

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 422 481**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/20** (2006.01)

**B01D 19/00** (2006.01)

**B01D 5/00** (2006.01)

**C02F 103/06** (2006.01)

**C02F 101/32** (2006.01)

**C02F 101/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2010 E 10425396 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013 EP 2471746**

54 Título: **Método para tratar residuos líquidos por desorción en circuito cerrado con sistema de condensación criogénica**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.09.2013**

73 Titular/es:

**SIMAM S.P.A. (100.0%)**  
**Via Cimabue 11/2**  
**60019 Senigallia (AN), IT**

72 Inventor/es:

**ROSSI, MASSIMO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 422 481 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

Método para tratar residuos líquidos por desorción en circuito cerrado con sistema de condensación criogénica

5 La presente invención se refiere a un método para tratar residuos líquidos acuosos que contienen compuestos orgánicos volátiles, clorados y no clorados, separándolos mediante un sistema de condensación criogénica de los contaminantes desorbidos con nitrógeno líquido, y a una planta en circuito cerrado para tratar dichos residuos.

10 Estado técnico

En el ámbito tecnológico de la presente invención el término residuos líquidos se refiere a los productos líquidos que deben tratarse para reducir su contenido de contaminantes. La presente invención se refiere particularmente al tratamiento de aguas subterráneas contaminadas procedentes del desagüe del subsuelo de sitios contaminados, tal como estipula la ley para su recuperación. Estas aguas subterráneas proceden del drenaje de una serie de pozos denominados "barreras hidráulicas" para su posterior tratamiento en plantas "TAF" ("Trattamento Acque di Falda") ("tratamiento de aguas subterráneas"). Según la legislación europea e italiana (real decreto 152/06) las aguas subterráneas contaminadas deben considerarse como residuo y se identifican mediante el código EWC 19.13.08 y 19.13.07\*. Código EWC significa código europeo de residuos (directiva 75/442/EEC).

20 Entre los contaminantes pueden mencionarse los pertenecientes a las clases siguientes: iones metálicos (tales como Fe, Mn, As, Al, Cd, Zn, etc.), compuestos inorgánicos (sulfatos, sulfuros, nitritos y nitratos, etc.), compuestos orgánicos volátiles, tanto alifáticos como aromáticos (por ejemplo BTEX), que también pueden estar halogenados (por ejemplo 1,2-dicloroetano y análogos). Así como los compuestos inorgánicos se eliminan generalmente mediante tratamientos químico-físicos y procesos de intercambio iónico o en procesos de permeación sobre membranas, los compuestos orgánicos volátiles suelen eliminarse por separación y subsiguiente adsorción sobre carbón activo. Con estos procedimientos pueden obtenerse buenos resultados en cuanto a las propiedades cualitativas de los productos reflucentes, pero con considerables costes de gestión y graves consecuencias de impacto medioambiental debido a las grandes cantidades de residuos producidos por metro cúbico de agua tratada.

30 Se puede describir un esquema de tratamiento convencional del modo siguiente: en primer lugar las aguas que deben tratarse se desorben con una determinada cantidad de gas ( $N_2$  o aire) a un caudal aproximado de  $400 \text{ Nm}^3/\text{h}$ . De manera precautoria la eficiencia del separador solo llega al 95%. El gas de desorción se depura por adsorción sobre recipientes descargables de carbón activo y después de este tratamiento se libera a la atmósfera. En cambio las aguas del fondo de la columna se someten a un proceso de acabado sobre una serie de carbones activos en la parte acuosa, antes de descargarlas al medio receptor.

40 La patente italiana IT 1359970 a nombre del presente solicitante se refiere a un método que comprende una etapa de desorción en circuito cerrado de los residuos líquidos sometidos al tratamiento y una etapa de condensación criogénica con nitrógeno líquido. Según este método las aguas sometidas al tratamiento se desorben en primer lugar con una determinada cantidad de gas ( $N_2$  o aire) a un caudal aproximado de  $400 \text{ Nm}^3/\text{h}$ . De manera precautoria la eficiencia del separador solo llega al 95%. El gas de desorción se enfría primero a  $-70^\circ\text{C}$  gracias a las frigorías del nitrógeno líquido, para permitir la condensación/solidificación del dicloroetano y de los otros compuestos que se pueden eliminar a temperaturas bajas. La eficiencia de eliminación del sistema de condensación criogénica se limita por precaución al 95% (las experiencias de trabajo con el sistema arriba descrito han demostrado que se pueden garantizar eficiencias de eliminación de dicloroetano iguales al 99% aproximadamente). A la salida de la sección de condensación criogénica, los compuestos residuales presentes en el circuito de desorción se eliminan por adsorción sobre carbón activo en la parte del aire. Después del tratamiento con carbón activo el gas se introduce otra vez en el separador para un nuevo ciclo de desorción, evitando así su descarga a la atmósfera. En cambio las aguas del fondo de la columna se someten a un proceso de acabado sobre una serie de carbones activos en la parte acuosa, antes de descargarlas al medio receptor.

50 Sin embargo esta solución tiene el problema de que requiere un gran gasto de nitrógeno y de energía para mantener la eficiencia de la columna de condensación criogénica. Además, aunque respecto al estado técnico anterior se logra la mejora de que el producto saliente del separador tiene menor cantidad de AOX, en particular de dicloroetano, durante la fase de condensación surgen dificultades operativas. De hecho, así como el dicloroetano se reparte entre los dos intercambiadores de que consta usualmente la unidad de condensación, al agua se congela enseguida y tiende a permanecer en el primer intercambiador, atascando pronto la unidad de condensación, con la consiguiente interrupción del servicio y la necesidad de arrancar otra columna.

60 La presente invención se refiere a un método para tratar residuos líquidos acuosos, en particular aguas subterráneas contaminadas, según el cual, tras el proceso de desorción, el gas tratado ventajosamente con nitrógeno líquido, antes de enfriarlo, para permitir la condensación de la carga orgánica, se somete a una fase de precondensación y luego a un tratamiento con carbones activos que elimina los contaminantes no condensables para poder reutilizar el gas en un sistema de circuito cerrado.

