



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 178 561**

⑫ Número de solicitud: 200002112

⑤① Int. Cl.⁷: C02F 1/72
C02F 1/78

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫② Fecha de presentación: **22.08.2000**

⑫③ Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2002**

Fecha de concesión: **10.11.2003**

⑫⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **01.12.2003**

⑫⑤ Fecha de publicación del folleto de patente:
01.12.2003

⑦③ Titular/es: **Universidad De Almeria
Ctra. De Sacramento, S/n
La Cañada De San Urbano, Almeria, ES
Universidad De Alcala De Henares**

⑦② Inventor/es: **Rodriguez Fernandez-Alba, Ama-
deo;
Garcia Calvo, Eloy;
Rodriguez Fernandez-Alba, Antonio;
Aguera Lopez, Ana;
Ferreiro Bayo, Pilar;
Hernando Guil, Maria Dolores y
Prados Fernandez, Angel Manuel**

⑤④ Título: **Proceso y dispositivo de ozonizacion para el tratamiento de aguas contaminadas con pes-
ticidas y otros contaminantes organicos de origen agricola.**

⑤⑦ Resumen:

Proceso y dispositivo de ozonización para el tratamiento de aguas contaminadas con pesticidas y otros contaminantes orgánicos de origen agrícola en el que un volumen de agua se introduce en un reactor, haciéndose burbujear en el mismo una mezcla de aire y ozono a través del agua. En la fase acuosa se mantienen determinadas condiciones de pH y concentración de agua oxigenada de forma automatizada, generándose una concentración alta de especies radicales que producen la oxidación de los contaminantes. De esta forma se consigue la eliminación de los contaminantes originales y de los productos intermedios, llegándose a la mineralización total o reducción a moléculas orgánicas pequeñas muy oxidadas -ácido oxálico, ácido fórmico- de baja peligrosidad, que permite la reutilización o vertido posterior de las aguas.

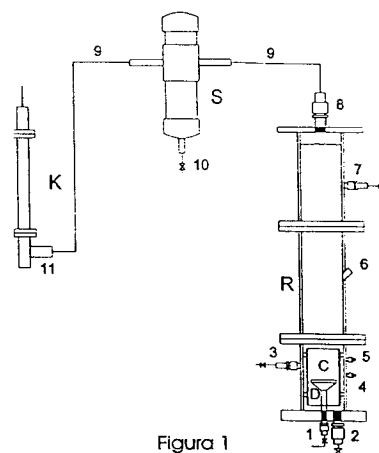


Figura 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 178 561 B1

DESCRIPCION

Proceso y dispositivo de ozonización para el tratamiento de aguas contaminadas con pesticidas y otros contaminantes orgánicos de origen agrícola.

Sector de la técnica

La invención reivindica un proceso de ozonización de las aguas originadas en los cultivos agrícolas, en el que se favorece la generación de especies de naturaleza radical que oxidan y eliminan por mineralización los contaminantes orgánicos presentes en ellas. Se incluye en el área de Tecnologías Limpias y Tecnologías Medioambientales.

Estado de la técnica

El ozono es un oxidante selectivo de aquellos compuestos orgánicos -aromáticos y etilénicos- que presentan una alta densidad electrónica en sus moléculas. Sin embargo, su uso en combinación con agua oxigenada y un nivel adecuado de iones hidroxilo (OH^-) generan radicales hidroxilo ($\text{OH}^\bullet$) y otras especies de naturaleza radical que actúan como oxidantes enérgicos y de amplio espectro.

Si bien no se conocen con detalle las rutas de degradación específicas que siguen cada contaminante orgánico o sus mezclas, en el proceso que se especifica sí está suficientemente evaluado el nivel de mineralización obtenido a diferentes tiempos de reacción, mediante parámetros globales utilizados a la medida de la contaminación de las aguas residuales, como son: carbono orgánico total (COT), iones inorgánicos o toxicidad.

