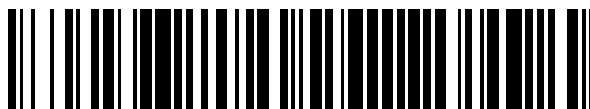


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 167**

51 Int. Cl.:

B01D 53/70 (2006.01)

B01D 53/73 (2006.01)

B01D 53/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.02.2013** **PCT/AT2013/050038**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2013** **WO13123540**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2013** **E 13709296 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017** **EP 2817082**

54 Título: **Procedimiento para la degradación de compuestos orgánicos tóxicos contenidos en aguas residuales y gases de escape**

30 Prioridad:

20.02.2012 AT 2052012

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

14.03.2018

73 Titular/es:

**COMMERZIALBANK MATTERSBURG IM
BURGENLAND AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
Judengasse 11
7210 Mattersburg, AT**

72 Inventor/es:

PHILIPP, FRANZ, JOSEF

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 659 167 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 la degradación de compuestos orgánicos tóxicos contenidos en aguas residuales y gases de escape

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la degradación de compuestos orgánicos tóxicos contenidos en aguas residuales y gases de escape. Tales compuestos orgánicos tóxicos son, por ejemplo, dioxinas y furanos, correspondientemente al preámbulo de la reivindicación 1 y del documento DE 197 45 191 A1.

En el documento DE 197 45 191 A1 se da a conocer un procedimiento para la degradación de compuestos orgánicos tóxicos contenidos en aguas residuales y gases de escape. En este caso, un gas de escape se trata en un baño disolvente, acuoso, alcalino, de carácter básico, y el baño disolvente se lleva a una masa capilar.

- 10 El documento FR 2 720010 A1 da a conocer procedimientos de varias etapas para la purificación de humos, así como procedimientos para el tratamiento de residuos de la purificación de humos y de residuos de procesos industriales que emiten humo. Aquí se da a conocer especialmente una depuración húmeda de gases de humo, en la cual se efectúa un tratamiento de medios líquidos, que se ha adaptado convenientemente a los requisitos de la producción de ácidos y bases a partir de soluciones salinas.

- 15 El documento WO 2008/095714 A1 se refiere a la creación de un material constituido por sustancias orgánicas o inorgánicas en forma de partículas y/o de mezclas de sustancias con alta capacidad de adsorción, a ser posible, de muchas sustancias contaminantes del medio ambiente. Este material está formado en su mayor parte por una matriz homogénea y comprende una parte residual de materiales aditivos tales como arcilla, bentonita, zeolita y cal, así como lignina y/l derivados de lignina.

- 20 El documento DE 198 59 443 A1 da a conocer un medio de absorción y/o adsorción a partir de una mezcla que comprende al menos un material no revitalizado, que contiene biomasa y al menos un aglomerante inorgánico.

- 25 A partir del estado de la técnica en general conocido, se conocen los denominados biofiltros que se emplean para la limpieza y especialmente, de manera habitual, para combatir olores procedentes de aguas residuales o gases de escape. Esta clase de biofiltros comprende una capa filtrante y una cámara distribuidora de aire en la que se introduce el gas bruto saturado de vapor de agua. Como material filtrante que se ha de traspasar se pueden emplear diferentes compostas (composta de corteza, composta de corte de vegetales), madera de raíz desgarrada, madera en astillas y cortezas, turba, fibra de coco y análogos, así como mezclas de estos materiales. Además de esto, se conoce igualmente una combinación de un biofiltro de este tipo y un lavador biológico antepuesto, especialmente también para los fines anteriormente citados.

- 30 Los compuestos orgánicos altamente tóxicos como, por ejemplo, dioxinas y furanos, contenidos especialmente en gases de tostación, gases de combustión, gases industriales y análogos, presentan mayores dificultades para la evacuación, respectivamente la limpieza de tales gases de escape y requieren sobre todo dispositivos y arreglos especialmente desarrollados, altamente técnicos y generalmente también caros.

- 35 En consideración a esto, es objeto de la invención proporcionar un procedimiento sencillo y no demasiado complejo para la degradación de compuestos orgánicos tóxicos contenidos en aguas residuales y/o gases de escape del tipo anteriormente mencionado, el cual ocupe poco espacio y se pueda llevar a cabo de forma sencilla, también en la industria.