65 Por tanto el objeto de la presente invención es el método para tratar residuos líquidos según la reivindicación 1.

Breve descripción de las figuras

La presente descripción incluye tres figuras, que muestran:

figura 1: esquema de una planta de desorción y adsorción carbones activos;  
 figura 2: esquema de una planta con circuito cerrado de desorción y sistema de condensación criogénica, y  
 figura 3: esquema de una planta con circuito cerrado de desorción y sistema de condensación criogénica, y  
 precondensación mediante bomba de calor.

El método de la presente invención comprende las siguientes etapas:

- a. desorción de las aguas sometidas al tratamiento;
- b. precondensación de los gases de desorción a  $-5^{\circ}\text{C}$  mediante bomba de calor, para evitar la entrada de agua en el sistema de condensación criogénica que trabaja con nitrógeno líquido;
- c. tratamiento del gas de desorción por condensación criogénica mediante nitrógeno líquido (a temperaturas de condensación comprendidas entre  $-10^{\circ}\text{C}$  y  $-150^{\circ}\text{C}$ );
- d. recuperación de los condensados por descongelación y reciclado de las fracciones acuosas a la cabeza del separador;
- e. tratamiento de los compuestos no condensables sobre carbones activos en la parte del aire;
- f. reciclado del gas de desorción a la columna (ausencia de descarga a la atmósfera);
- g. tratamiento final sobre carbones activos de las aguas tratadas.

A continuación se ofrece una breve descripción comparativa entre el método de la presente invención y el método descrito en la patente IT 1359970. En la presente invención el término compuesto orgánico volátil incluye cualquier compuesto que tenga una presión de vapor igual o superior a 0,001 kPa a  $20^{\circ}\text{C}$  (art. 268 del real decreto 152/2006).

Las aguas sometidas al tratamiento se desorben primero con una determinada cantidad de gas de desorción ( $\text{N}_2$  o aire) a un caudal de  $400 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , aproximadamente. La eficiencia del dispositivo de desorción (o separador) se pone por precaución al 95%. El caudal de gas de desorción depende del tamaño de la planta. El gas de desorción alcanza las condiciones de saturación impuestas por la temperatura y la presión en la cabeza de la columna (separador), lo cual implica que la corriente que sale de cabeza de la columna contiene aproximadamente 6 kg/h de agua para una temperatura de unos  $15^{\circ}\text{C}$  y una presión de unos 0,1 barg. Según la patente IT 1359970, la humedad del gas de desorción se eliminaría por congelación en el sistema de condensación, trabajando con nitrógeno líquido a unas temperaturas próximas a  $-70^{\circ}\text{C}$ . Esto, aparte de generar consumo de frigorías, produce un rápido atascamiento de las columnas de condensación, que hace necesario el uso de unidades dobles. Una primera unidad (columna de condensación) está en funcionamiento mientras que la otra - una vez puesta a temperatura ambiente y recuperados los compuestos que han solidificado - queda en espera hasta que la primera adquiere grandes pérdidas de carga (o  $\Delta P$  igual a 100 – 130 mbar, aproximadamente). Al llegar a dichas  $\Delta P$ , la unidad en espera se preenfria a  $-70^{\circ}\text{C}$  y empieza a funcionar en lugar de la columna "atascada", que a su vez se pone en descongelación para recuperar los contaminantes bloqueados. Entonces se gasta mucho nitrógeno líquido:

- congelando la fracción acuosa entrante (6 kg/h de agua frente a 20 kg/h de contaminantes);
- efectuando los preenfriamientos necesarios de una columna de condensación a la otra, una vez alcanzada la máxima  $\Delta P$  a la que puede funcionar la planta.

La presente invención se refiere al uso de un grupo frigorífico que permite preenfriar el gas saliente de la cabeza de la columna a temperaturas cercanas a  $-5^{\circ}\text{C}$ , para bloquear casi toda la fracción acuosa que entra en las columnas de condensación. Esto permitirá alargar a unas 3 – 5 horas el tiempo de intercambio de columnas, disminuyendo así también el consumo de nitrógeno líquido necesario para preenfriar las unidades antes de empezar a funcionar. Además, mientras en la patente IT 1359970 se eliminan las fases acuosas a costa del nitrógeno líquido (0,22 €/kg), con la ayuda del circuito refrigerante el vapor de agua se elimina mediante energía eléctrica (0,13 €/kg). De esta manera el consumo de nitrógeno líquido puede reducirse aproximadamente un 35%, lo cual supone un razonable ahorro económico.

Todos los condensados se introducirán en separadores de fases adecuados, desde los cuales la fracción acuosa se reenviará a la cabeza del separador y los condensados orgánicos a la recuperación de residuos R2, como materia prima secundaria, y ya no se eliminarán como desperdicio, conforme a la ley. La tipología de recuperación R2 define el procedimiento para recuperar disolventes de los residuos, proporcionado por la ley italiana en el documento C adjunto a la parte IV del real decreto 152/06. Esta metodología operativa es válida en toda Europa, puesto que el texto legal italiano solo incorpora directivas europeas y en este caso concreto la 75/442/EEC. En la práctica, si el contenido de agua es menor del 0,5% como promedio anual y del 3% como valor máximo, la factoría petroquímica causante del vertido de EDC que haya contaminado el agua subterránea recompra el producto recuperado de las aguas subterráneas como materia prima semiacabada. Sin procedimiento de recuperación R2, el EDC recuperado debe eliminarse fuera de fábrica como residuo a un precio de 500 - 1000 €/ton aproximadamente.

