmente sencilla en el manejo y el control de la cantidad.

30 Un biocida no oxidante eventualmente contenido se emplea convenientemente en la cantidad usual. Entran en cuestión todos los biocidas no oxidantes conocidos, también en combinación. De manera preferida se emplean compuestos nitrados bromados, de manera especialmente preferida el 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol (Bronopol®).

35 Una gran ventaja del procedimiento conforme al invento y del producto NaClO_2 particularmente dosificado en forma líquida es el fácil control de la adición dosificada. Por medición del potencial oxidativo-reductor y del valor del pH así como por una determinación del cloro se puede adaptar la adición dosificada directamente a la carga microbiana presente en el sistema de agua. Esto es imposible en el caso de biocidas no oxidantes, tan sólo después de algunos días una dosificación excesiva se puede reconocer mediante daños en el tratamiento de aguas residuales. Una dosificación deficitaria es reconocible asimismo solamente mediante una analítica microbiana.

40 Otra ventaja es la evitación segura de precipitaciones de calcio, que hasta ahora, sin la utilización conforme al invento de un clorito de metal alcalino como aditivo, han conducido a masivas deposiciones de cal hasta llegar a obstrucciones.

45 Por lo demás se reduce la carga sobre el tratamiento de aguas residuales. La carga admisible, es decir el producto matemático de la cantidad de agua residual y del CSB (consumo químico de oxígeno), como parámetro sumatorio es una medida de la suma de todas las sustancias oxidables presentes en determinadas condiciones en el agua residual, expresada en toneladas/día, está limitada individualmente para cada instalación de tratamiento de aguas residuales. Mediante el procedimiento y el producto conforme al invento se puede disminuir la carga, es posible una más alta cantidad de agua residual, lo cual permite una más alta producción.

50 Otro efecto de la combinación de un clorito de metal alcalino y de una halógenoamina es que se aumenta la resistencia mecánica de una banda continua de papel y se aumentan el rendimiento y el efecto de las líneas de producción que elaboran papel.

55 Para el uso en la práctica se prefiere añadir al agua el clorito de metal alcalino antes de o al mismo tiempo, pero en sitios separados, que la halógenoamina. En particular se añade dosificadamente el clorito de metal alcalino como primer componente. El procedimiento conforme al invento abarca por lo tanto preferiblemente el empleo de los componentes conservados por separado entre sí del producto conforme al invento, a saber la halógenoamina y el MeClO_2 .

60 La adición dosificada puede efectuarse de manera de por sí conocida mediante correspondientes instalaciones de dosificación. Es preferida una adición dosificada como solución acuosa al 20 hasta 30 % en peso. El sector de aplicación del procedimiento conforme al invento y de la utilización es la producción de papel, especialmente la producción de papel a partir de papel usado y, sin embargo, también los corrientes procedimientos de producción para la generación de papel a partir de cualquier fuente de materias primas. El sistema de agua que se ha de tratar es en el presente caso el circuito de pasta papelera y de agua de una máquina papelera. La acidificación es especialmente desventajosa en el circuito de pasta papelera y de agua de una máquina papelera, puesto que en el presente caso el CaCO_3 pasa a la forma de una solución a causa de una reducción del valor del pH. Como

consecuencia de ello el hidrógenocarbonato de calcio disuelto llega al tratamiento de aguas residuales, donde él, mediante la elevación del valor del pH, precipita de nuevo como CaCO_3 y provoca problemas masivos tales como p.ej. una obstrucción de conducciones tubulares, una perturbación de la purificación biológica de aguas residuales, etc. Si, por el contrario, el valor del pH en el circuito de pasta papelera y de agua de una máquina papelera permanece mediante el procedimiento conforme al invento en un nivel más alto, se disuelve menos cantidad de CaCO_3 . La cal puede ser entregada por consiguiente junto con el papel producido.

La adición dosificada del clorito de metal alcalino se efectúa, en el caso de la producción de papel, de manera preferida en el material espeso, pero también en las aguas de proceso. De manera especialmente preferida ella se efectúa en la primera etapa de la producción de papel en la disgregación de papel, material celulósico o pasta de madera, en las denominadas despulpadoras.