El uso del ozono es habitual en los procesos de tratamiento del agua de consumo, sin embargo, debido a su elevado coste, en el caso de la depuración de las aguas industriales los tratamientos habituales son los biológicos.

Las nuevas técnicas de la agricultura intensiva y los procesos de comercialización de productos hortofrutícolas generan unos efluentes acuosos que contienen una gran variedad de contaminantes orgánicos recalcitrantes -pesticidas, detergentes, etc.- a los que no se pueden aplicar tratamientos biológicos convencionales, debido, entre otras causas, a la dificultad de mantener el sistema biológico estable a los cambios de composición y caudal de los efluentes. Este problema se agrava en el caso de pequeños explotaciones agrícolas, frecuentes en el caso de la agricultura intensiva, donde por sus dimensiones y la ausencia de personal técnico hacen que el tratamiento biológico no sea operativo.

Los titulares de la presente invención han realizado una investigación exhaustiva sobre el empleo de sistemas de oxidación avanzada en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos frecuentes en la agricultura. De estas investigaciones se desprende el hecho de que el empleo del ozono como generador de radicales, en combinación de agua oxigenada y determinadas condiciones de pH, es un procedimiento eficaz para el tratamiento de los efluentes acuosos generados en la agricultura.

Explicación

Mediante el proceso y dispositivo desarrollados se lleva a cabo la ozonización de efluentes acuosos procedentes de explotaciones agrícolas.

La utilidad del proceso se basa en conseguir la mineralización de los contaminantes orgánicos optimizando a la vez el consumo de ozono. Este hecho se consigue utilizando el ozono en combinación con un valor adecuado de la acidez (pH) y de la concentración de agua oxigenada en el medio de reacción, con el fin de potenciar la generación de radicales, además de disponer de un reactor que proporcione las condiciones fluidodinámicas suficientes para conseguir un grado de mezcla y una transferencia de ozono de la mezcla gaseosa a la fase acuosa suficientes.

Para llevar a cabo el proceso se utiliza un reactor tipo columna de burbujeo (Figura 1.R) con una razón altura:diámetro de 10:1 aproximadamente. La columna se carga con un volumen determinado del agua a tratar o se hace circular, a través del reactor, en el caso de plantear el tratamiento en continuo. La entrada y salida del agua al reactor se realiza mediante sendas tubuladuras laterales (Figura 1. (3,7)) practicadas en la pared del reactor.

Por la base de la columna se hace burbujear, a través de un tubo, soldado por uno de sus extremos a un distribuidor de gas (Figura 1. D), una mezcla de aire y ozono. El otro extremo del tubo está conectado a una válvula de retención (Figura 1. (1)).

La razón de las dimensiones de la columna proporciona el tiempo de retención necesario de las burbujas de gas para conseguir un mejor aprovechamiento del ozono. Los caudales de la mezcla gaseosa aire-ozono utilizados proporcionan el grado de mezcla adecuado y valores del coeficiente volumétrico de transferencia de ozono del orden de $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, en experimentos realizados con agua destilada. En el interior de la columna se instala, en su parte inferior, un cilindro concéntrico (Figura 1.C), que aumenta el grado de mezcla del sistema debido a la generación de corrientes internas de recirculación.

El pH del medio de reacción se mantiene en un valor aproximadamente de 9. Para conseguirlo se instala un sistema regulador de pH, compuesto de un sensor de pH, un sistema de control y una bomba dosificadora, que se encarga de adicionar de forma automática una solución concentrada de hidróxido sódico al sistema reaccionante. El sensor de pH se instala mediante un manguito, conectado en una tubuladura lateral (Figura 1. (6)) practicada en la pared del reactor. La solución de hidróxido sódico se adiciona al medio reaccionante a través de una conducción, que se conecta a una tubuladura lateral del reactor (Figura 1. (5)).

La adición de agua oxigenada al medio de reacción se realiza automáticamente a intervalos regulares, manteniendo la razón moles de agua oxigenada/moles de ozono disuelto en el medio de reacción en un valor aproximado de 0,5. La adición del agua oxigenada al reactor se lleva a cabo mediante una bomba dosificadora, que manda a través de una conducción, que se conecta a una tubuladura lateral del reactor (Figura 1 (4)), pulsos de una solución de agua oxigenada.

