

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 827 499**

51 Int. Cl.:

A01N 59/00 (2006.01)

B01D 47/02 (2006.01)

B01D 53/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2018** **E 18160702 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2020** **EP 3372084**

54 Título: **Procedimiento oxidativo para la disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos en una corriente de aire**

30 Prioridad:

08.03.2017 DE 102017104816

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

21.05.2021

73 Titular/es:

KÜKE, FRITZ (100.0%)
Kalmiaweg 4
30916 Isernhagen, DE

72 Inventor/es:

KÜKE, FRITZ y
HOLZ, STEPHANIE

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 827 499 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 oxidativo para la disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos en una corriente de aire

La invención se refiere a un procedimiento oxidativo para la disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos en una corriente de aire, a un uso de una solución de clorito acuosa para la producción de una solución acuosa que contiene dióxido de cloro en un procedimiento continuo y a un dispositivo para llevar a cabo un procedimiento oxidativo correspondiente.

Durante el mantenimiento de los animales de explotación en edificios de establo, el aire del establo se enriquece con sustancias orgánicas e inorgánicas así como microorganismos. En este sentido se trata, por ejemplo, de sustancias aromáticas que huelen mal, amoníaco, polvo, esporas y otros gases o partículas. Para que los animales de explotación se abastezcan en el edificio de establo continuamente con aire fresco, se requiere evacuar el aire contaminado hacia fuera del edificio de establo. Para ello se elimina el aire de salida a través de un equipo de aspiración del espacio de establo y o bien se libera a la atmósfera a través de una chimenea de aire de salida sin más tratamiento o bien se procesa antes de la liberación, por lo que se pueden eliminar algunas impurezas a partir del aire de salida. El cumplimiento obligatorio de valores límite se describe, entre otros, en el Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen (Reglamento sobre instalaciones que requieren un permiso) del 2 de mayo de 2013 (BGBl. [Boletín Oficial Federal] IS. 973,3756), que fue modificado por el artículo 3 del Reglamento del 28 de abril de 2015 (BGBl. IS. 670).

En el documento DE 199 58483 A1 se describe un dispositivo para el filtrado de un gas o para el filtrado del aire de salida de un edificio, eliminándose el gas a través de un equipo de aspiración del edificio y a continuación conduciéndose por un sistema de cámara formado por al menos dos cámaras. Estas cámaras están separadas por una pared permeable al gas al menos por secciones de un material poroso, que está sometido a una continua humidificación. El dispositivo descrito garantiza una limpieza profunda del gas, en particular el aire de salida de un edificio de establo.

En la solicitud de patente alemana con el número de expediente P 22 23 790.7-41 se describe un procedimiento para la limpieza de aguas residuales y aire de salida, que contienen hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, ácidos grasos así como compuestos que contienen azufre y nitrógeno, en el que el agua residual o el aire de salida se trata con clorito alcalino o alcalinotérreo en el medio ácido hasta pH 6.

En el documento DE 699 35 466 T2 se describe un procedimiento con el uso de composiciones de ácido peracético para la eliminación de compuestos de olor de la atmósfera o de una cantidad de gas, resultando los compuestos de olor del procesamiento de materiales orgánicos en prácticas médicas o en cocinas. En particular se describe un procedimiento de disminución de olor con el uso de procesamiento de líquido/aire ambiental o líquido/líquido para tratar corrientes residuales en forma de gas u otras, que contienen compuestos de aroma. En el caso de los compuestos de aroma se puede tratar de compuestos orgánicos y/o compuestos inorgánicos, en particular de compuestos de azufre orgánicos, compuestos de nitrógeno orgánicos, compuestos de oxígeno orgánicos, amoníaco, sulfuro de hidrógeno, etc., y mezclas de los mismos.