El invento se explica con más detalle con ayuda del siguiente Ejemplo, pero sin estar limitado a la forma de realización descrita concretamente.

Siempre y cuando que no se indique otra cosa distinta o que a partir del contexto se establezca imperativamente otra cosa distinta, los datos porcentuales se refieren al peso, en el caso de duda al peso total de la mezcla.

Ejemplo

Una máquina papelera se trató con el sistema biocida DILURIT® 911 (BK Giulini GmbH, Alemania), una mezcla de bromuro de amonio, Bronopol® y una lejía blanqueadora clorada. Los sitios de dosificación para el biocida son el agua de tamiz, una tina de máquina y una tina de agua clara. El clorito de sodio se añadió directamente a la despulpadora.

En el ensayo los sitios de medición se escogieron de tal manera que se pueda entender que en todas las zonas de la producción de papel el uso del agente conforme al invento provoque los efectos. Con este motivo se comprobaron junto a la despulpadora el agua de tamiz y la instalación de purificación de aguas residuales. En la Figura 1 se muestra esquemáticamente la instalación de producción de papel inclusive el tratamiento de aguas residuales. El papel usado u otro material celulósico a se mezcla en primer lugar en la despulpadora 1 con agua b (procedente del tratamiento de aguas residuales j1, agua filtrada de tamiz i2 u otra agua (del proceso)). La despulpadora 1 abarca por regla general también una refinadora y una tina de vaciado de la despulpadora. La suspensión c generada se aporta luego a través de una tina de pila 2 y una tina de máquina 3 de la máquina papelera 4 con un tamiz hasta varios tamices (máquinas papeleras de uno o varios estratos), eventualmente mediando aportación más agua f. En la máquina papelera 4 la suspensión e se deshidrata en la parte de tamiz, obteniéndose agua de tamiz g y una banda continua de papel h. La banda continua de papel h se traslada al grupo de secadores 5. El agua de tamiz g se conduce a través de unos filtros 6 para la separación de fibras de material celulósico. El agua i así purificada previamente se puede devolver a la despulpadora 1 y/o se aporta al tratamiento de aguas residuales 7. El tratamiento de aguas residuales 7 abarca típicamente por lo menos una etapa de tratamiento anaerobia y una etapa aerobia. El agua residual j purificada se puede conducir, la j1, asimismo a la despulpadora 1, o se saca, la j2, del circuito. Se comprende que este sencillo cuadro de conjunto no puede detallar ni explicar en detalle todas las variantes, sino que solamente muestra los principios esenciales.

A lo largo de varios meses se aplicó luego el procedimiento conforme al invento por algún tiempo, a saber primeramente durante 2 semanas y luego durante 2 meses, y antes de ello así como entremedias se añadió solamente el sistema biocida oxidante también utilizado hasta ahora. En este caso se midieron en diferentes sitios de medición la concentración de calcio, el valor del pH y el CSB en dependencia del tiempo.

Unos sitios de medición están dispuestos junto a la despulpadora 1, junto a la tina de vaciado de la despulpadora, junto a las tinas 2 de pila, junto a las tinas de máquina 3, en la conducción para el agua de tamiz g y en la entrada para la, y en la salida de, la etapa de tratamiento anaerobio de aguas residuales 7 así como en la conducción para el agua purificada j (bioagua). El clorito de metal alcalino se añade dosificadamente junto al sitio "despulpador" en forma líquida, y el sistema biocida oxidante se añade dosificadamente al agua de tamiz g.

En la Figura 2 se ilustra la evolución de la concentración de calcio. Se representan los valores medidos junto a la entrada para la etapa anaerobia del tratamiento de aguas residuales 7 como línea de puntos, en el agua de tamiz g como línea negra continua, en el agua j que abandona el tratamiento (bioagua) como línea gris continua y en la salida (salida de biolecho) de la etapa anaerobia del tratamiento de aguas residuales 7 como línea de trazos.