A la salida de la sección de condensación criogénica, los compuestos residuales (no condensables) que hay en el circuito de desorción se eliminan por adsorción sobre carbón activo en la parte del aire. Después del tratamiento sobre carbón activo el gas se introduce otra vez en el separador para un nuevo ciclo de desorción, evitando así la descarga a la atmósfera. En cambio las aguas del fondo de la columna se someten a un proceso de acabado sobre una serie de carbones activos en la parte acuosa, antes de descargarlas al medio receptor. A continuación se describen los flujos del esquema precedente y los flujos de residuos producidos en cada sección de tratamiento.

Otro objeto de la presente invención es una planta para el tratamiento de residuos líquidos acuosos, tal como se reclama en la reivindicación 8 y siguientes.

En lo sucesivo, haciendo referencia a las figuras incluidas, se presentan los resultados de los tratamientos de los residuos líquidos, efectuados para reducir sus contaminantes: en concreto dos ejemplos comparativos mediante el empleo de la metodología convencional (ejemplo comparativo 1) y la descrita en la patente IT 1359970 (ejemplo comparativo 2) respectivamente, y un ejemplo (ejemplo 1) según el método de la presente invención. Los residuos líquidos sometidos al tratamiento (aguas subterráneas) contenían contaminantes del tipo y cantidad que se indica en la lista siguiente:

- Sustancias alifáticas (como n-hexano) 4 ppm
- Sustancias aromáticas (como benceno) 12 ppm
- Sustancias halogenadas (como 1,2-dicloroetano) 2200 ppm

Caudal planificado: 10 m<sup>3</sup>/h

Las cargas másicas son iguales a:

- Sustancias alifáticas como n-hexano 40 g/h
- Sustancias aromáticas 120 g/h
- 1,2-dicloroetano 22000 g/h

#### Ejemplo comparativo 1

La siguiente descripción hace referencia a la figura 1

Flujo 1 – (aguas sometidas al tratamiento):

- Q = 15 m<sup>3</sup>/h;
- Estado físico = líquido;
- Temperatura = aproximadamente 18°C;
- CH como n-hexano: 40 g/h;
- Benceno: 120 g/h;
- 1,2-dicloroetano 22000 g/h.

Flujo 2 – (gas de desorción):

- Q = 400 Nm<sup>3</sup>/h;
- Estado físico = gaseoso;
- Temperatura = aproximadamente 18°C;
- Presión = 0,2 barg
- CH como n-hexano: 0 g/h;
- Benceno: 0 g/h;
- 1,2-dicloroetano 0 g/h.

Flujo 4 – (descarga de la desorción):

- Q = 400 Nm<sup>3</sup>/h;
- Estado físico = gaseoso;
- Temperatura = aproximadamente 18°C;
- Presión = 0,1 barg
- CH como n-hexano: 38 g/h;
- Benceno: 114 g/h;
- 1,2-dicloroetano 20900 g/h.

Flujo 5 – (descarga a la atmósfera):

- Q = 400 Nm<sup>3</sup>/h;
- Estado físico = gaseoso;
- Temperatura = aproximadamente 18°C;
- Presión = 0,05 barg
- Según real decreto 152/06 [disposición legal italiana]
- CH como n-hexano: 600 mg/Nm<sup>3</sup>/h;
- Benceno: 5 mg/Nm<sup>3</sup>/h como suma de benceno y EDC;
- 1,2-dicloroetano 5 mg/Nm<sup>3</sup>/h como suma de benceno y EDC.

Flujo 3 – (aguas desorbidas):

- Q = 15 m<sup>3</sup>/h;
- Estado físico = líquido;
- Temperatura = aproximadamente 18°C;
- CH como n-hexano: 2 g/h;
- Benceno: 6 g/h;
- 1,2-dicloroetano 1100 g/h.

Flujo 6 – (aguas tratadas):

- Q = 15 m<sup>3</sup>/h;
- Estado físico = líquido;
- Temperatura = aproximadamente 18°C;
- CH como n-hexano: < 5 ppm;
- Benceno: < 0,2 ppm;
- 1,2-dicloroetano < 1 ppm.

A continuación se presenta la producción específica de residuos según los procedimientos unitarios indicados en el esquema anterior:

Carbones activos en la parte del aire:

- Carga máscica para eliminar = aproximadamente 21000 g/h;
- Coeficiente de adsorción = 80 g de COV/kg de carbón agotado;
- Producción de carbones activos agotados = 263 kg/h.

Carbones activos en la parte del agua:

- Carga máscica para eliminar = aproximadamente 1110 g/h;
- Coeficiente de adsorción = 40 g de COV/kg de carbón agotado;
- Producción de carbones activos agotados = 28 kg/h.

El coste horario del tratamiento se estima en el párrafo siguiente.

- Coste unitario del suministro de carbones activos: 1 €/kg
- Coste de eliminación de los carbones activos (aproximado): 300 €/ton
- Coste de suministro de los carbones: (28 kg/h + 263 kg/h)\*1 €/kg = 291 €/h
- Coste de eliminación de los carbones: (28 kg/h + 263 kg/h)/1000\*300 €/ton = 87 €/h
- Coste total del tratamiento = 378 €/h

### Ejemplo comparativo 2

La siguiente descripción hace referencia a la figura 2.

A continuación se caracterizan las corrientes del esquema anterior y se describen los flujos de residuos producidos en cada sección del tratamiento.

Flujo 1 – (aguas sometidas al tratamiento):

- Q = 15 m<sup>3</sup>/h;
- Estado físico = líquido;
- Temperatura = aproximadamente 18°C;
- n-hexano: 40 g/h;
- Benceno: 120 g/h;
- 1,2-dicloroetano 22000 g/h.

Flujo 2 – (gas de desorción):

- Q = 400 Nm<sup>3</sup>/h;
- Estado físico = gaseoso;
- Temperatura = aproximadamente 18°C;
- Presión = 0,2 barg
- n-hexano: 0 g/h aproximadamente;
- Benceno: 0 g/h aproximadamente;
- 1,2-dicloroetano 0 g/h aproximadamente.