- 40 Este problema se soluciona conforme a la invención, por el hecho de que las aguas residuales y/o los gases de escape cargados con compuestos orgánicos tóxicos se llevan primero a un baño de disolución-suspensión acuoso, de carácter básico, alcalino/alcalinotérreo, para la desestabilización de los compuestos orgánicos tóxicos y que, después, el baño de disolución-suspensión que contiene los compuestos orgánicos tóxicos desestabilizados se lleva de forma ascendente a una masa capilar dispuesta encima, formada por una mezcla a base de pulpas de madera y turba preparada con bentonita, zeolita y/o cal con un tamaño de partículas < 200 µm.

- 45 De manera sencilla y ventajosa los compuestos orgánicos tóxicos se rompen, respectivamente se degradan en este caso y se descomponen en compuestos inocuos para el medio ambiente, los cuales junto con los productos finales gaseosos y/o líquidos, eventualmente de nuevo aprovechables, que se originan conforme a la invención, se extraen por absorción o se pueden liberar directamente a la atmósfera.

- 50 En una forma de ejecución preferida del procedimiento conforme a la invención, sobre la masa capilar se dispone una capa de turba. Esta medida se toma sobre todo por razones de seguridad para asegurar que ninguna composición orgánica tóxica se encuentren aún en los productos finales conformes a la invención.

Según otra característica del procedimiento conforme a la invención, en la masa capilar se utilizan como pulpas de madera preparadas pulpas de madera de refinería. Estas se componen de pulpas primarias de fibras obtenidas mecánicamente, pudiendo emplearse también como sustitutivo astillas de madera o serrín de madera.

Para la obtención de pulpas de madera de refinería se utilizan habitualmente como material de partida astillas de

madera, pudiendo emplearse diferentes procedimientos para su preparación, tales como, por ejemplo, el procedimiento desfibrador. En el caso del procedimiento desfibrador se trata de un proceso de elaboración termomecánico en el cual las astillas de madera se calientan previamente, respectivamente se reblandecen en un precalentador con vapor caliente y, a continuación, en un agregado de molienda se muelen en forma de fibras. Habitualmente, estas pulpas de madera de refinería se emplean en la producción de paneles MDF (paneles de fibra de madera de densidad media).

Una característica del procedimiento conforme a la invención consiste en que como baño de disolución/suspensión se emplea una disolución/suspensión acuosa, homogénea, de sulfato de calcio alcalinizada con hidróxido de calcio. Preferentemente, se utiliza una disolución/suspensión de yeso con cal, siendo esencial que el conjunto de la disolución/suspensión se presente en forma equivalentemente homogeneizada. Sin embargo, el baño de disolución/suspensión puede ser también cualquier disolución/suspensión disponible favorablemente de sal alcalina y/u de otra disolución/suspensión de sales alcalinotérreas, que esté alcalinizada con los correspondientes compuestos alcalinos u con otros compuestos alcalinotérreos.

Según otra característica del procedimiento conforme a la invención el baño de disolución/suspensión alcalino/alcalinotérreo se ajusta a un valor del pH entre 8 y 11, preferentemente entre 8 y 9.

Conforme a la invención, la temperatura del procedimiento a lo largo de todas las etapas del proceso es 1 a 25°C, preferentemente 3 a 4°C. El procedimiento se puede llevar a cabo, en todas sus etapas, a una depresión de 0,2 a 0,8 bar, preferentemente a 0,5 bar.

El procedimiento conforme a la invención se describe a continuación más detalladamente con ayuda de la figura del dibujo que muestra una disposición esquemática para la degradación de compuestos orgánicos tóxicos contenidos en aguas residuales y/o gases de escape, para llevar a cabo el procedimiento conforme a la invención.

Un depósito de preparación 1 se ha llenado en su parte inferior con un baño de disolución/suspensión 3 acuoso, de carácter básico, alcalino/alcalinotérreo, al cual se aportan aguas residuales y/o gases de escape cargados con compuestos orgánicos tóxicos. Este baño de disolución/suspensión 3 está formado adecuadamente por una disolución/suspensión acuosa, homogénea, de sulfato de calcio, preferentemente una disolución/suspensión de yeso que para su alcalinización se mezcla con una disolución/suspensión de hidróxido de calcio (cal). El baño de disolución/suspensión 3 se ajusta en este caso a un valor del pH entre 8 y 11, situándose el valor preferido del pH entre 8 y 9. En este medio de carácter básico en el baño de disolución/suspensión 3 se desestabilizan los compuestos orgánicos tóxicos arrastrados por las aguas residuales o los gases de escape 2 introducidos.