Se reconoce que en el procedimiento conforme al invento, es decir el tratamiento con un clorito de metal alcalino y un sistema biocida oxidante, la concentración de calcio en todos los sitios de medición disminuye manifiestamente. El calcio se entregó junto con el papel. Si ya no se añade el clorito de metal alcalino, aumenta de nuevo la carga con calcio. El uso duradero del agente conforme al invento estabiliza la concentración de calcio en un bajo nivel.

En la Figura 3 se representan los valores medidos para el calcio y el CSB en la entrada en la etapa anaerobia del tratamiento de aguas residuales 7. Los valores medidos de calcio se muestran como cuadrados, y los valores

medidos de CSB se muestran como rombos. Se pone de manifiesto que el efecto del agente conforme al invento sobre el CSB también persiste todavía durante largo tiempo después de terminarse la adición dosificada de un clorito de metal alcalino. El efecto sobre el contenido de calcio disminuye más rápidamente.

5 En la Figura 4 se representa el valor del pH en 6 diferentes sitios de medición. La línea de trazos largos representa los valores en el filtro 6, la línea de trazos cortos los valores en el agua de tamiz g, la línea de puntos los valores junto a la tina de máquina 3, la línea continua el valor en la entrada para el anaerobio de 7 y la línea de trazos y puntos los valores junto a la tina de vaciado de la despulpadora. Se pone de manifiesto que el valor del pH ya se
10 había elevado persistentemente mediante un uso muy corto del agente o respectivamente procedimiento conforme al invento.

Lo mismo lo muestra la Figura 5 para el CSB, que asimismo pudo ser disminuido persistentemente mediante una corta utilización de un clorito de metal alcalino.

15 Mediante el empleo combinado de un sistema biocida que actúa de manera oxidante con un clorito de metal alcalino se pudo garantizar en todos los usos anteriores el planteamiento de la misión, reducción del calcio y del CSB en toda la línea de producción de papel así como la instalación de tratamiento de aguas residuales. Para el operador de instalaciones, que son limitadas por una carga con calcio o CSB, se reducen manifiestamente estos parámetros
20 mediante el empleo del procedimiento o respectivamente agente conforme al invento. Esto conduce entre otras cosas a que se puedan respetar los valores introductorios del CSB y/o se puedan aumentar las capacidades de producción, puesto que la entrada de calcio y CSB se puede aumentar mediante el material en bruto. Es posible un aumento de la producción de papel.

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el tratamiento biocida de circuitos de agua industriales acidificados microbianamente, en fábricas de papel que elaboran papel usado, material celulósico o pasta de madera para la reducción de la carga con calcio y del consumo químico de oxígeno, **caracterizado por que** al agua se le añaden por lo menos un clorito de metal alcalino y por lo menos una halógenoamina como biocida o sistema biocida activo de manera oxidante, siendo añadidos dosificadamente el clorito de metal alcalino y el sistema biocida oxidante en una cantidad tal que el valor del pH en el agua está situado en el intervalo de 6,3 hasta 7,7.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** como clorito de metal alcalino se utilizan clorito de sodio o clorito de potasio, preferiblemente clorito de sodio.
- 15 3. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** adicionalmente se utiliza por lo menos un biocida no oxidante.
- 20 4. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizado por que** el clorito de metal alcalino y el sistema biocida oxidante se añaden dosificadamente en una cantidad tal que el valor del pH en el agua está situado en aproximadamente 7 y se alcanza un potencial oxidativo-reductor de aproximadamente 0 mV.
- 25 5. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4 **caracterizado por que** el clorito de metal alcalino se añade al circuito de agua antes de o al mismo tiempo, pero en un sitio separado, que el biocida o sistema biocida que actúa de manera oxidante.
- 30 6. Utilización de un clorito de metal alcalino como aditivo para el tratamiento de circuitos de agua industriales acidificados microbianamente, en fábricas de papel que elaboran papel usado, material celulósico o pasta de madera, que contiene una halógenoamina como biocida o sistema biocida que actúa de manera oxidante, para el ajuste del valor del pH a 6,3 hasta 7,7, la disminución de la concentración de calcio disuelto y la disminución del consumo químico de oxígeno.
- 35 7. Utilización según la reivindicación 6, **caracterizado por que** como clorito de metal alcalino se utiliza clorito de sodio.
- 40 8. Utilización según la reivindicación 6 o 7, **caracterizado por que** el clorito de metal alcalino se utiliza como una solución acuosa líquida, preferiblemente con una concentración de 20 hasta 30 % en peso.
9. Utilización según la reivindicación 6, 7 u 8, **caracterizado por que** como biocida o sistema biocida que actúa de manera oxidante se utiliza una combinación de bromuro de amonio y de un hipoclorito de metal alcalino.
10. Utilización según una de las reivindicaciones 6 hasta 9, **caracterizado por que** adicionalmente se utiliza por lo menos un biocida no oxidante, preferiblemente como un componente separado.

