

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 910**

51 Int. Cl.:

C01C 1/02 (2006.01)

C01C 1/10 (2006.01)

C01C 1/12 (2006.01)

B01D 53/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.05.2010 PCT/FR2010/050868**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.11.2010 WO10128257**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2010 E 10727463 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2427407**

54 Título: **Procedimiento de recuperación y de reciclaje de amoniaco**

30 Prioridad:

06.05.2009 FR 0953008

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

30.01.2018

73 Titular/es:

**ALCION ENVIRONNEMENT (100.0%)
1 rue de la Fontainerie
62003 Arras, FR**

72 Inventor/es:

**RICARD, JEAN-PHILIPPE;
RICARD, MAXIME y
JACQUES, PASCAL**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 651 910 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 de recuperación y de reciclaje de amoniaco.

5 La presente invención se refiere al tratamiento de efluentes contaminados con amoniaco y al reciclaje de los productos recuperados.

En particular, la invención se refiere a la utilización de efluentes contaminados con amoniaco para producir una solución de álcali y unos co-productos.

10 El amoniaco o NH_3 está presente en estado natural en el medioambiente. Procede de la degradación biológica de las materias nitrogenadas presentes en los desechos orgánicos o en el suelo. Es también un compuesto natural que necesitan la mayoría de los organismos para la síntesis de las proteínas y es un desecho del metabolismo de los animales.

15 Sin embargo, la emisión de grandes volúmenes de amoniaco en forma gaseosa en la atmósfera, como los purines en zonas de explotaciones ganaderas intensivas, es responsable de la acidificación de los medios y puede provocar un conjunto de modificaciones más o menos profundas que afectan a los ecosistemas sensibles. El amoniaco se combina con los sulfatos y los nitratos para formar unas partículas finas secundarias que tienen un efecto nefasto en la salud humana y en el medio ambiente. El amoniaco puede desempeñar también un papel en la nitrificación y la eutrofización de los ecosistemas acuáticos.

20 Además, el amoniaco gaseoso tiene una acción irritante sobre las mucosas oculares, sobre la tráquea y los bronquios cuando se inhala en pequeñas cantidades y se vuelve tóxico en grandes cantidades.

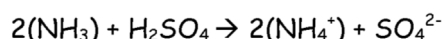
25 Cuando el amoniaco se disuelve en agua, éste forma una solución acuosa de amoniaco constituida por iones de amonio (NH_4^+) e hidróxido (OH^-) o por una forma molecular acuosa de amoniaco. Los iones de amonio no son peligrosos pero el líquido constituido es muy volátil y el amoniaco gaseoso liberado tiene los efectos adversos ya indicados. Al igual que el aire, el agua puede también, por lo tanto, contaminarse con amoniaco.

30 Las principales fuentes de emisión de amoniaco son agrícolas: purines de los animales de explotaciones ganaderas, pesticidas y abonos. Se encuentran también emisiones de amoniaco en la industria química, las refinerías de petróleo, las fábricas de pastas y papeles, el transporte, en los centros de compostaje y las estaciones de depuración. Debido a su fuerte olor y a sus características perjudiciales y peligrosas para el ser humano y el medio ambiente, los efluentes gaseosos o líquidos contaminados con amoniaco son tratados mediante unos procedimientos destinados a eliminar esta contaminación.

35 La eliminación de la contaminación del agua con amoniaco pasa generalmente por unos tratamientos con cloro. Sin embargo, estos tratamientos provocan la formación de sub-productos organoclorados perjudiciales para la salud. Existen también unos procedimientos de tratamiento biológico, procedimientos de nitrificación-desnitrificación que consisten en oxidar los iones de amonio (NH_4^+) en nitritos por unas bacterias, y después en transformar los nitritos en nitratos, que son eliminados a continuación.

40 Los efluentes gaseosos, por su parte, son tratados clásicamente mediante lavados: un lavado ácido con ácido sulfúrico, seguido de un lavado básico y finalmente de un lavado oxido-básico en presencia de sosa y de lejía.