El reactor (columna de burbujeo) y las condiciones de reacción descritas permiten la mineralización prácticamente total de pesticidas que se

encuentran disueltos en el agua en concentraciones del orden de 10-100 mg/L o de sus mezclas con materia orgánica en el rango de 10-1000 mg/L. La extensión de la mineralización producida durante el proceso de ozonización se lleva a cabo mediante medidas de COT. Para concentraciones de ozono en el gas de entrada en el intervalo 5-10 g/Nm³ y fijando los demás parámetros en las proporciones indicadas, la reducción del COT inicial es de al menos el 80 %. El COT residual, después del tratamiento en las condiciones propuestas, está formado principalmente por moléculas pequeñas muy oxidadas como ácido oxálico, ácido fórmico etc., compuestos de mucha menor significación medioambiental que cualquiera de los productos originales.

El uso de una columna de burbujeo permite que la agitación sea neumática y así evitar los elementos mecánicos de agitación, simplificando el dispositivo. Igualmente, la simplicidad del diseño del reactor hace fácil su construcción, bien como elemento único o en secciones con posibilidad de ensamblarse, facilitándose de esta forma el transporte o su mejor utilización, adecuando el tamaño del reactor, mediante la unión de secciones estándar, en función del volumen de agua a tratar. En la construcción del reactor se puede emplear cualquier material.

La presencia de sustancias tensoactivas en el agua a tratar hace necesario la instalación de un sistema de separación de espumas (Figura 1. S), formado por un depósito cilíndrico que permite, mediante conexiones laterales, el flujo del gas que sale del reactor. En la base de este cilindro se dispone una llave (Figura 1. (10)) para recoger por gravedad las espumas retenidas.

La eliminación del ozono residual se realiza haciendo pasar al gas saliente del reactor (Figura 1. (9)) por un sistema destructor de ozono formado por una tubería (Figura 1. K) que contiene en su interior un sistema catalítico compuesto por MnO₂/CuO o similar. Un sistema calefactor (Figura 1. (10)) eleva la temperatura del gas con el fin de aumentar el rendimiento del catalizador.

Para el correcto funcionamiento del dispositivo de ozonización, se utilizan también varios equipos suplementarios, como son un compresor que proporciona un caudal de aire del orden de 250 Nl/h, así como de un generador de ozono con una capacidad de producción dentro de un intervalo de 2 - 10 g/h.

El proceso y dispositivo descritos se ha aplicado, adecuadamente dimensionado en planta piloto, en el tratamiento de efluentes acuosos procedentes de explotaciones agrícolas de tamaño pequeño o medio, característicos de las explotaciones agrícolas intensivas, demostrándose su eficacia, sencillez de manejo y fácil integración en el proceso productivo y de comercialización.

Descripción de los dibujos

En la Figura 1 se muestra un esquema del dispositivo de ozonización, donde se indica la disposición de los diferentes elementos que lo constituyen.

El reactor (R) dispone de varios puntos de acceso. En la parte inferior se encuentran la entrada de gas (1) y la descarga del reactor (2). En las paredes se encuentran la entrada del agua a tratar

(3), la entrada de agua oxigenada (4), la entrada de solución concentrada básica (5) y la salida de agua (7). El sensor de pH (6) también se encuentra instalado en la pared del reactor.

En la parte inferior del reactor y en su interior, se encuentra instalado un cilindro concéntrico (C) que genera las recirculaciones internas. Dentro de este cilindro se encuentra el distribuidor de gases (D).

En la parte superior del reactor se encuentra la salida de gases (8), que conecta mediante un tubo (9) con el separador de espumas (S). La base de este separador dispone de una llave (10) para recoger las espumas retenidas.

A su vez el separador de espumas está conectado con un sistema de tratamiento de gases (K) que contiene un sistema calefactor (11) para elevar la temperatura del gas.

