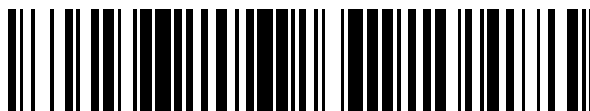


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 768**

51 Int. Cl.:

C02F 1/72 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

C02F 1/66 (2006.01)

C02F 103/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2016 E 16203995 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018 EP 3181522**

54 Título: **Procedimiento de depuración de las aguas residuales de un sistema de lavado húmedo de desulfuración de los gases de escape de un motor marino, además de un procedimiento de tratamiento de dichos gases**

30 Prioridad:

15.12.2015 FR 1562345

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

06.08.2018

73 Titular/es:

**LAB SA (100.0%)
259 avenue Jean Jaurès
69007 Lyon, FR**

72 Inventor/es:

**SIRET, BERNARD y
TABARIES, FRANK**

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 677 768 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 depuración de las aguas residuales de un sistema de lavado húmedo de desulfuración de los gases de escape de un motor marino, además de un procedimiento de tratamiento de dichos gases.

5

[0001] Esta invención se refiere a un procedimiento de depuración de las aguas residuales de un sistema de lavado húmedo de desulfuración de gases de escape emitidos por el motor de un buque. Se refiere también un procedimiento de procesamiento de gases de escape emitidos por el motor de un buque.

10 **[0002]** Los buques, independientemente que sean transatlánticos u otro tipo de navíos, utilizan combustibles con azufre, particularmente fuel como el HFO, como carburante para motores que aseguran su propulsión. Estos combustibles con azufre contienen hasta un 5 % de masa de azufre, con frecuencia entre un 0,5 y un 3,5 % en masa. Durante el procedimiento de combustión en los motores, este azufre se transforma en dióxido de azufre (SO₂). Por consiguiente, los gases brutos que se escapan por estos motores son ácidos y nocivos y deben
15 depurarse antes de ser vertidos a la atmósfera.

[0003] La tecnología propuesta de forma más habitual consiste en limpiar los gases que se tienen que depurar utilizando agua del mar que circula en bucle abierto o en bucle cerrado en un sistema de lavado dentro del que los gases circulan: en este sistema de lavado se captura el dióxido de azufre a través del agua de mar gracias a
20 la alcalinidad de ésta. En algunos casos, por ejemplo, cuando el buque está en el puerto, hay que incrementar la alcalinidad con un reactivo básico como la sosa o la magnesia, y también cuando el sistema de lavado opera en un bucle cerrado. Un ejemplo de esta tecnología se proporciona en la patente WO 2014/128261 en el que se basa el preámbulo de la reivindicación 1.

25 **[0004]** El dióxido de azufre recogido por el sistema de lavado a través del líquido de lavado, formado en general por agua de mar fresca o una salmuera que procede del agua de mar que ya ha circulado en el sistema de lavado, sólo está parcialmente oxidado. En las aguas residuales líquidas que salen del sistema de lavado, este dióxido de azufre se encuentra bajo forma de sulfitos, de hidrógenosulfitos o de ácido sulfuroso según el pH de las aguas residuales. Estas aguas residuales son, por lo tanto, reductoras según el pH de las aguas residuales. Estas
30 aguas residuales son, por lo tanto, reductoras y agresivas respecto a los materiales, además de nefastas para el medio ambiente debido a que poseen una demanda en oxígeno importante. Además, también es imprescindible proceder a la oxidación de estas aguas residuales para transformar los sulfitos, los hidrogenosulfitos y/o el ácido sulfuroso en sulfatos.

35 **[0005]** Además, las aguas residuales que salen del sistema de lavado, que constituyen el desagüe líquido del sistema y que más o menos se concentran en función de si el sistema de lavado opera en bucle abierto o en bucle cerrado, contienen numerosos contaminantes que son metales pesados, metales de transición y compuestos orgánicos como aceites y alquitranes. Estos contaminantes tienen que ser depurados antes de evacuar las aguas residuales. Por este motivo, se utilizan normalmente filtros o hidrociclones, pero esta solución sólo es satisfactoria de
40 forma parcial: los filtros ocupan un volumen muy grande por culpa de las velocidades de filtrado requeridas muy débiles, lo que no es aceptable a bordo de los buques, mientras que los hidrociclones sólo sirven para cortar de forma limitada y dejan pasar partículas finas, que son tóxicas.

45 **[0006]** El objetivo de la presente invención es mejorar la depuración de las aguas residuales procedentes de los gases de depuración de motores marinos.