En sentido ascendente, límite, sobre el baño de disolución/suspensión 3 se ha dispuesto una masa capilar 4 formada por una mezcla de pulpas de madera, preferentemente pulpa de madera refinada, y turba, a la cual se ha añadido en una pequeña proporción bentonita, zeolita y/o cal con un tamaño de partículas < 200 µm, referido a toda la masa capilar. Preferentemente, la pulpa de madera se mezcla con la bentonita, zeolita y/o cal finamente molidas. A la masa capilar también se pueden añadir materiales sintéticos, materiales sintéticos mixtos y compuestos de material sintético finamente divididos. A partir de la masa capilar 4 se extrae de forma continua disolución/suspensión del baño de disolución/suspensión 3, preferentemente a través de fuerzas capilares, y se hace pasar por la masa capilar 4. En este caso, los compuestos orgánicos tóxicos desestabilizados se rompen, respectivamente se degradan en el marco de un proceso fisicoquímico y se descomponen en compuestos individuales inocuos. El procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de proceso de 1 a 25°C, preferentemente 3 a 4°C a lo largo de todas las etapas del procedimiento. Además, el procedimiento se puede llevar a cabo a una depresión de 0,2 a 0,8 bar, preferentemente 0,5 bar igualmente a lo largo de todas las etapas del proceso.

Además, a la masa capilar 4 se superpone, ventajosamente, a decir como factor de protección, una capa de turba pura 5 (representada a rayas), para poder garantizar con seguridad que todos los compuestos orgánicos tóxicos se rompen, respectivamente se descomponen efectivamente en compuestos inocuos.

Los compuestos descompuestos inocuos para el medio ambiente, junto con los productos finales 6 gaseosos y/o líquidos, eventualmente de nuevo aprovechables, que se originan conforme a la invención, se pueden extraer después por absorción o también se pueden liberar directamente a la atmósfera.

En lo referente a la realización del procedimiento conforme a la invención hay que tener presente que los componentes individuales de los materiales que se han de emplear, así como los medios presentes en las respectivas etapas del procedimiento, se vigilan, respectivamente controlan mediante constantes mediciones durante todo el transcurso del procedimiento, por lo cual, por ejemplo, según sea necesario, respectivamente en función de los resultados de medición, es regulable un aporte o evacuación de material. Esta medida puede servir al menos como apoyo para una ejecución continua del procedimiento.

Sin embargo, para garantizar de forma efectiva una ejecución continua del procedimiento conforme a la invención, se disponen dos o más depósitos de preparación conectados en paralelo. Los sectores individuales en el depósito de preparación trabajan análogamente a cajas de filtros, que en función de las mediciones de control que tienen lugar de forma continua antes o al alcanzar los valores límite de medición fijados, respectivamente en el caso de la