45 El lavado con gas consiste en solubilizar un contaminante gaseoso en un líquido. Este líquido puede ser agua, o bien agua adicionada con un reactivo o un disolvente. Para la descontaminación de aire contaminado con amoniaco, el lavado ácido consiste en solubilizar el efluente a tratar en una solución de ácido sulfúrico. La reacción que se produce es la siguiente:



50 Los iones de amonio y sulfuros obtenidos son purgados a continuación en el pos-tratamiento o son destruidos.

55 Este tipo de tratamiento con un gas ácido se describe en el documento US nº 7.258.848. El gas ácido se pone en contacto con un ácido fuerte, por ejemplo el ácido nítrico, para obtener una fase gaseosa y una solución que comprende una sal de amonio. La fase gaseosa se separa, la solución de sal de amonio se purifica y después se pone en contacto con una base, por ejemplo el hidróxido de potasio.

60 Sin embargo, estos procedimientos existentes de tratamiento de los efluentes contaminados con amoniaco, tanto líquidos como gaseosos, necesitan unas instalaciones pesadas y generan unos costes importantes relacionados con la necesidad de destruir los desechos obtenidos durante la descontaminación.

65 Este es el motivo por el que el objetivo de la presente invención es superar los inconvenientes de la técnica

anterior proponiendo un procedimiento de tratamiento de los efluentes contaminados con amoníaco, económico, con cero emisiones, reciclándose los desechos procedentes de la descontaminación en productos utilizables en la industria.

5 En particular, la invención tiene como objetivo la utilización de aire contaminado con amoníaco para producir una solución de álcali o de amoníaco acuoso que comprende entre el 5 y el 35% de amoníaco.

10 El álcali (NH_4OH) o amoníaco es una solución acuosa de amoníaco utilizada en diferentes sectores, en particular para la fermentación, el agroalimentario, el sector farmacéutico y el tratamiento de las aguas residuales y de los humos.

15 Su fabricación consiste, en primer lugar, en combinar directamente el hidrógeno y el nitrógeno a alta presión en presencia de un catalizador, para crear un gas de amoníaco puro que se disuelve después en el agua desmineralizada a una concentración determinada en función de las aplicaciones consideradas.

20 Este método de producción no es satisfactorio y adolece de numerosos inconvenientes. Utiliza productos peligrosos como el hidrógeno y presenta un coste energético. Además, adolece también del inconveniente de consumir energía fósil (petróleo, gas) para la producción de hidrógeno, y necesita unas instalaciones importantes en inversión y complejas en funcionamiento.

25 Ventajosamente, la invención permite fabricar unas soluciones de álcali de calidad igual a las fabricadas actualmente, a menor precio, a partir de fuentes existentes, a saber de efluentes gaseosos contaminados con amoníaco, sin tener que manipular ni hidrógeno ni nitrógeno.

30 Para cumplir su objetivo, la presente invención propone un procedimiento de tratamiento de un efluente contaminado con amoníaco, que comprende por lo menos las etapas siguientes:

- recuperación de un efluente gaseoso o respiradero contaminado con amoníaco,
- 35 - absorción del amoníaco gaseoso contenido en el efluente mediante lavado con ácido nítrico, de manera que se obtenga una solución de nitrato de amonio,
- adición de una solución básica a la solución de nitrato de amonio de manera que se provoque la evaporación de amoníaco y se obtengan unas sales de nitrato, y
- 40 - absorción del amoníaco evaporado en un contactor gas-líquido para producir una solución de álcali.

45 Por contactor gas-líquido en el sentido de la invención, se entiende un sistema que permite efectuar una transferencia de masa entre un gas y un líquido, por absorción física, por reacción química o por efecto térmico.

50 De manera ventajosa, la invención permite al mismo tiempo eliminar el amoníaco de un respiradero contaminado y reciclar la totalidad de los desechos recuperados en productos utilizables en la industria.

55 Otras características y ventajas aparecerán a partir de la descripción detallada siguiente, descripción dada únicamente a título de ejemplo, con respecto, en particular, a un único dibujo en el que la figura 1 representa un esquema de una instalación para el tratamiento de un efluente gaseoso según el procedimiento de la invención.

60 La invención tiene por lo tanto como objetivo la utilización de efluentes gaseosos o respiraderos contaminados con amoníaco para producir una solución de álcali que comprende entre el 5 y el 35% de amoníaco, preferentemente entre el 10 y el 30%, aún más preferentemente el 20%.