Flujo 4 – (descarga de la desorción):

- Q = 400 Nm<sup>3</sup>/h;
- Estado físico = gaseoso;
- Temperatura = aproximadamente 18°C;
- Presión = 0,1 barg
- n-hexano: 38 g/h;
- Benceno: 114 g/h;
- 1,2-dicloroetano 20900 g/h;
- Agua 6000 g/h aproximadamente;
- Nota: la fase acuosa es la debida a la humedad existente en el gas de desorción (humedad relativa HR = 100%, T<sub>sat</sub> = 18°C).

5	Flujo 5 – (condensados para eliminar):	
	➤ Q = 400 Nm <sup>3</sup> /h;	
	➤ Estado físico = líquido;	
	➤ Temperatura = ambiental	
	➤ Presión = atmosférica	
	➤ n-hexano:	0 g/h;
	➤ Benceno:	36 g/h;
	➤ 1,2-dicloroetano	19855 g/h;
	➤ Agua	6000 g/h aproximadamente;
10	➤ Nota: la fase acuosa es la debida a la humedad existente en el gas de desorción (humedad relativa HR = 100%, Tsat = 18°C).	
	Flujo 8 – (nitrógeno líquido de alimentación al sistema de condensación criogénica)	
	➤ Q = 110 kg/h aproximadamente;	
	➤ Presión = 6 barg;	
15	➤ Estado físico = líquido;	
	➤ Temperatura = -176°C.	
	Flujo 7 – (acabado sobre carbones activos en el parte del aire):	
	➤ Q = 400 Nm <sup>3</sup> /h;	
20	➤ Estado físico = gaseoso;	
	➤ Temperatura = aproximadamente 18°C;	
	➤ Presión = 0,05 barg;	
	➤ n-hexano:	114 g/h;
	➤ Benceno:	2 g/h;
	➤ 1,2-dicloroetano	1045 g/h;
25	Flujo 3 – (aguas desorbidas):	
	➤ Q = 15 m <sup>3</sup> /h;	
	➤ Estado físico = líquido;	
	➤ Temperatura = aproximadamente 18°C;	
	➤ n-hexano:	2 g/h;
30	➤ Benceno:	6 g/h;
	➤ 1,2-dicloroetano	1100 g/h.
	Flujo 6 – (aguas tratadas):	
	➤ Q = 15 m <sup>3</sup> /h;	
	➤ Estado físico = líquido;	
35	➤ Temperatura = aproximadamente 18°C;	
	➤ n-hexano:	< 5 ppm;
	➤ Benceno:	< 0,2 ppm;
	➤ 1,2-dicloroetano	< 1 ppm.
40	A continuación se presenta la producción específica de residuos según los procedimientos unitarios indicados en el esquema anterior:	
	Carbones activos en la parte del aire:	
	➤ Carga másica para eliminar = aproximadamente 1161 g/h;	
45	➤ Coeficiente de adsorción = 80 g de COV/kg de carbón agotado;	
	➤ Producción de carbones activos agotados = 14,5 kg/h.	
	Carbones activos en la parte del agua:	
	➤ Carga másica para eliminar = aproximadamente 1110 g/h;	
	➤ Coeficiente de adsorción = 40 g de COV/kg de carbón agotado;	
50	➤ Producción de carbones activos agotados = 28 kg/h.	
	Condensados orgánicos:	
	➤ 26 kg/h, de ellos 6 kg/h de agua.	
	El coste horario del tratamiento se estima en el párrafo siguiente.	
55	Coste unitario del suministro de carbones activos:	1 €/kg
	Coste de eliminación de los carbones activos (aproximado):	300 €/ton
	Coste de compra del nitrógeno líquido:	0,22 €/kg
	Coste de eliminación de los condensados:	500 €/ton
	Coste de suministro de los carbones: (28 kg/h + 14,5 kg/h)*1 €/kg =	42,5 €/h
60	Coste de eliminación de los carbones: (28 kg/h + 14,5 kg/h)/1000*300 €/ton =	12,7 €/h
	Coste de compra del nitrógeno líquido: (0,22 €/kg*110 kg/h) =	24 €/h
	Coste de eliminación de los condensados: (26 kg/h/1000*500 €/ton) =	13 €/h
	Coste total del tratamiento = 92,2 €/h	

65

Ejemplo 1

La siguiente descripción hace referencia a la figura 3.

5	Flujo 1 – (aguas sometidas al tratamiento):	
	➤ Q = 15 m <sup>3</sup> /h;	
	➤ Estado físico = líquido;	
	➤ Temperatura = aproximadamente 18°C;	
10	➤ n-hexano:	40 g/h;
	➤ Benceno:	120 g/h;
	➤ 1,2-dicloroetano	22000 g/h.
	Flujo 2 – (gas de desorción):	
	➤ Q = 400 Nm <sup>3</sup> /h;	
15	➤ Estado físico = gaseoso;	
	➤ Temperatura = aproximadamente 18°C;	
	➤ Presión = 0,2 barg	
	➤ n-hexano:	0 g/h aproximadamente;
	➤ Benceno:	0 g/h aproximadamente;
	➤ 1,2-dicloroetano	0 g/h aproximadamente.
20	Flujo 4 – (descarga de la desorción):	
	➤ Q = 400 Nm <sup>3</sup> /h;	
	➤ Estado físico = gaseoso;	
	➤ Temperatura = aproximadamente 18°C;	
	➤ Presión = 0,1 barg	
25	➤ n-hexano:	38 g/h;
	➤ Benceno:	114 g/h;
	➤ 1,2-dicloroetano	20900 g/h;
	➤ Agua	6000 g/h aproximadamente;
30	➤ Nota: la fase acuosa es la debida a la humedad existente en el gas de desorción (humedad relativa HR = 100%, T <sub>sat</sub> = 18°C).	
	Flujo 5 – (condensados para eliminar):	
	➤ Estado físico = líquido;	
	➤ Temperatura = ambiental	
	➤ Presión = atmosférica	
35	➤ n-hexano:	0 g/h;
	➤ Benceno:	36 g/h;
	➤ 1,2-dicloroetano	19855 g/h;
	➤ Agua	0 g/h aproximadamente;
40	Flujo 8 – (nitrógeno líquido de alimentación al sistema de condensación criogénica)	
	➤ Q = 72 kg/h aproximadamente;	
	➤ Presión = 6 barg;	
	➤ Estado físico = líquido;	
	➤ Temperatura = -176°C.	
45	Flujo 7 – (acabado sobre carbones activos en el parte del aire):	
	➤ Q = 400 Nm <sup>3</sup> /h;	
	➤ Estado físico = gaseoso;	
	➤ Temperatura = aproximadamente 18°C;	
	➤ Presión = 0,05 barg;	
50	➤ n-hexano:	114 g/h;
	➤ Benceno:	2 g/h;
	➤ 1,2-dicloroetano	1045 g/h;
	Flujo 3 – (aguas desorbidas):	
	➤ Q = 15 m <sup>3</sup> /h;	
	➤ Estado físico = líquido;	
55	➤ Temperatura = aproximadamente 18°C;	
	➤ n-hexano:	2 g/h;
	➤ Benceno:	6 g/h;
	➤ 1,2-dicloroetano	1100 g/h.
60	Flujo 6 – (aguas tratadas):	
	➤ Q = 15 m <sup>3</sup> /h;	
	➤ Estado físico = líquido;	
	➤ Temperatura = aproximadamente 18°C;	
	➤ n-hexano:	< 5 ppm;
	➤ Benceno:	< 0,2 ppm;
65	➤ 1,2-dicloroetano	< 1 ppm.