[0007] Por ese motivo, la invención se refiere a un procedimiento de depuración de las aguas residuales de un sistema de lavado húmedo de desulfuración de los gases de escape emitidos por el motor de un buque, tal y como se define en la reivindicación 1.

50

[0008] Además, una de las ideas en base a la invención es que el hierro tenga una doble función al asociarlo a las partículas sólidas finamente divididas: por un lado, el hierro se utiliza para catalizar, en particular, en el sistema de lavado de desulfuración, la oxidación de los sulfitos, de los hidrogenosulfitos y del ácido sulfuroso en sulfatos; por otro lado, el hierro sirve, en particular, en el dispositivo de tratamiento cuyo pH se revela bajo el efecto del agente
55 Alcaino que se introduce allí, de precipitador-floculador, los hidróxidos de hierro y los otros hidróxidos de metales que precipitan llevando los contaminantes otros que los compuestos del azufre, en particular, los alquitranes, aceites y otros orgánicos, estando asistidos en ello por el tensoactivo. Además, la invención ofrece una solución que permite al mismo tiempo una oxidación eficaz de las aguas residuales de un sistema de lavado de desulfuración y su tratamiento a través de floculación-precipitación, de forma integrada.

[0009] Se especifican características adicionales ventajosas del procedimiento de depuración, relacionadas con la invención, en las reivindicaciones de 2 a 8.

5 **[0010]** La invención también tiene como objeto un procedimiento de tratamiento de los gases de escape emitidos por un motor de un buque, tal y como se define en la reivindicación 9.

[0011] La invención se entenderá mejor al leer la descripción que va a continuación, dato que se proporciona únicamente a modo de ejemplo y que hace referencia a los dibujos en los que:

10

- la figura 1 es una vista esquemática de una instalación poniendo en marcha procedimientos de depuración y tratamiento relacionados con la invención; y

- la figura 2 es una vista similar a la figura 1, que ilustra una disposición opcional de la invención.

15 **[0012]** En la figura 1 se representa una instalación que permite tratar gases de escape 1 emitidos por un motor que asegura la propulsión de un buque en el que se embarca esta instalación. Este motor se alimenta de un combustible con azufre, sobre todo fuel, por ejemplo, HFO, de manera que los gases 1 contienen, entre otras cosas, dióxido de azufre.

20 **[0013]** La instalación incluye dos bloques funcionales, a saber, un sistema de lavado húmedo 100 de desulfuración de los gases 1 y un dispositivo 200 de tratamiento de las aguas residuales del sistema de lavado 100. La instalación incluye también una línea 300 de empalme entre el sistema de lavado 100 y el dispositivo de tratamiento 200. Esta línea de empalme 300 coloca el dispositivo de tratamiento 200 por debajo del sistema de lavado 100. La instalación incluye también una línea de reciclaje 400 que, como se explica detalladamente a
25 continuación, permite reenviar una salida líquida del dispositivo de tratamiento 200 al sistema de lavado 100 en ciertos casos.

[0014] El sistema de lavado 100 es una tecnología conocida de por sí. Los gases 1 además del líquido de lavado 2 están introducidos en este sistema de lavado 100: a través de la puesta en contacto de los gases 1 con el
30 líquido de lavado 2, se retira el dióxido de azufre de los gases de estas últimas que son recogidas por el líquido de lavado. En la práctica, el sistema de lavado 100 incluye una torre de lavado que es, por ejemplo, con rellenos, con platos o con pulverización con efecto lluvia. Los gases que salen de esta torre de lavado se depuran así y forman, a la salida del sistema de lavado 100, un flujo 3 expulsado en la atmósfera. Las aguas residuales 5 del sistema de lavado se envían al dispositivo de tratamiento 200 a través de una línea de empalme 300.

35

[0015] A título opcional, el sistema de lavado 100 puede también incluir una bandeja de oxidación, en la que se introduce el aire 4. En la práctica, esta bandeja de oxidación se integra en la torre de lavado o está separada de ella o no existe si la torre de lavado posee en sí bastante capacidad de oxidación.

40 **[0016]** El líquido de lavado 2 está constituido por agua de mar AM, mezclada, si fuera necesario, con sosa o magnesita. De forma más precisa, cuando el sistema de lavado 100 opera en un bucle abierto, el agua de mar del líquido de lavado 2 es fresca, mientras que el sistema de lavado 100 opera en un bucle cerrado, el líquido de lavado 2 contiene, incluso puede estar formado por salmueras que proceden del dispositivo de tratamiento 200, tal y como se explica a continuación.