Figura 1

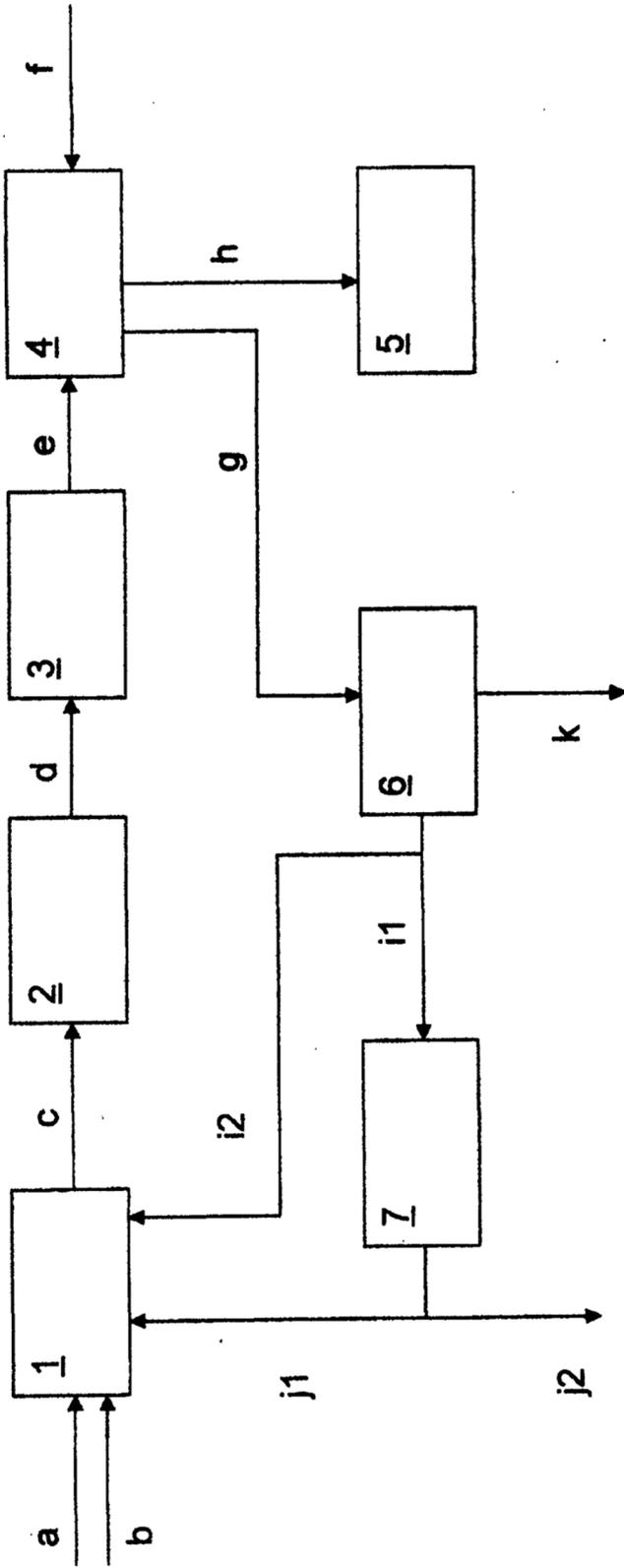


Figura 2: Evolución de la reducción del calcio