El trazado de la línea (9) se adaptará al espacio disponible para el dispositivo de ozonización.

Modo de realización

Diseño de la columna de burbujeo

La columna se construye en plástico tipo metacrilato (Figura 1), con una altura de aproximadamente 3,5 m, un diámetro interno de 0,35 m y un espesor de pared de 5 mm. La columna además contiene un cilindro concéntrico (Figura 1.C) fijado interiormente, de dimensiones aproximadas a: 0,75 m: 0,15 m: 3 mm de altura:diámetro:espesor, respectivamente. Para su mejor manejo y limpieza, el cilindro consta de tres secciones unidas mediante bridas y juntas toroidales de polietileno que garantizan la estanqueidad de las uniones. Este tamaño permite el tratamiento de caudales del orden de 1000 l/día de agua contaminada con materia orgánica, de hasta 1000 mg/l de concentración.

Sistemas de acceso al reactor

Tanto la pared del cilindro como las bases disponen de dispositivos de acceso que garantizan la estanqueidad del sistema y que permitan la circulación del agua a su través, así como la incorporación de reactivos y la entrada y salida de gases.

Entrada y salida del agua (Figura 1. (3) y (4)). Consistente en sendas tubuladuras laterales, de aproximadamente 25 mm de diámetro externo y 15 mm de diámetro interno, practicadas en la pared del cilindro, que conectan mediante un manguito hexagonal de acero inoxidable con sendas llaves de aguja de acero inoxidable.

Descarga del reactor (Figura 1. (2)). Consistente en un orificio en la base inferior del cilindro con un machón de acero inoxidable de aproximadamente 25 mm, que permite conectar, mediante un manguito hexagonal de acero inoxidable, con una válvula de bola.

Entrada de gases (Figura 1. (1)). Consistente en un distribuidor de gas de acero inoxidable, de diseño y tamaños adecuados para alcanzar las condiciones fluidodinámicas antes comentadas después. La entrada de la mezcla aire-ozono se realiza a través de un tubo de acero inoxidable, de aproximadamente 12 mm de diámetro, que está soldado por uno de los extremos al distribuidor de gas y por el otro está conectado a una válvula de retención de acero inoxidable. El tubo de acero se fija al reactor mediante una unión C/taladro pasante.

Salida de gases (Figura 1. (8)). Consistente en un orificio situado en la parte superior del cilindro y que contiene un machón de acero inoxidable de aproximadamente 25 mm, que permite conectar, mediante un manguito hexagonal de acero inoxidable y una tubería de PVC, con el separador de espumas.

Elementos externos al reactor

En la salida de gases se dispone un dispositivo para la separación de la espuma que se pueda producir en el proceso y el tratamiento del ozono residual que contenga el gas effluente del reactor.

Separador de espumas. Consistente en un depósito cilíndrico de PVC (Figura 1. S) de aproximadamente 1 m de alto, 0,2 m de diámetro interno y 2 mm de espesor, que se conecta, lateralmente, a la tubería de salida de gases. También dispone de una salida lateral que permite el flujo del gas. La base superior está cerrada y la inferior dispone de una llave (Figura 1. (10)) que permite recoger por gravedad los depósitos de las espumas arrastradas por el gas.

Sistema de tratamiento del gas de salida. Consistente en una tubería de acero inoxidable, de aproximadamente 0,5 m de longitud y 25 mm de diámetro, por la que fluye el gas proveniente del separador de espuma (Figura 1. K). En su interior se dispone un catalizador, formado por una mezcla de MnO_2/CuO , que destruye el ozono que pueda contener el gas. Un sistema de calefacción (Figura 1. (11)), aumenta alrededor de 12°C la temperatura del gas, con el fin de aumentar el rendimiento del catalizador.