45

[0017] Cuando circula el líquido de lavado 2 en el sistema de lavado 100, este líquido se carga de contaminantes diversos que pueden dividirse en dos categorías. Por un lado, los contaminantes que proceden de la captación de los óxidos de azufre que contienen los gases 1, al ser estos óxidos el motivo principal de explotación del sistema de lavado 100. En las aguas residuales 5, estos óxidos de azufre se encuentran en la parte debajo bajo
50 la forma de azufre en estado de oxidación (+4), es decir, bajo la forma de sulfitos, de hidrógeno sulfitos y/o de ácido sulfuroso según el pH de las aguas residuales 5, además de bajo forma de azufre en el estado de oxidación (+6), es decir, bajo forma de sulfatos. Por otro lado, como el combustible con azufre utilizado para la propulsión del buque contiene metales pesados y también algunos metales de transición como el vanadio, se encuentran en las aguas residuales 5 estos metales que son tóxicos. Se encuentran también en las aguas residuales 5 productos orgánicos
55 que proceden de una combustión incompleta a través del motor del buque. Todos estos contaminantes están mucho más concentrados cuando el sistema de lavado 100 opera en bucle cerrado, comúnmente con una purga del orden de 1 a 3 m³/hora, que cuando el sistema de lavado trabaja en bucle abierto, comúnmente con una purga del orden de 600 a 1500 m³/hora, para un mismo débito, del orden de 140 000 Nm³/hora, gases 1 entrantes. Sin embargo, en todos los casos, las aguas residuales formadas por estas purgas sirven para depurar a través del dispositivo de

tratamiento 200.

[0018] Para ello, el dispositivo de tratamiento 200 permite, al mismo tiempo, disminuir el carácter reductor de las aguas residuales 5, que es tóxico para el medio marino y agresivo para los materiales, y retener los materiales y otras partículas, además de los productos orgánicos, como los aceites y alquitranes, que proceden de la combustión y que son ellos también tóxicos.

[0019] Para ello, el dispositivo de tratamiento 200 incluye materiales de separación que proceden de tecnologías conocidas de por sí. Además, el dispositivo de tratamiento 200 incluye, por ejemplo y de forma no limitativa, hidrociclones, decantadores, centrifugadoras y/o filtros. Una forma ventajosa de hacerlo es en un hidrociclón o una cascada de hidrociclones. Lo vertido puede enviarse a un decantador, en particular, a un decantador lamelar. En todos los casos, el dispositivo de tratamiento 200 está adaptado para separar las aguas residuales 5 en un barro 6 y una fracción clara 7, siendo esta separación realizada de forma ventajosa, al menos en parte, por una separación basada en una diferencia de densidad, en particular por decantación lamelar. El barro 6 se evacua en su totalidad de la instalación, siendo soltados o almacenados para un tratamiento apropiado posteriormente. La fracción clara 7 puede ser totalmente evacuada de la instalación o, al menos, parcialmente reciclada en el sistema de lavado 100, a través de la línea de reciclaje 400, bajo forma de un flujo 8, que constituye, en la entrada del sistema de lavado 100, al menos una parte del líquido de sistema de lavado 2. En la práctica, cuando el sistema de lavado 100 opera en bucle abierto, la totalidad de la fracción clara 7 se evacua, mientras que, cuando el sistema de lavado 100 opera en bucle cerrado, el flujo 8 está formado por la mayor parte de la fracción clara 7, por ejemplo, más de 95%.

[0020] Para catalizar y, por lo tanto, acelerar la oxidación de los sulfitos en sulfatos en los líquidos que circulan en el sistema de lavado 100 y en las aguas residuales 5, se envía un catalizador que contiene hierro al sistema de lavado 100, o bajo forma de un flujo 9 introducido directamente en el sistema de lavado 100, o bajo forma de un flujo 9 introducido en el dispositivo de tratamiento 200 de ahí que el catalizador se une al sistema de lavado 100 al regresar la fracción reciclada 8. Claro está que los dos flujos de catalizador 9 y 9' pueden coexistir. En el catalizador de los flujos 9 y/o 9', el hierro puede, por ejemplo, estar bajo forma de cloruro férrico $FeCl_3$. Este catalizador puede contener otros elementos como el cobre y manganeso, por ejemplo.