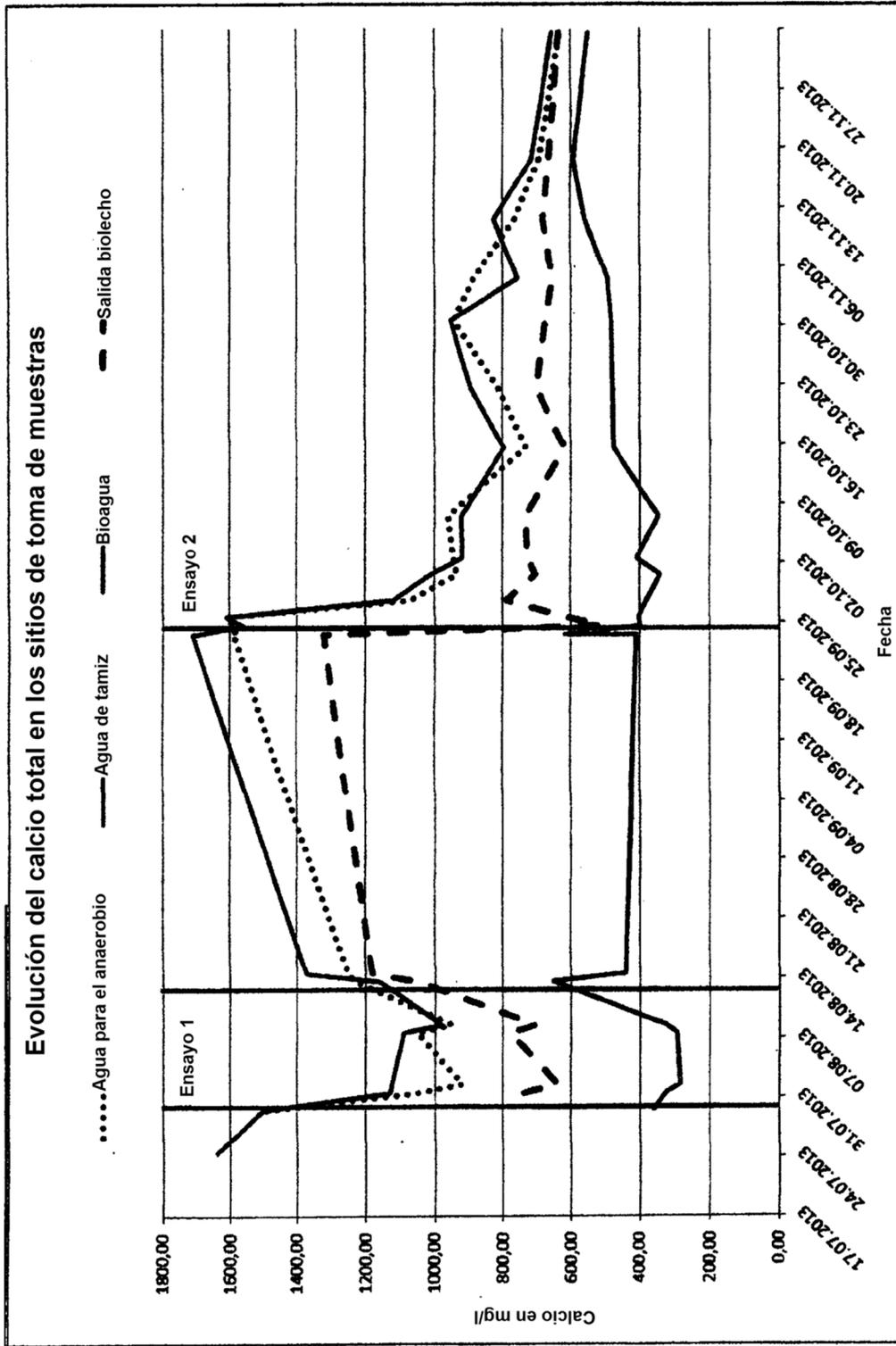


Figura 3: Evolución de la reducción del calcio y del CSB después de la adición de NaClO₂