En el documento US 2007/0259416 A1 se describe un procedimiento y un dispositivo para la eliminación de sustancias aromáticas y otros compuestos no deseados de corrientes de aire de salida. En el procedimiento descrito o el dispositivo descrito se somete el aire de salida en una primera etapa a un tratamiento biológico. A este respecto se conduce la corriente de aire de salida que se va a limpiar por una zona de tratamiento biológica (biolavadores), en la que crecen microorganismos sobre un soporte con gran superficie. Los microorganismos están seleccionados, a este respecto, de tal modo que puedan absorber y metabolizar de la manera más completa posible los compuestos no deseados contenidos en la corriente de aire de salida que se va a limpiar. Para mantener húmedos los microorganismos y para evacuar productos metabólicos -en particular ácidos- de los microorganismos, se lavan los microorganismos a contracorriente con respecto a la corriente de aire con un líquido de enjuague acuoso, al que se pueden añadir, por ejemplo, también nutrientes necesarios para el crecimiento de los microorganismos. Este líquido de enjuague se puede recoger a este respecto en un sumidero y a continuación reutilizarse al menos parcialmente para el enjuague de los microorganismos. Después de la zona de tratamiento biológica se conduce el aire de salida hacia una zona de tratamiento química. Una parte del líquido de enjuague se puede extraer del sumidero y del circuito de líquido de enjuague para servir como reactante en la generación de dióxido de cloro a partir de la reacción de "ácido-clorito". Mediante el valor de pH bajo del líquido de enjuague es posible la generación de dióxido de cloro a partir de clorito sin un ajuste adicional del valor de pH y prescindiendo de precursor como cloro, hipoclorito de sodio u otros ácidos (véase párrafo [0042], última oración). El dióxido de cloro generado se expulsa, por ejemplo, mediante la conducción de un gas, de la solución de reacción y a continuación se conduce en el estado gaseoso a la zona de tratamiento química, donde se mezcla con el aire de salida. El dióxido de cloro puede oxidar compuestos no deseados restantes y se elimina a continuación junto con el aire de salida a través de una salida de la instalación. Un reciclaje de la solución de reacción que contiene dióxido de cloro o de la corriente de aire que contiene dióxido de cloro no se efectúa. La solución de reacción usada para la producción del gas de dióxido de cloro se conduce

gradualmente hacia fuera del sistema y se sustituye por nuevo líquido de enjuague del sumidero. Una desventaja del procedimiento descrito o del dispositivo descrito es que la instalación no se puede poner en funcionamiento directamente, sino que en primer lugar se tiene que efectuar un crecimiento de los microorganismos, que puede durar hasta una semana. Además, los microorganismos se tienen que seleccionar de tal modo que puedan eliminar de la mejor manera posible los compuestos no deseados. Un cambio o una adaptación de los cultivos de microorganismos para reaccionar a condiciones de aire de salida modificadas no es posible sin dificultades. Tampoco puede contener el aire de salida que se va a limpiar sustancias nocivas para los microorganismos, tal como por ejemplo dióxido de cloro. La contaminación de la zona de tratamiento biológica con gas de dióxido de cloro de la zona de tratamiento química posterior se impide de manera constructiva mediante, por ejemplo, capas de límite.

Los procedimientos conocidos hasta ahora tienen la desventaja de que siempre se elimina de manera selectiva solo un tipo de impureza (sustancias aromáticas que huelen mal, amoníaco, polvo, esporas y otros gases o partículas) o pocos tipos de impurezas al mismo tiempo del aire de salida. Los quimiolavadores o lavadores de ácido eliminan más del 90 % del amoníaco y al menos el 70 % del polvo, aunque no otras sustancias aromáticas. Los biofiltros eliminan, en cambio, sustancias aromáticas, aunque no son adecuados para eliminar amoníaco. Correspondientemente, hasta ahora es necesario que para la limpieza efectiva del aire de salida se lleven a cabo distintos procedimientos uno detrás de otro. Por ejemplo, en primer lugar se efectúa una filtración del aire de salida para liberar el aire de salida de polvo en grandes partículas y sustancias sólidas.

A continuación se efectúa una separación de amoníaco por lavado con ácido sulfúrico. En la siguiente etapa se efectúa la limpieza mediante un biolavador (reactor de lecho de goteo) y/o biofiltro. La combinación de distintos procedimientos es intensiva en mantenimiento y costes y las instalaciones necesitan mucho espacio.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era desarrollar un procedimiento en el que se pueda conseguir una disminución efectiva o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos en una corriente de aire y se pueda llevar a cabo el procedimiento al mismo tiempo de manera económica y segura.

Un objetivo adicional de la presente invención es diseñar el procedimiento de tal modo que las instalaciones existentes se puedan reajustar de manera sencilla para mejorar de manera significativa la efectividad de instalaciones existentes mediante una sencilla modificación.