[0021] Para provocar en el dispositivo de tratamiento 200 la floculación y la precipitación de los metales presentes en las aguas residuales 5 y conduce también los compuestos orgánicos de las aguas residuales 5 con los precipitados de metales, se recurre al mismo tiempo a partículas sólidas finamente divididas, un tensoactivo y un agente alcalino, como se explica de forma detallada más abajo.

[0022] Se considera que las partículas sólidas precipitadas están finamente divididas cuando su tamaño es inferior a 300 μm , preferentemente inferior a 100 μm . Estas partículas sólidas se introducen o en el sistema de lavado 100 bajo forma de un flujo, o en el dispositivo de tratamiento 200 bajo el flujo 10'. Claro está que los dos flujos 10 y 10' pueden coexistir. Estas partículas sólidas están, por ejemplo, formadas por óxido de hierro Fe_2O_3 y/o arcillas finamente divididas, tales como la bentonita, de la sepiolita o la tierra de infusorios de forma no limitativa. Si fuera necesario, al nivel del sistema de lavado 100, el flujo de partículas sólidas 10 y el flujo de catalizador 3 pueden fusionarse en un mismo flujo que contiene al mismo tiempo el catalizador y las partículas sólidas finamente divididas. Puede resultar lo mismo para el flujo de catalizador 9' y el flujo de partículas sólidas 10' al nivel del dispositivo de tratamiento 200.

[0023] Siguiendo consideraciones similares, el tensoactivo se introduce en el sistema de lavado 100, bajo forma de un flujo 11'.

[0024] El agente alcalino tiene como objetivo subir el pH en el dispositivo de tratamiento 200 para precipitar los hidróxidos de metales, en particular, el hidróxido de hierro. Este agente alcalino, que es sobre todo sosa o magnesia, se introduce en el dispositivo de tratamiento 200 bajo forma de un flujo 12. Los precipitados de hidróxido de hierro y otros hidróxidos metálicos forman, en el dispositivo de tratamiento 200, de floculados que absorben los contaminantes orgánicos de las aguas residuales 5, esta absorción que está favorecida por el tensoactivo de los flujos 11 y/o 11'. Estos floculados están concentrados por los materiales de separación del dispositivo de tratamiento 200 para formar el barro 6, mientras que la solución líquida que está separada de estos floculados forma la fracción clara 7. Gracias al flujo de agente alcalino 6, el pH de la fracción clara 7 es más elevado que el pH de las aguas residuales 5, lo que contribuye a evitar que, en caso de expulsión al mar al menos de una parte de la fracción clara 7, el pH del agua en el que el buque se encuentra debajo de 6,5 a 4 metros del punto de descarga al mar.

[0025] En la práctica, en la instalación, los diversos flujos 9, 9', 10, 10', 11, 11' y 12 están introducidos por medios ad hoc, que están no representados de forma detallada en la figura 1.

[0026] Así, según la invención, el hierro introducido en la instalación desempeña dos papeles. Primero, es un catalizador de oxidación, para oxidar la sosa del estado (+4) al estado (+6) que no es tóxico. También es un agente floculante que, durante la precipitación en el dispositivo de tratamiento 200 inducida por el agente alcalino del flujo 12, va generar los contaminantes metálicos y los compuestos orgánicos, tales como aceites y alquitranes, que se absorben a los precipitados con el concurso del tensoactivo.

10 **[0027]** Es particularmente ventajoso que las partículas sólidas finamente divisadas contengan óxido de hierro Fe_2O_3 por al menos dos motivos. Este producto con una gran finura es económico y el hierro es conocido por sus propiedades catalíticas en catálisis heterogénea. Además, al entrar en contacto con las aguas residuales ácidas 5, una parte del óxido de hierro se solubiliza en las aguas residuales, lo que conduce así a la catálisis homogénea. Si se pone en marcha de forma adecuada, la masa de partículas sólidas introducidas por los flujos 10 y 10' es cinco
15 veces más grande que la del hierro soluble introducido por los flujos 9 y 9'.

[0028] La presencia de arcillas finamente divididas proporciona la ventaja de reforzar las propiedades de absorción con respecto a los contaminantes orgánicos de las aguas residuales 5.

20 **[0029]** Independientemente de la naturaleza de las partículas sólidas finamente divididas, su presencia proporciona la ventaja adicional que finas burbujas de aire o gases que contienen oxígeno se pegan a las partículas sólidas que aumentan así la superficie total ofrecida durante el traspaso gas-líquido del oxígeno hacia las aguas residuales 5, que ayudan a la oxidación del azufre al estado (+4) y al estado (+6).