65 Por efluentes gaseosos contaminados con amoníaco o respiraderos, se entiende cualquier aire que comprende amoníaco. En particular, puede tratarse de efluentes gaseosos procedentes de la fermentación de materia orgánica, de lodos de plantas de depuración, de explotaciones ganaderas (defecaciones de cerdos o de patos en particular), o también de fábricas de tratamiento de superficie.

Según la invención, el efluente gaseoso se puede utilizar para producir al mismo tiempo una solución de álcali y una solución de sales de nitrato, preferentemente una solución que comprende entre el 10 y el 50% de sales de nitrato.

60 Para producir una solución de álcali a partir de un efluente contaminado con amoníaco y descontaminar este efluente, la invención propone un procedimiento de tratamiento que comprende por lo menos las etapas siguientes:

- 65 - recuperación de un efluente gaseoso contaminado con amoníaco,

- absorción de amoníaco gaseoso contenido en el efluente mediante lavado con ácido nítrico, de manera que se obtenga una solución de nitrato de amonio,
- 5 - adición de una solución básica a la solución de nitrato de amonio de manera que se provoque la evaporación de amoníaco, preferentemente a una presión inferior a la presión atmosférica, y se obtengan unas sales de nitrato, y
- absorción del amoníaco evaporado en un contactor gas-líquido para producir una solución de álcali.

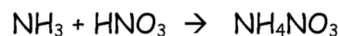
10 El amoníaco gaseoso que se evapora en la etapa de tratamiento puede ser puro o estar acompañado de impurezas volátiles. Así, la solución de álcali final puede contener eventualmente algunas impurezas orgánicas, sin incidencia sobre la calidad del producto.

15 La etapa de recuperación del respiradero se puede realizar por ejemplo por unos sistemas de ventilación/extracción.

El efluente recuperado se envía después al lavador de gas ácido.

20 La solución de lavado es muy preferentemente una solución de ácido nítrico (HNO₃).

El NH₃ gaseoso contenido en el efluente se transfiere a la solución de lavado. Se obtiene una solución de nitrato de amonio. La reacción que se produce es la siguiente:

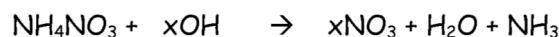


25 El control de la concentración en NH₄NO₃ se puede realizar por control de pH, por control del caudal de HNO₃ y/o por densidad.

30 Por otro lado, el efluente gaseoso depurado, que ya no contiene amoníaco se envía al pos-tratamiento o chimenea.

Se hace reaccionar después la solución de nitrato de amonio con una solución básica, por ejemplo sosa (NaOH), potasa (KOH) o cal (Ca(OH)₂) de manera que se provoque la evaporación de amoníaco gaseoso y se obtengan unas sales de nitrato.

35 La reacción que se produce es la siguiente:



40 La cantidad de solución básica utilizada para obtener la evaporación de amoníaco se selecciona de manera que se obtenga un pH de la mezcla NH₄NO₃/xOH básica, preferentemente superior a 7,3, muy preferentemente comprendido entre 9 y 12,5.

45 En efecto, la evaporación de NH₃ empieza generalmente cuando el pH supera 7,3. Un máximo de evaporación tiene lugar para un pH básico superior a 9.

50 Una vez evaporado completamente el amoníaco, generalmente entre pH 11 y 12, las sales de nitrato (por ejemplo nitrato de sodio si se ha utilizado sosa) se pueden recuperar para formar una solución de sales de nitrato, en particular a una concentración comprendida entre el 10% y el 50%. La concentración en xNO₃ en la solución se puede realizar mediante control de pH.

Una solución de este tipo se puede utilizar en diversas aplicaciones industriales, tales como la fabricación de abonos o el tratamiento de las redes de saneamiento con el fin de evitar las formaciones de olores.

55 Según una variante, una vez evaporado el amoníaco, se puede añadir una pequeña cantidad de ácido nítrico antes de recuperar la solución de sales de nitrato, con el fin de reducir el pH y neutralizar el exceso de solución básica (sosa, potasa o cal).