## ES 2 422 481 T3

5	Flujo 9 – (salida del grupo de condensación)	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Q = 400 Nm<sup>3</sup>/h;</li> <li>➤ Estado físico = gaseoso;</li> <li>➤ Temperatura = aproximadamente -5°C;</li> <li>➤ Presión = 0,1 barg;</li> <li>➤ n-hexano: 38 g/h;</li> <li>➤ Benceno: 114 g/h;</li> <li>➤ 1,2-dicloroetano 20900 g/h;</li> <li>➤ Agua casi ausente</li> </ul>	
10	Flujo 10 – (salida del grupo de precondensación)	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Q = 6 kg/h aproximadamente;</li> <li>➤ Estado físico = líquido;</li> <li>➤ Temperatura = ambiental</li> <li>➤ Presión = atmosférica</li> <li>➤ Agua 6 kg/h;</li> <li>➤ Seguirá habiendo contaminantes orgánicos presentes, en función de las características de las aguas entrantes.</li> <li>➤ n-hexano: 0 g/h aproximadamente;</li> <li>➤ Benceno: 0 g/h aproximadamente;</li> <li>➤ 1,2-dicloroetano 22 g/h aproximadamente;</li> </ul>	
15		
20		

A continuación se presenta la producción específica de residuos según los procedimientos unitarios indicados en el esquema anterior:

25	Carbones activos en la parte del aire:	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Carga máscica para eliminar = aproximadamente 1161 g/h;</li> <li>➤ Coeficiente de adsorción = 80 g de COV/kg de carbón agotado;</li> <li>➤ Producción de carbones activos agotados = 14,5 kg/h.</li> </ul>	
30	Carbones activos en la parte del agua:	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Carga máscica para eliminar = aproximadamente 1110 g/h;</li> <li>➤ Coeficiente de adsorción = 40 g de COV/kg de carbón agotado;</li> <li>➤ Producción de carbones activos agotados = 28 kg/h.</li> </ul>	
35	Condensados orgánicos:	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 20 kg/h aproximadamente.</li> </ul>	

Las frigorías necesarias para la precondensación ascienden aproximadamente a 6000 kcal/h. Por precaución se asume un consumo de aproximadamente 12000 kcal/h. Fijando un coeficiente de efecto frigorífico COP igual a 2,5 resulta que el enfriador eléctrico necesitará una potencia igual a 6 kW aproximadamente.

40	El coste horario del tratamiento se estima en el párrafo siguiente.	
	Coste unitario del suministro de carbones activos:	1 €/kg
	Coste de eliminación de los carbones activos (c.a.):	300 €/ton
	Coste de compra del nitrógeno líquido:	0,22 €/kg
	Coste de eliminación de los condensados:	500 €/ton
45	Coste unitario de la energía eléctrica:	0,13 €/kWh
	Coste de suministro de los carbones: (28 kg/h + 14,5 kg/h)*1 €/kg =	42,5 €/h
	Coste de eliminación de los carbones: (28 kg/h + 14,5 kg/h)/1000*300 €/ton =	12,7 €/h
	Coste de compra del nitrógeno líquido: (0,22 €/kg*72 kg/h) =	16 €/h
	Coste de eliminación de los condensados: (20 kg/h/1000*500 €/ton) =	10 €/h
50	Coste de la energía eléctrica para la bomba de calor: (6 kW*0,13 €/kWh) =	0,78 €
	Coste total del tratamiento =	81,98 €/h

Comparación entre los métodos del estado técnico previo y de la presente invención