Condiciones fluidodinámicas

Las condiciones fluidodinámicas óptimas se establecen en:

Caudal de la mezcla aire-ozono: 250 Nl/h

Caudal del agua contaminada: 57 l/h

Tiempo de retención del agua contaminada en

el reactor: 3 h

Condiciones químicas

Las condiciones químicas óptimas se determinan como:

Concentración de ozono. La concentración mínima de ozono en el gas de entrada es de 5 g/Nm^3 .

pH. El valor medio del pH durante la reacción será de 9. Este se consigue añadiendo, en continuo, una disolución de hidróxido sódico al medio reaccionante.

Agua oxigenada. La razón molar entre el agua oxigenada y el ozono disuelto debe ser de 0,5. La adición de ésta se realiza de forma intermitente y no de forma continua para evitar una elevada concentración uniforme de radicales que reaccionarían entre ellos y no con los productos orgánicos. La adición de agua oxigenada se realiza a intervalos de tiempo de 5 min., inyectándose de forma automática al sistema reaccionante volúmenes de 0,120 ml con una concentración de H_2O_2 del 30 % p/v.

Equipos suplementarios

Para el correcto funcionamiento del dispositivo, se emplean los siguientes equipos suplementarios:

Compresor de aire, que suministra el caudal de aire necesario al generador de ozono.

Generador de ozono, con una capacidad mínima de producción de ozono de 2 g/h .

Regulador de pH, compuesto por un sensor de pH, un sistema de control y una bomba dosificadora, que se encarga de adicionar una solución concentrada de hidróxido sódico al sistema reaccionante.

Dosificador de agua oxigenada, compuesto de una bomba dosificadora de la disolución de agua oxigenada.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de ozonización para el tratamiento de aguas contaminadas con pesticidas y otros contaminantes orgánicos de origen agrícola, **caracterizado** porque se carga un volumen de agua, si el proceso se realiza de forma discontinua, o se hace circular un volumen de agua, si el proceso se realiza de forma continua, en un recipiente donde se hace burbujear una corriente de ozono-aire, manteniendo un valor de pH básico en el medio de reacción, mediante la adición controlada y en continuo de una disolución básica, además de la adición en pulsos de agua oxigenada,

dando lugar a la eliminación de los contaminantes orgánicos.

2. Un dispositivo de ozonización para el tratamiento de aguas contaminadas con pesticidas y otros contaminantes de origen agrícola, **caracterizado** por una columna de burbujeo de varias secciones que contiene a su vez sistemas generadores de recirculaciones internas del agua a tratar, de entrada y salida del agua contaminada, de entrada y salida de gases, distribuidor de gases, separador de espumas, sistema de tratamiento de los gases de salida, sonda de pH, bomba dosificadora de solución básica y bomba dosificadora de agua oxigenada.