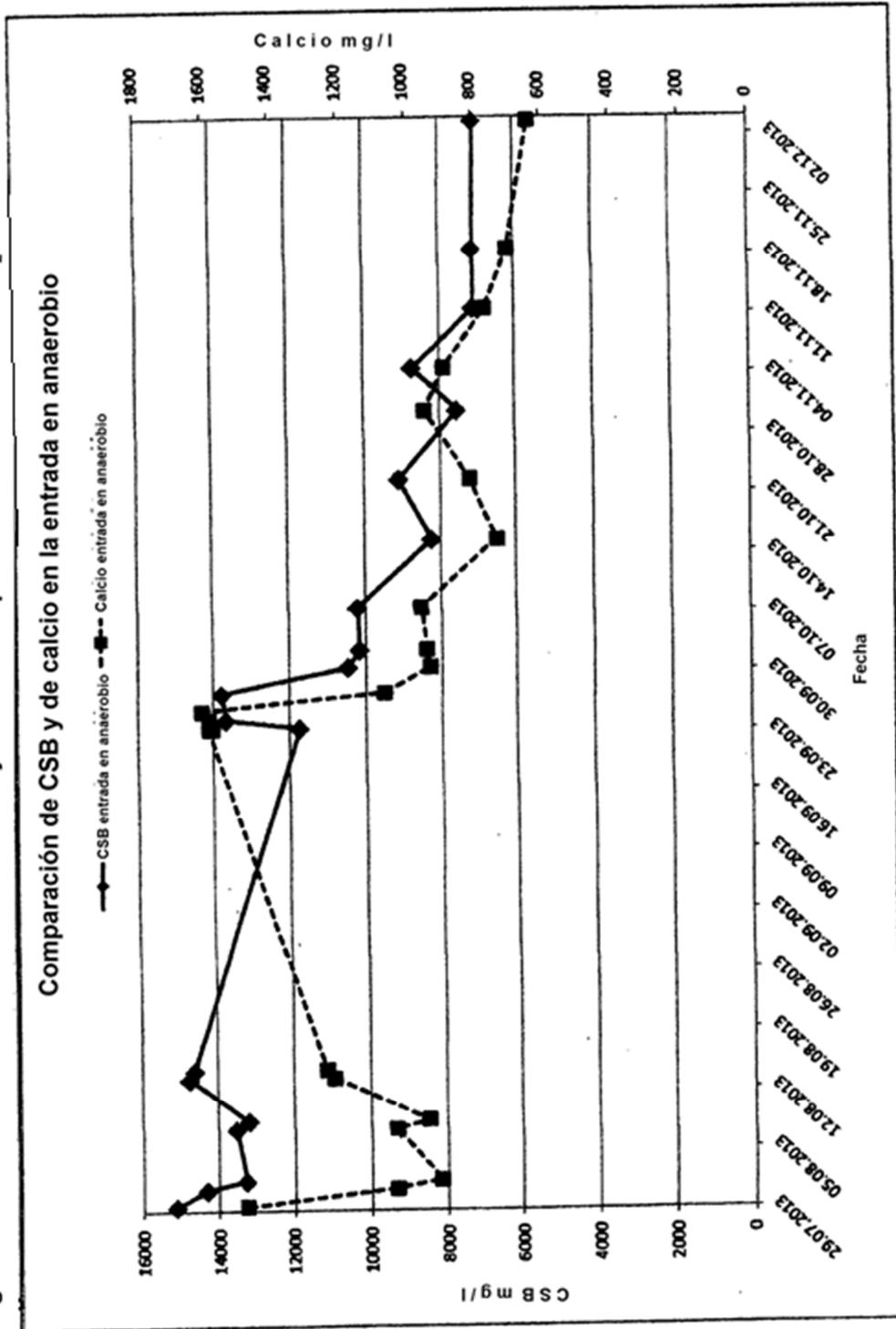


Figura 4: Demostración del aumento del valor del pH medido en diferentes sitios de toma de muestras, al añadir NaClO_2