Descripción	Ventajas	Desventajas	Aspectos económicos	Aspectos medioambientales
Solución convencional – Desorción y adsorción sobre carbones activos, con descarga a la atmósfera.	Simplicidad de la solución de ingeniería de planta y linealidad de la gestión operativa	Alto consumo de materiales adsorbentes. Necesidad de disponer siempre de filtros de reserva.	Alto coste de gestión: 378 €/h, debido sobre todo a los costes de suministro y eliminación de los materiales adsorbentes.	Descarga a la atmósfera de compuestos orgánicos cancerígenos, incluso con cantidades modestas. Elevada producción de residuos por m <sup>3</sup> de agua tratada (293 kg/h de carbones activos agotados).
Solución según la patente IT 1359970 – Desorción en circuito cerrado y condensación criogénica.	Menor producción de residuos.	Altos costes de inversión (que sin embargo se pueden amortizar en periodos muy cortos – 1 año). El sistema de condensación criogénica requiere un coste inicial de unos 500.000 €.	El coste de gestión baja a 92 €/h, debido al menor consumo de materiales adsorbentes.	Ausencia de descarga a la atmósfera. Menor producción específica de residuos (43 kg/h de carbones activos + 26 kg/h de condensados).
Solución según la presente invención – Precondensación en circuito cerrado con grupo frigorífico y condensación criogénica.	Menor producción de residuos (43 kg/h de carbones activos agotados). Los condensados se recuperan como materia prima secundaria.	Altos costes de inversión. El sistema de precondensación requiere una inversión de unos 80000 €.	Reducción del 80% aproximadamente del coste de gestión (coste de gestión igual a 82 €/h).	Ausencia de descarga a la atmósfera. Posibilidad de recuperar los contaminantes como materia prima secundaria, gracias a la ausencia de fracción acuosa en los condensados.

5 Tal como muestra la tabla, el método de la presente invención maximiza la utilidad del sistema y reduce los costes de gestión del tratamiento de los residuos que contienen compuestos orgánicos volátiles, clorados y no clorados. Además los condensados se pueden recuperar como materia prima secundaria, disminuyendo considerablemente la cantidad de residuos producidos por m<sup>3</sup> de agua tratada.

10 Otro objeto de la presente invención es una planta de tratamiento de residuos líquidos que contengan contaminantes orgánicos volátiles, en particular de aguas subterráneas contaminadas, según la reivindicación 9. Con referencia a la figura 3, la planta comprende un separador o dispositivo de desorción en circuito cerrado o en serie, en el cual se introducen las aguas sometidas al tratamiento y, de ahí, las aguas tratadas salientes se pueden alimentar a una unidad separada de tratamiento adicional, ventajosamente sobre carbones activos, antes de ser descargadas al exterior. Mientras que en una variante de la presente invención se usan normalmente columnas, en otra se emplean separadores de vacío para el proceso de desorción. A la salida del separador el agua que lleva los contaminantes se alimenta a una unidad de precondensación que trabaja a temperaturas de -2 hasta -10°C, donde tiene lugar una primera reducción del agua mediante congelación. Los condensados que salen de esta unidad van al vertido. El gas restante, que aún contiene agua y contaminantes, se condensa en una unidad a temperaturas entre -20 y -150°C. Esta unidad está formada ventajosamente por varios intercambiadores en serie; en una forma de ejecución preferida los intercambiadores son dos. Desde la unidad de condensación, los condensados van a la recuperación R2 para que el contenido medio de agua en el contaminante principal eliminado, dicloroetano, sea tal que permita reutilizar el propio dicloroetano. El gas de desorción, ventajosamente después de depurarlo sobre carbones activos, se puede reutilizar en las unidades de desorción. Aunque no se muestra, la planta proporciona sistemas de control, seguridad y ajuste, como por ejemplo *ventilaciones*.

15

20

25

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para tratar residuos líquidos que contienen contaminantes orgánicos volátiles, constituido por las siguientes etapas:
- 5 a. desorción de dichos residuos líquidos en un separador, con un gas de desorción, obteniéndose un gas enriquecido con contaminantes y un residuo líquido parcialmente libre de contaminantes
- b. condensación criogénica del gas resultante de la etapa a) a temperaturas comprendidas entre -20 y -150°C, con separación de condensados
- 10 caracterizado porque después de dicha etapa a) dicho gas enriquecido se somete a una precondensación a T entre -2 y -10°C
2. El método según la reivindicación 1, en que dichos residuos líquidos contienen contaminantes orgánicos de la clase formada por compuestos orgánicos volátiles, tanto alifáticos como aromáticos, posiblemente halogenados.
- 15 3. El método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en que dichos residuos líquidos incluyen aguas subterráneas contaminadas.
4. El método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en que los contaminantes contenidos en el gas de desorción se eliminan cuando su concentración en el gas de desorción es  $> 10 \text{ g/Nm}^3$ , la corriente del gas de desorción es  $< 2000 \text{ g/Nm}^3$  y la temperatura está comprendida entre -60°C y -80°C.
- 20 5. El método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en que el gas de desorción se elige entre aire y nitrógeno.
6. El método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en que después de la etapa b) dicho gas se reutiliza en las siguientes etapas de desorción, tras una depuración preventiva.
- 25 7. El método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en que los condensados obtenidos de dicha etapa de precondensación se envían al vertido y los condensados obtenidos de dicho procedimiento de condensación se envían a la recuperación R2.
- 30 8. El método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en que dicho residuo líquido resultante de dicha etapa a) se envía a un tratamiento de depuración.
- 35 9. Una planta para tratar residuos líquidos que contienen contaminantes orgánicos volátiles, la cual comprende en un circuito cerrado y en serie:
- a. un separador
- b. al menos una unidad de condensación
- c. al menos una unidad de adsorción sobre carbones activos en la parte del aire
- 40 d. medios de conexión del fluido
- caracterizada porque al menos dispone de una unidad de precondensación después de dicho separador y antes de dicha unidad de condensación.
- 45 10. La planta según la reivindicación 9, dotada de medios para evitar la descarga a la atmósfera de los gases de desorción.
11. La planta según al menos una de las reivindicaciones 9 a 10, en que dicho separador posee una conexión de fluido fuera del circuito cerrado a una unidad de tratamiento de agua con carbones activos, en que dicha unidad de precondensación posee una conexión de fluido fuera del circuito cerrado a una unidad de vertido de condensados y en que dicha unidad de condensación posee una conexión de fluido fuera del circuito cerrado a una unidad de alimentación de condensados a la recuperación R2.
- 50 12. La planta según al menos una de las reivindicaciones 9 a 11, en que las columnas de desorción se eligen del grupo formado por columnas de platos y columnas empaquetadas.
- 55 13. La planta según al menos una de las reivindicaciones 9 a 12, en que los medios de realización del proceso de desorción comprenden separadores de vacío.