25 **[0030]** En la figura 2 se representa la instalación de la figura 1, completada por una disposición opcional de la invención. En esta variante, la instalación incluye un intercambiador de calor 500 que está colocado en la línea de reciclaje 400, dicho de otra forma que se coloca en el bucle de reciclaje de la fracción reciclada 8 desde el dispositivo de tratamiento 200 en el sistema de lavado 100. Si lo comparamos con la colocación de la figura 1, este intercambiador de calor 500 permite bajar al menos 5°C, preferentemente al menos 20°C, la temperatura de la
30 fracción reciclada 8 que circula en la línea de reciclado 400.

[0031] Al bajar así la temperatura de la fracción reciclada 8, las partículas sólidas, introducidas por los flujos 10 y/o 10' ayudan a conservar su forma finamente dividida, al evitar su aglomeración o su agregación. Efectivamente, tal aglomeración o agregación impacta directamente sobre el potencial zeta (ζ) que tiene que ser lo
35 más débil posible, lo más negativo posible: ese potencial zeta, que caracteriza la carga que adquieren los sólidos, es cualquier cosa siendo igual por otro lado, impactado por la temperatura y se sabe que un aumento de temperatura aumenta el potencial zeta. Al bajar la temperatura de la fracción reciclada 8 se disminuye, en el sistema de lavado 100 y el dispositivo de tratamiento 200, el potencial zeta de las partículas sólidas introducidas por los flujos 10 y 10' de forma que estas partículas sólidas cumplen correctamente con su función de absorbentes y de portadores de
40 burbujas finas de aire o de gases, contribuyendo de esta forma aún más al traspaso gas-líquido que los sólidos queden divididos. El descenso de temperatura aumenta de hecho la solubilidad de oxígeno en las aguas residuales 5. Dicho de otra forma, la presencia del intercambiador de calor 500 aumenta la eficacia de las partículas sólidas introducidas por los flujos 10 y/o 10', tanto por la oxidación como para la absorción, en particular, en el sistema de lavado 100, sobre todo cuando este último incluye una torre de lavado con relleno.

45 **[0032]** De hecho, como es sabido, el rendimiento del lavado del sistema de lavado 100 es mejor cuando el lavado opera a baja temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de depuración de las aguas residuales líquidas de un sistema de lavado húmedo de desulfuración de gases de escape emitidos por un motor de un buque, en el que:
- 5
- las aguas residuales a depurar (5) son, saliendo del sistema de lavado (100), enviadas a un dispositivo de tratamiento (200) en el que las aguas residuales son separadas en un barro (6) que es evacuado, y una fracción clara (7) que es evacuada cuando un sistema de lavado opera en bucle abierto y que es al menos parcialmente reciclada en el sistema de lavado cuando el sistema de lavado opera en bucle cerrado, y
 - 10 - se introduce un agente alcalino (12) en el dispositivo de tratamiento (200),
- El procedimiento **caracterizado porque** un catalizador de oxidación (9, 9'; 9, 9'), que contiene hierro, se envía al sistema de lavado (100), siendo introducido en el sistema de lavado y/o siendo introducido en el dispositivo de tratamiento (200) para alcanzar el sistema de lavado por reciclaje de al menos una parte (8) de la fracción clara (7),
- 15
- Porque** las partículas sólidas (10, 10'; 10, 10'), que tienen un tamaño inferior a 300 μm , se introducen en el sistema de lavado (100) y/o en el dispositivo de tratamiento (200), y
- Porque** un tensoactivo (11, 11'; 11, 11') se introduce en el sistema de lavado (100) y/o al dispositivo de tratamiento (200), y
- 20
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que las partículas sólidas (10; 10'; 10, 10') tienen un tamaño inferior a 100 μm .
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en las que las partículas sólidas (10; 25 10'; 10', 10') están constituidas al menos por parte del óxido de hierro Fe_2O_3 .
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en las que, en el dispositivo de tratamiento (200), el barro (6) y la fracción clara (7) están separadas una de la otra al menos por diferencia de densidad.
- 30
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en la que, en el dispositivo de tratamiento (200), el barro (6) y la fracción clara (7) están separadas la una de la otra al menos por decantación lamelar.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente alcalino (12) 35 es sosa.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en las que el agente alcalino (12) es magnesia.
- 40
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que, antes de volver al sistema de lavado (100), la fracción clara (7) es, de su lado (8) reciclada, enfriada por un intercambiador de calor (500).
9. Procedimiento de intercambio de gases de escape emitidos por un motor de un buque, en el que:
- 45
- gases a tratar (1) y un líquido (2) de lavado de este gas se introducen en un sistema de lavado húmedo de desulfuración (100), y
- 50
- aguas residuales líquidas (5) que salen del sistema de lavado (100) se depuran a través de un procedimiento de depuración conforme a una de las reivindicaciones anteriores, la fracción clara (7) que procede del dispositivo de tratamiento (200) que tiene lugar, cuando el sistema de lavado opera en bucle cerrado, al menos de forma parcial en bucle cerrado, al menos parcialmente reciclado en el sistema de lavado como al menos una parte de líquido de lavado (2).