60 El procedimiento según la invención da lugar a la evaporación de NH₃ puro o acompañado de algunas impurezas menores.

Este NH₃ se envía después a un contactor gas-líquido como una columna de absorción.

65 La absorción consiste en transferir la masa de NH₃ en fase gaseosa hacia la fase líquida. Esta absorción se puede realizar con la ayuda de un líquido a favor de la corriente o contra-corriente que permite favorecer la

absorción del amoníaco en el agua. Puede tratarse de un contacto en una pasada o con un reciclaje de manera que se optimicen las concentraciones.

5 A la salida del contactor gas-líquido, se obtiene una solución de álcali. Preferentemente, esta solución acuosa comprende entre el 5% y el 35% de amoníaco, aún más preferentemente entre el 10% y el 30%. La concentración en amoníaco en la solución final se controla mediante la aportación de agua en el contactor gas-líquido en el que se realiza la absorción. Cuando más agua haya, menos se concentrará la solución en amoníaco.

10 Un ejemplo de instalación que permite el tratamiento de un efluente gaseoso contaminado con amoníaco así como la producción de una solución de álcali y de una solución de sales de nitrato, se representa en la figura 1.

Esta instalación 10 comprende por lo menos los elementos siguientes:

- 15 - un contactor gas-líquido 12, por ejemplo un lavador de gas ácido, con una solución de lavado con ácido nítrico, con por lo menos una entrada 12-1 para un efluente gaseoso contaminado con amoníaco, y una salida 12-2 para una solución de nitrato de amonio,
- 20 - una cubeta 18 de reacción, con una entrada 18-1 para la solución de nitrato de amonio y una entrada 18-2 para la solución básica, y con una salida 18-3 de amoníaco gaseoso y una salida 18-4 de solución de sales de nitrato,
- 25 - un contactor gas-líquido 20, por ejemplo una columna de absorción, con una entrada 20-1 de amoníaco gaseoso obtenido a la salida de la cubeta 18, una entrada de agua 20-2 pura y una salida 20-3 de solución de álcali.

Preferentemente, la instalación 10 comprende por lo menos los elementos siguientes:

- 30 - un contactor gas-líquido 12, por ejemplo un lavador de gas ácido, con una solución de lavado con ácido nítrico, con por lo menos una entrada 12-1 para un efluente gaseoso contaminado con amoníaco, y una salida 12-2 para una solución de nitrato de amonio,
- una cubeta 14 de almacenamiento de la solución de nitrato de amonio obtenida a la salida 12-2,
- 35 - una cubeta 16 de almacenamiento de solución básica, por ejemplo de sosa, de cal o de potasa,
- una cubeta 18 de reacción, con una entrada 18-1 para la solución de nitrato de amonio contenida en la cubeta 14, y una entrada 18-2 para la solución básica contenida en la cubeta 16, y con una salida 18-3 de amoníaco gaseoso y una salida 18-4 de solución de sales de nitrato,
- 40 - un contactor gas-líquido 20, por ejemplo una columna de absorción, con una entrada 20-1 de amoníaco gaseoso obtenido en la salida de la cubeta 18, una entrada de agua 20-2 pura y una salida 20-3 de solución de álcali.

45 La cubeta 14 de almacenamiento de NH_4NO_3 es preferentemente una cubeta de 700 a 2500 litros. Un recipiente de este tipo puede recibir de uno a cuatro días de purga. La solución de NH_4NO_3 almacenada está destinada a ser introducida en la cubeta 18 de reacción.

50 La cubeta 18 se alimenta con NH_4NO_3 y con solución básica (sosa/cal o potasa). Puede, por ejemplo, tener una capacidad de 40 a 120 l.

55 En el caso de una instalación no automática, se puede utilizar un indicador de pH para seguir la evolución del pH y detener la introducción de solución básica cuando el pH alcanza un valor determinado, generalmente entre 11 y 12. En el caso de una versión automática, un control de la curva de pH regula la cantidad exacta de sosa.

El caudal de agua se controla de manera que se obtenga, a la salida, una solución de álcali concentrada entre el 5 y el 35%.