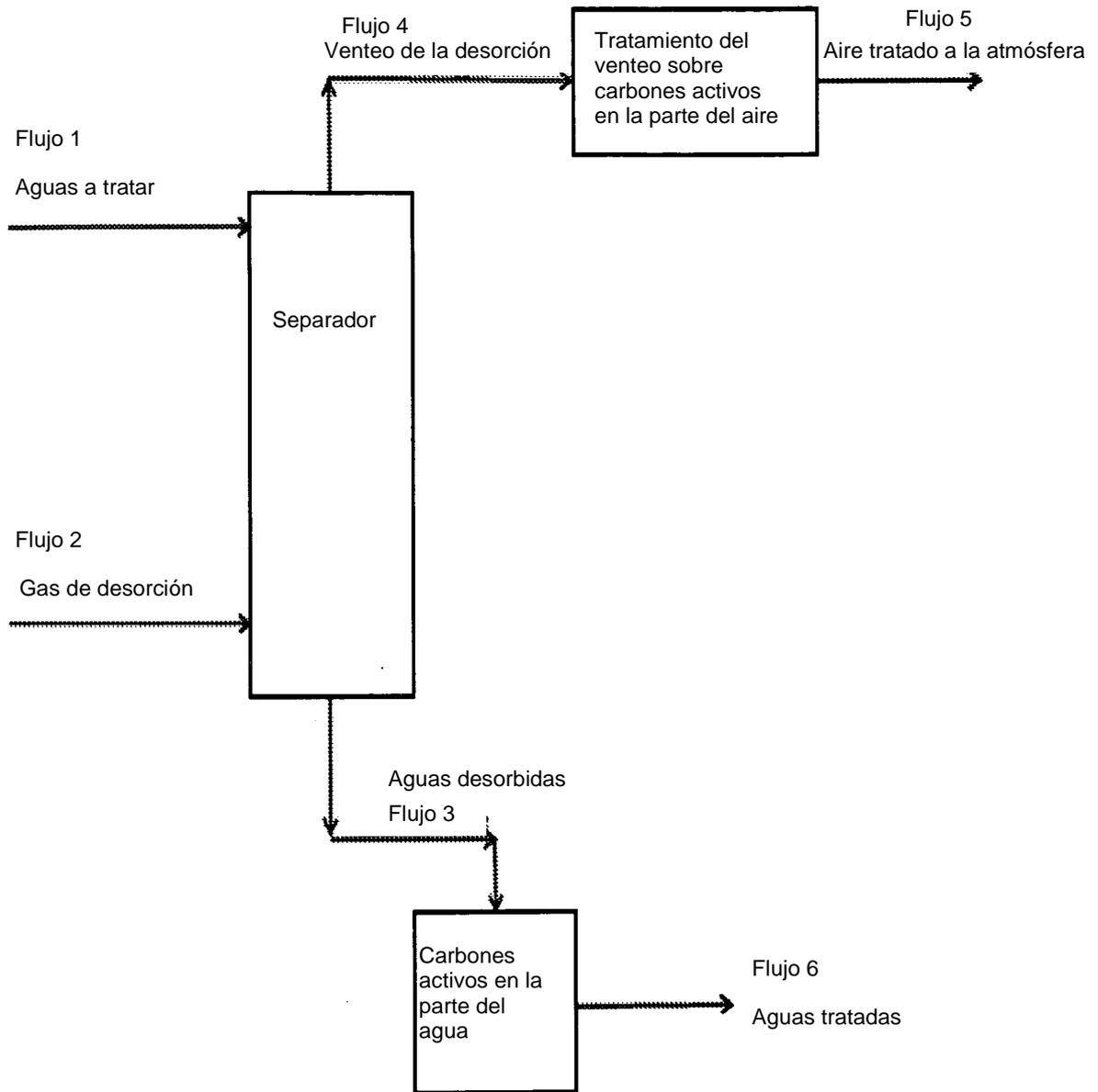


Fig. 1

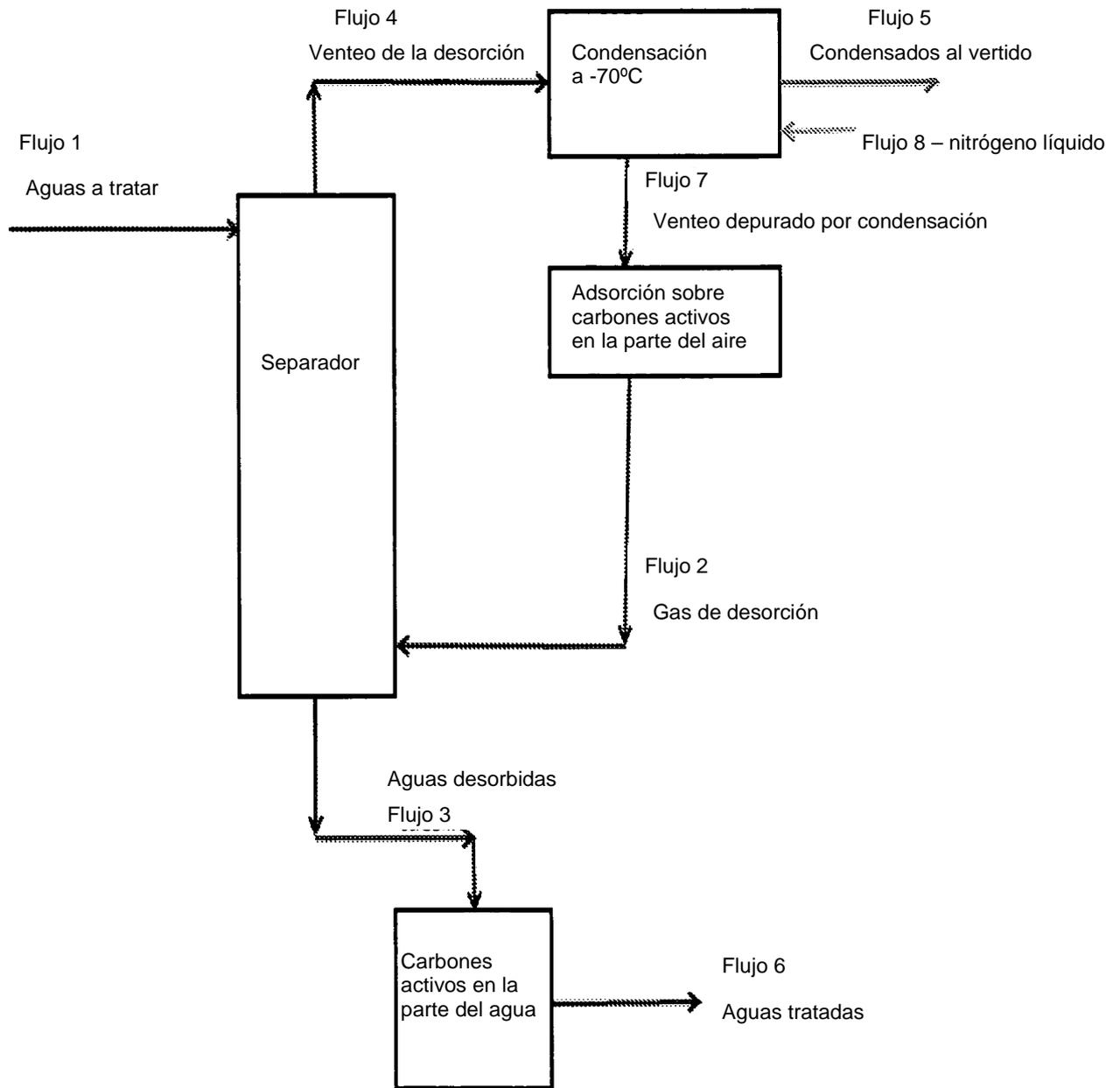