- respectiva saturación, cambian de sentido, es decir que el depósito de preparación que justo está en servicio se desconecta y al menos uno, conectado en paralelo, se conecta. En la fase de desconexión los materiales empleados en los sectores individuales del procedimiento se recambian, respectivamente se regeneran, de manera que en el sentido de un funcionamiento continuo del procedimiento siempre hay disponible al menos un depósito de preparación para llevar a cabo el procedimiento para la degradación de los compuestos orgánicos tóxicos contenidos en las aguas residuales y/o los gases de escape.
- 5 El procedimiento conforme a la invención se describe a continuación con más detalle con ayuda de una forma de ejecución preferida.
- 10 Una cámara inferior de un depósito de preparación se ha llenado con un baño de disolución/suspensión constituido por una solución acuosa homogeneizada de hidróxido de calcio, en la que se ha suspendido cal y yeso finamente molidos. El valor del pH del baño de disolución/suspensión se ajusta al principio en pH 9-10. En este baño de disolución/suspensión se introduce mediante un compresor a una presión entre 7 y 12 bar el gas de escape cargado con compuestos orgánicos tóxicos tales como hidrocarburos clorados, dioxina y/o furano, formado en un proceso de combustión de un material orgánico. Con ayuda del compresor la cámara repleta con el baño de disolución/suspensión se mantiene a una presión entre 7 y 12 bar.
- 15 En el transcurso de la introducción continua del gas de escape disminuye el valor del pH del baño, por lo que a partir de la solución de hidróxido de calcio y la cal se forma yeso. En función de las continuas medidas del valor del pH, concomitantes, se evacúa por un lado el yeso formado y, por otro, se aportan según sea necesario hidróxido de calcio y cal.
- 20 En el medio acuoso de carácter básico en la cámara de baño, se desestabilizan los compuestos orgánicos tóxicos contenidos en el gas de escape, siendo un criterio esencial un suficiente tiempo de permanencia del gas de escape en el baño de disolución/suspensión.
- 25 Por medio de una depresión de 0,5 a 0,8 bar, creada por un ventilador dispuesto en la salida superior fuera del depósito de preparación, se aspira medio líquido de la cámara de baño a una cámara dispuesta encima, por lo que la caída de presión creada en el depósito de preparación garantiza un tiempo de permanencia suficiente del gas de escape en el baño de disolución/suspensión.
- 30 La cámara dispuesta encima está repleta de una masa capilar formada por pulpas de madera de refinería y, en el presente caso, de otro material fibroso tal como, por ejemplo, papel y, en lugar de eso, también se pueden utilizar cáñamo, lino, algodón, celulosa, materiales sintéticos, materiales sintéticos mixtos y análogos, en todos los casos en fibras o finamente dividido. Para mejorar la superficie, en el presente caso se añade carbón biológico mezclado con compuestos metálicos en una cantidad de $\leq 1\%$ en peso, referido a la masa capilar.
- Con ayuda de la masa capilar, los compuestos orgánicos tóxicos desestabilizados en la cámara de baño dispuesta debajo se rompen y se degradan en componentes que ya no son contaminantes del medio ambiente.
- 35 Sobre la cámara que contiene la masa capilar se ha dispuesto aún una capa que contiene una proporción de turba de $\leq 5\%$ en peso, en el presente caso 3% en peso, con una humedad de 80% en peso referido a la masa seca. Conforme a la invención, esta capa que contiene turba no es absolutamente necesaria en cuanto al procedimiento, sirve únicamente por razones de seguridad, en cualquier caso para hacer inocuos por descomposición los compuestos orgánicos tóxicos que sin embargo permanecen aún en el medio líquido aspirado.
- La temperatura del procedimiento es preferentemente a lo largo de todas las etapas del procedimiento $3-4^{\circ}\text{C}$.
- 40 En consonancia con este procedimiento, se efectuaron mediciones referentes a componentes individuales del gas de escape a la entrada de la planta de preparación, denominados como "gas bruto" y de la corriente de gas a la salida de la planta de preparación, denominados como "gas puro".
- En las siguientes Tablas 1 a 3 se pueden ver los resultados de medición obtenidos.
- 45 En la Tabla 1 se indican las concentraciones de las dibenzo-p-dioxinas y los dibenzofuranos policlorados. Los resultados indican los contenidos totales de los PCDD y PCDF 2,3,7,8-sustituidos y el cálculo del equivalente de toxicidad de 2,3,7,8-TCDD según el modelo I-TEF.

Tabla 1: Resultados de las mediciones de PCDD/PCDF

Parámetros	Dibenzodioxinas y dibenzofuranos policlorados			
	Gas bruto		Gas puro	
		I-TEF		I-TEF
	[ng/Nm ³]	[ngTE/Nm ³]	[ng/Nm ³]	[ngTE/Nm ³]
2378-T4CDD	0,0018	0,00179	0,0001	0,00005
12378-P5CDD	0,0012	0,00060	0,0002	0,00011
123478-H6CDD	0,0005	0,00005	0,0003	0,00003
123678-H6CDD	0,0008	0,00008	0,0007	0,00007
123789-H6CDD	0,0020	0,00020	0,0006	0,00006
1234678-H7CDD	0,0027	0,00003	0,0051	0,00005
O8CDD	0,0034	0,000003	0,0045	0,000005
2,3,7,8-PCDD	0,0124	0,0027	0,0115	0,0004
2378-T4CDF	0,0236	0,00236	0,0010	0,00010
12378-P5CDF a)	0,0073	0,00037	0,0010	0,00005
23478-P5CDF	0,0209	0,0104	0,0018	0,00091
123478-H6CDF b)	0,0039	0,00039	0,0020	0,00020
123678-H6CDF	0,0037	0,00037	0,0020	0,00020
123789-H6CDF	0,0009	0,00009	0,0007	0,00007
234678-H6CDF	0,0054	0,00054	0,0020	0,00020
1234678-H7CDF	0,0067	0,00007	0,0109	0,00011
1234789-H7CDF	0,0011	0,00001	0,0017	0,00002
O8CDF	0,0024	0,000002	0,0069	0,000007
2,3,7,8-PCDF	0,076	0,0146	0,030	0,0019
2,3,7,8-PCDD + PCDF	0,088	0,0174	0,042	0,0023
Las concentraciones de gas bruto se refieren a condiciones de la norma (°C, 1013 hPa) y gas de escape seco				
b) no separado de 1,2,3,4,8-P5CDF				
a) no separado de 1,2,3,4,7,9-H6CDF				

Por la suma de las concentraciones límite de detección de todos los 17 congéneres y pesos considerados en el modelo I-TEF con los respectivos factores de equivalencia, se calcula la concentración límite de toxicidad equivalente. Esta concentración límite indica el valor máximo teóricamente posible de la toxicidad para el caso en que los 17 congéneres tóxicos PCDD/PCDF contenidos en el modelo se presentaran exactamente en las concentraciones límite de detección. Para las mediciones del presente caso resultan concentraciones límite de toxicidad equivalente para los PCDD y PCDF de 0,00004 ng/Nm³ (gas bruto) y 0,0005 ng/Nm³ (gas puro).