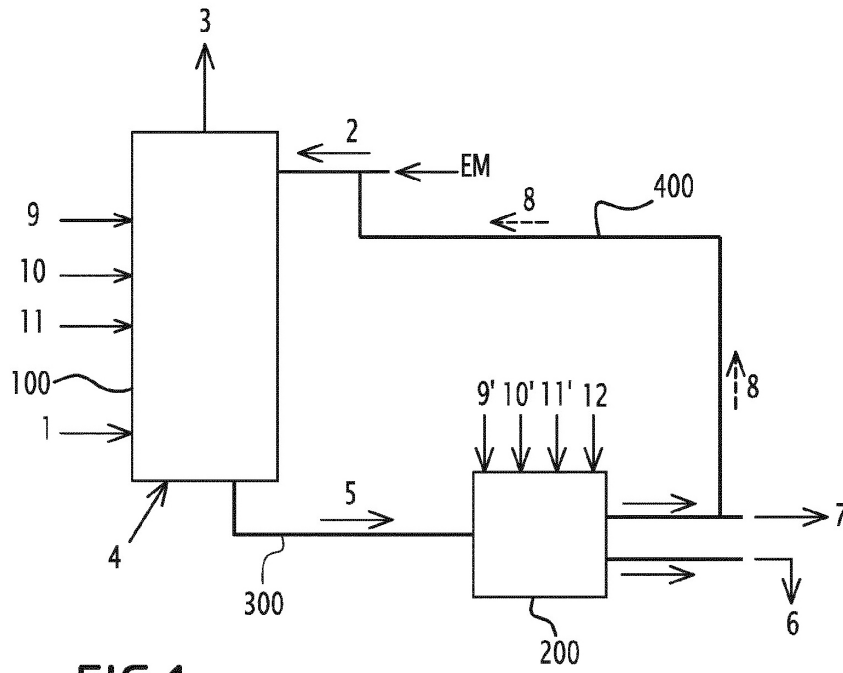


FIG. 1

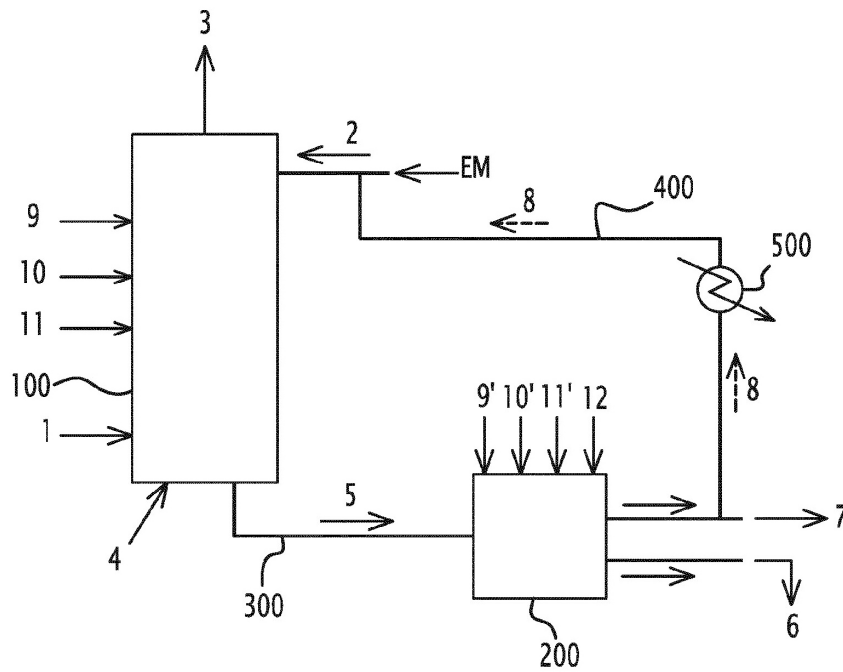


FIG. 2