Fig. 2

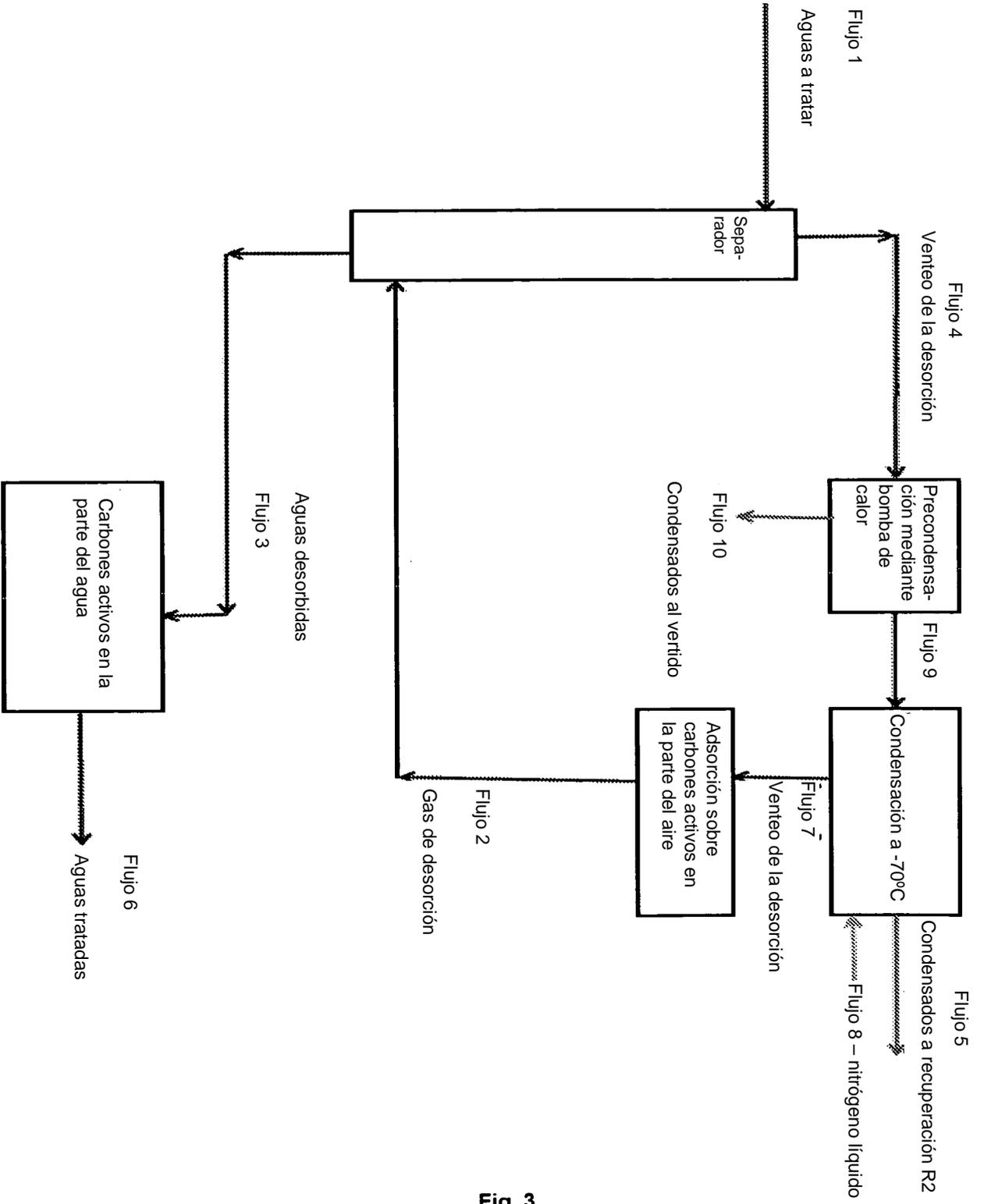


Fig. 3