Hay que advertir que el 1,2,3,7,8-P5CDF tóxico no se puede separar cromatográficamente del 1,2,3,4,8-P5CDF. Lo mismo vale para los compuestos 1,2,3,4,7,8-H6CDF y 1,2,3,4,7,9-H6CDF. Esto significa que los resultados están en el lado seguro.

Las concentraciones de los gases de humos de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAK) se indican en la Tabla 2. Los resultados contienen los valores individuales, los contenidos globales de gas de los 16 PAK según EPA y el

contenido según DIN 38409 H 13 (6 compuestos). Los límites de detección de los PAK se sitúan en el ámbito de $0,0001 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$.

Tabla 2: Resultados de las mediciones de PAK

Parámetros	Dibenzodioxinas y dibenzofuranos policlorados	
	Gas bruto	gas puro
	$[\mu\text{g}/\text{Nm}^3]$	$[\mu\text{g}/\text{Nm}^3]$
Naftalina	139	0,79
Acenaftileno	27	0,052
Acenafteno	1,1	0,011
Fluoreno	4,4	0,046
Fenantreno	27	0,40
Atraceno	2,0	0,012
Fluoranteno	5,8	0,084
Pireno	5,3	0,071
Benz(a)antraceno	0,56	0,007
Criseno	0,95	0,011
Benzo(b)fluoranteno	0,69	0,0051
Benzo(k)fluoranteno	0,18	0,0011
Benzo(a)pireno	0,26	0,0013
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0,31	0,0031
Benzo(ghi)perileno	0,37	0,0024
Dibenz(ac,ah)antraceno	0,042	0,0002
PAK(EPA)a)	215	1,5
PAK(DIN 38409 H13)b)	7,6	0,10
Las concentraciones de gas bruto se refieren a condiciones de la norma ($^{\circ}\text{C}$, 1013 hPa) y gas de escape seco.		
a) PAK (EPA) suma de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos examinados		
PAK (DIN 38409 H 13) suma de los 6 siguientes hidrocarburos aromáticos policíclicos: fluoranteno ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$), benzo(a)pireno ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$), benzo(b)fluoranteno ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$), benzo(k)fluoranteno ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$), benzo(g,h,i)perileno ($\text{C}_{22}\text{H}_{12}$), indeno(1,2,3-c,d)pireno ($\text{C}_{22}\text{H}_{12}$)		

- 5 Los presentes resultados de las mediciones muestran para el gas puro, a la salida de la planta de preparación, valores claramente más bajos que en el gas bruto a la entrada de la planta de preparación. Un falseamiento de los valores del gas puro por la corriente de retorno de gas bruto procedente de la zona de integración en la tubería de gas puro en la chimenea parece ser, además, probable.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la degradación de compuestos orgánicos tóxicos contenidos en aguas residuales y/o gases de escape, en el cual las aguas residuales y/o gases de escape cargados con compuestos orgánicos tóxicos se conducen primero a un baño de disolución/suspensión acuoso, de carácter básico, alcalino/alcalinotérreo, para la desestabilización de los compuestos orgánicos tóxicos, **caracterizado porque** después el baño de disolución/suspensión que contiene los compuestos orgánicos tóxicos desestabilizados, se lleva en sentido ascendente a una masa capilar dispuesta encima preparada con pulpas de madera y turba mezcladas con bentonita, zeolita y/o cal, con un tamaño de partículas < 200 µm.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** sobre la masa capilar se dispone una capa de turba.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como pulpas de madera preparadas, en la masa capilar se utilizan pulpas de madera de refinería.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la proporción de bentonita, zeolita y/o cal referida a la masa capilar es 0,3 a 5% en peso, preferentemente 0,5 a 1% en peso.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como baño de disolución/suspensión se emplea una solución acuosa homogénea de sulfato de calcio alcalinizada con hidróxido de calcio.
6. Procedimiento según la reivindicación 1 o 5, **caracterizado porque** el baño de disolución/suspensión alcalino/alcalinotérreo presenta un valor de pH entre 8 y 11, preferentemente entre 8 y 9.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la temperatura del procedimiento a lo largo de todas las etapas del procedimiento es de 1 a 25°C, preferentemente 3 a 4°C.