60 Con un fin ilustrativo, se ha llevado a cabo un ensayo con la instalación descrita anteriormente. En la entrada 12-1 de un lavador ácido 12, se introducen $10000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (Normo m^3/h) de aire contaminado con amoníaco, que corresponde a 200 g/h de amoníaco gaseoso puro.

El rendimiento del lavador 12 es del 99% y el pH es de 3,5.

65 A la salida 12-2, se obtiene una solución que contiene NH_4NO_3 , a una concentración de 200 g/l , que se almacena en una cubeta 14 que tiene 1200 l de capacidad.

ES 2 651 910 T3

En el reactor 18, una cubeta de 60 l, se alimenta después durante una hora con NH_4NO_3 y con sosa. El pH al final de la neutralización es de 11,5.

- 5 El NH_3 evaporado a la salida 18-3 se envía al contactor 20, y a la salida se recuperan 16,20 kg de solución de álcali al 15,5% (155 g/l de nitrato), es decir un porcentaje de recuperación y de reciclaje de amoníaco del 98,5%.

Por otro lado, a la salida 18-4, se recupera una solución de nitrato de sodio al 21% (212 g/l).

- 10 La solución de álcali obtenida mediante la realización del procedimiento según la invención se puede utilizar en diferentes campos, en particular para la fabricación de abonos, el desestañado, el decapado y la desincrustación de los metales, el tratamiento de minerales, la fabricación de colorantes, la industria de los explosivos, la industria de los circuitos impresos, como disolvente del cobre, la fabricación de productos farmacéuticos, la fabricación de productos fotográficos, la fabricación de productos alimenticios, la industria de los materiales plásticos, la industria de los pegamentos y de las gelatinas, la preparación de sales de amonio, los reactivos analíticos, etc.

Ventajosamente, el procedimiento según la invención permite al mismo tiempo:

- 20 - tratar y depurar los respiraderos contaminados con amoníaco, sin emanación, y
- producir una solución de amoníaco y eventualmente unos co-productos utilizables en la industria o la agricultura.

- 25 Frente a los procedimientos de tratamiento de los efluentes contaminados con amoníaco existentes, la invención presenta la misma eficacia, la misma simplicidad, pero a un coste menor. Permite un ahorro económico, así como una ganancia medioambiental importante debido al reciclaje completo de los desechos.

- 30 Frente a los procedimientos existentes de fabricación de soluciones de álcali, la invención presenta la ventaja de ser, sin peligro, fácil de utilizar, económica y de recurrir a fuentes de materias primas existentes que evita así cualquier consumo de energía fósil.

- 35 Por supuesto, la invención no está, evidentemente, limitada al ejemplo representado y descrito anteriormente, sino que cubre, por el contrario, todas las variantes que permiten la realización de la utilización y del procedimiento reivindicado.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de tratamiento de un efluente contaminado con amoniac, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:
- recuperaci3n de un efluente gaseoso contaminado con amoniac proveniente de la fermentaci3n de materia org3nica, de lodos de plantas de depuraci3n, de explotaci3n ganadera o tambi3n de f3bricas de tratamiento de superficie,
 - 10 - absorci3n del amoniac gaseoso contenido en el efluente mediante lavado con 3cido n3trico, de manera que se obtenga una soluci3n de nitrato de amonio,
 - adici3n de una soluci3n b3sica a la soluci3n de nitrato de amonio de manera que se provoque la evaporaci3n de amoniac y se obtengan unas sales de nitrato, realiz3ndose esta etapa a una presi3n inferior a la presi3n atmosf3rica, y
 - 15 - absorci3n del amoniac evaporado en un contactor gas-l3quido para producir una soluci3n de 3lcali.
- 20 2. Procedimiento de tratamiento de un efluente contaminado con amoniac seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizado por que la soluci3n de 3lcali comprende entre el 5 y el 35% de amoniac.
- 25 3. Procedimiento de tratamiento de un efluente contaminado con amoniac seg3n una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la cantidad de soluci3n b3sica utilizada para obtener la evaporaci3n de amoniac se selecciona de manera que se obtenga un pH b3sico de la mezcla.
- 30 4. Procedimiento de tratamiento de un efluente contaminado con amoniac seg3n una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende asimismo una etapa de recuperaci3n de sales de nitrato despu3s de la evaporaci3n del amoniac.
5. Procedimiento de tratamiento de un efluente contaminado con amoniac seg3n la reivindicaci3n 4, caracterizado por que las sales de nitrato se recuperan para producir una soluci3n que comprende entre el 10 y el 50% de sales de nitrato.