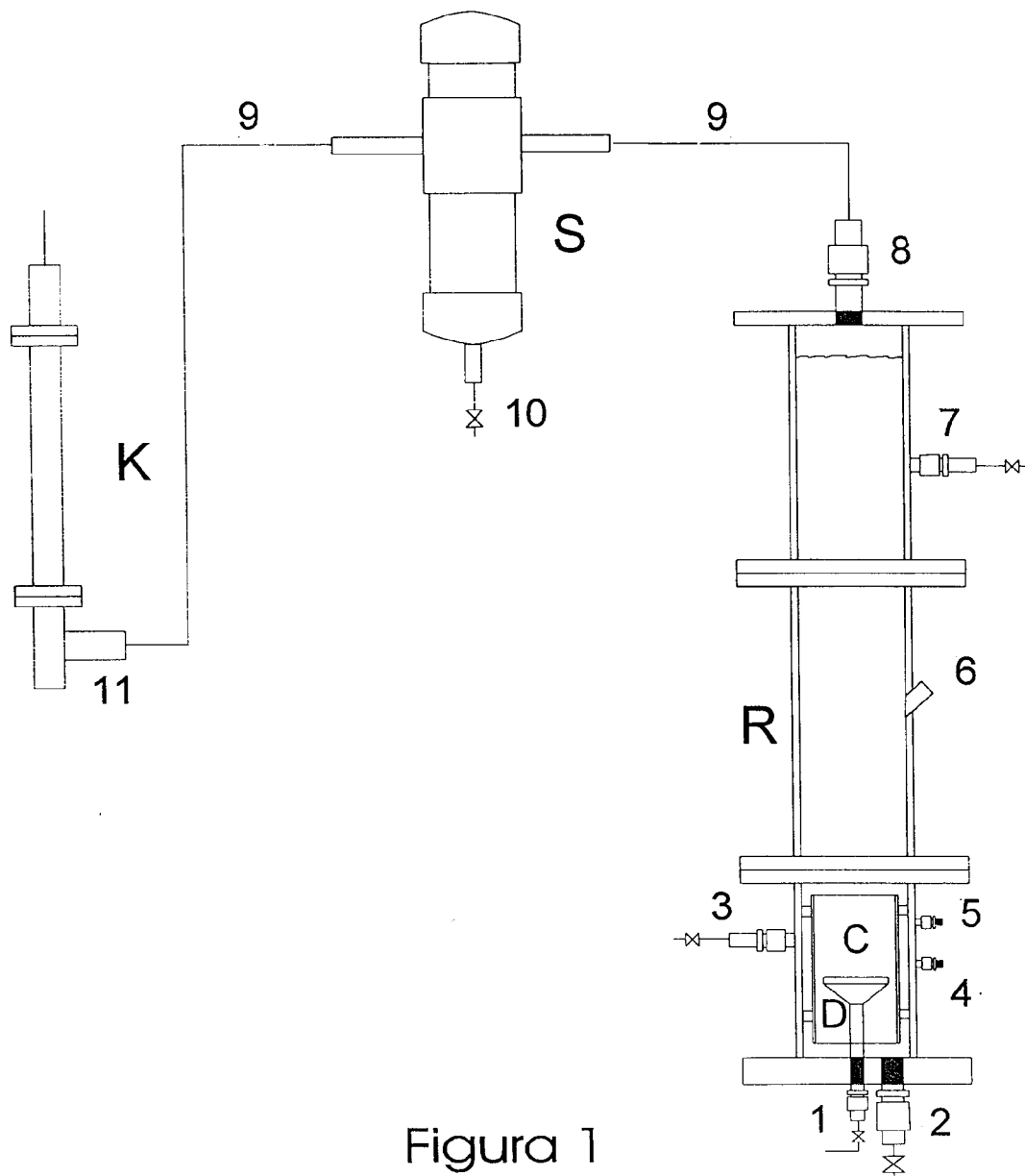


Figura 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 178 561
⑫ N.º solicitud: 200002112
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 22.08.2000
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: C02F 1/72, 1/78

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
E	US 6117334 A (COURY & BETTLE) 12.09.2000, todo el documento.	1,2
X	EP 0495707 A1 (OTV) 22.07.1992, todo el documento.	1
Y		2
Y	US 5562822 A (FURNESS et al.) 08.10.1996, columna 4, líneas 29-47; figuras 1-4.	2
Y	DE 19702884 A1 (ENVIRO-CHEMIE ABWASSER TECHNIK GMBH) 30.07.1998, reivindicaciones 11,12.	2
X	US 6024882 A (Mc. NEILLY et al.) 15.02.2000, figuras; reivindicaciones.	1
A		2
X	EP 0561458 A1 (E.H. ENGINEERING F.T. S.B.V.) 22.09.1993, todo el documento.	1
A		2
A	US 5053140 A (HURST) 01.10.1991, reivindicaciones 23,26.	2
A	US 4003832 A (HENDERSON & PERIALE) 18.01.1977, figura 2A; columna 4, líneas 59-63.	2
A	US 5124051 A (BIRCHER & LUONG) 23.06.1992, todo el documento.	1,2
A	EP 0549413 A1 (TAAILIGAZ C.G. DE L'OZONE) 30.06.1993, todo el documento.	1,2

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

21.11.2002

Examinador

Fco. J. Haering Pérez

Página

1/1