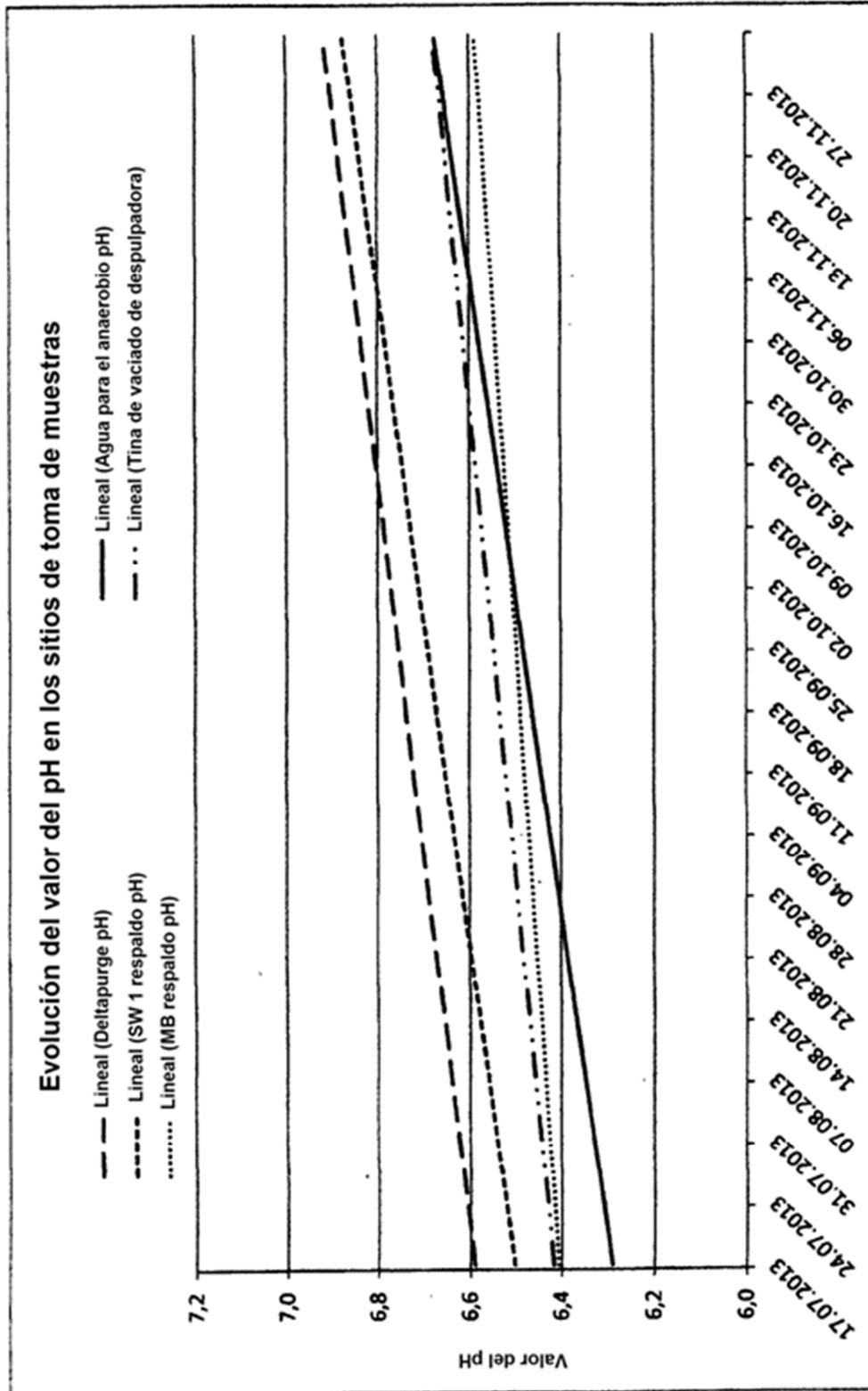


Figura 5: Evolución cronológica de la reducción del CSB después de la adición de NaClO₂ en diferentes sitios de toma de muestras