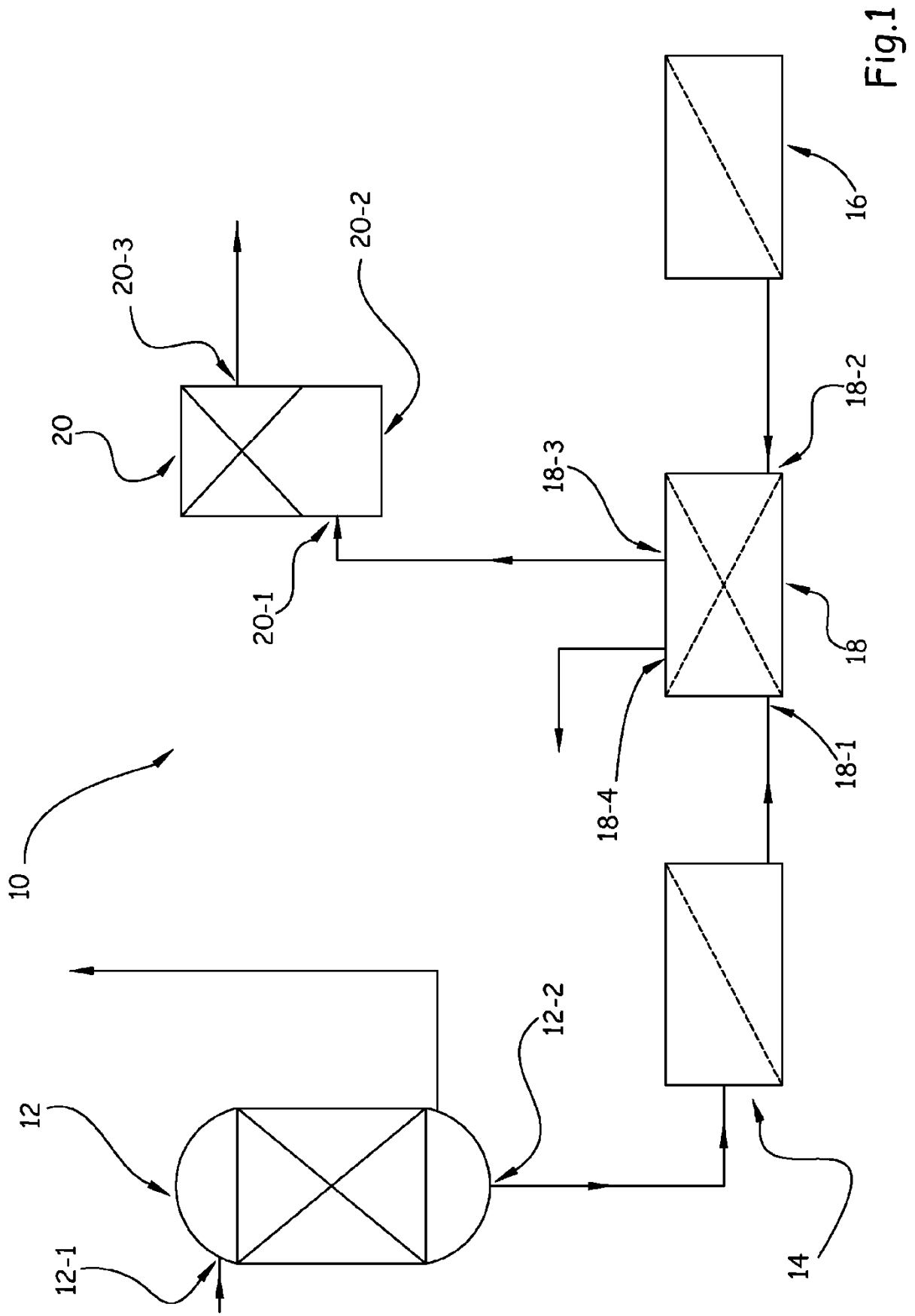


Fig.1