Este objetivo se soluciona en el presente documento mediante un procedimiento oxidativo para la disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos en una corriente de aire,

con las siguientes etapas realizadas de manera continua:

- generación de una corriente de aire que comprende sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o microorganismos,
- producción de una solución acuosa que contiene dióxido de cloro,
- puesta en contacto de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro con la corriente de aire, de modo que el dióxido de cloro oxida sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o microorganismos contenidos en la corriente de aire y se forma una solución acuosa empobrecida en dióxido de cloro,

situándose la relación de corriente volumétrica de la corriente de aire en m^3/h con respecto a corriente másica de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro en g de ClO_2/h entre $4 \text{ m}^3/\text{g}$ de ClO_2 y $1000 \text{ m}^3/\text{g}$ de ClO_2 ,

y

- al menos reciclaje parcial de la solución acuosa empobrecida en dióxido de cloro y uso de la solución acuosa reciclada como medio acuoso en la producción de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro.

En algunas investigaciones se ha demostrado de manera sorprendente que mediante un procedimiento de acuerdo con la invención se puede liberar una corriente de aire de manera efectiva de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos, oxidándose sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas mediante el dióxido de cloro. Además, mediante el procedimiento se eliminan polvo, esporas y otras partículas de la corriente de aire. El dióxido de cloro presenta adicionalmente un efecto desinfectante, de modo que se pueden matar microorganismos, tales como bacterias y/u hongos o sus esporas.

En comparación con otros agentes de oxidación, que se usan para la eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas, el dióxido de cloro tiene la ventaja de que durante la puesta en contacto de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro con la corriente de aire pasa al menos parcialmente a la fase gaseosa y, por tanto, oxida también sustancias que son poco solubles en agua y no pueden ser oxidadas en la solución acuosa o solo de manera muy mala. Debido a su baja estabilidad UV, el dióxido de cloro es de manera adicional fácilmente

degradable y el dióxido de cloro que se libera dado el caso se descompone de inmediato.

En el marco de la presente invención, por una corriente de aire se entiende aire de diferente humedad que comprende de acuerdo con el diagrama de h,x de Mollier tanto aire insaturado con agua como aire saturado con agua que contiene aerosol por encima de la temperatura de bulbo húmedo, el cual se mueve con una corriente volumétrica $|Q| > 0$ (m³/h).

De acuerdo con la invención se prefiere un procedimiento en donde la corriente de aire es una corriente de aire, con preferencia una corriente de aire de salida, de

- una instalación de establo, preferentemente una instalación de establo para gallinas, pavos, cerdos o vacas,
- una instalación de colada,
- un centro de eliminación de animales muertos,
- una fábrica de harina de pescado,
- una planta de alimentos para animales,
- una empresa de procesamiento de alimentos,
- un desolladero,
- un depósito de residuos,
- una instalación de depuración,
- una instalación de extracción de aminoácidos,
- una torre de refrigeración o planta refrigeradora de retorno,
- o
- una instalación de sacrificio para animales de explotación.

Algunas investigaciones han demostrado que el procedimiento de acuerdo con la invención es especialmente adecuado para la disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos a partir de corrientes de aire de salida y en particular a partir de corrientes de aire de salida de las instalaciones, establecimientos o empresas especificadas en más detalle antes. Las corrientes de salida de las instalaciones, fábricas, establecimientos o empresas especificadas en más detalle antes se caracterizan por un alto contenido de sustancias aromáticas que huelen mal, amoníaco, polvo, microorganismos u otros gases o partículas. Se ha demostrado de manera sorprendente que con el procedimiento de acuerdo con la invención es posible una disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos, en particular de corrientes de aire de salida de las instalaciones especificadas en más detalle antes, fábricas, establecimientos o empresas.

Se prefiere un procedimiento de acuerdo con la invención en donde las sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas en la corriente de aire generada están seleccionadas del grupo que comprende sustancias nocivas orgánicas y sustancias nocivas que contienen azufre. El procedimiento de acuerdo con la invención es especialmente adecuado para eliminar sustancias nocivas orgánicas y/o sustancias nocivas que contienen azufre de una corriente de aire. A este respecto es especialmente preferente un procedimiento de acuerdo con la invención en donde las sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas en la corriente de aire generada están seleccionadas del grupo 2-metilpentano, 3-metilpentano, n-hexano, n-heptano, 2-metilheptano, 3-metilheptano, 1-octeno, n-octano, n-nonano, 1-deceno, n-decano, n-undecano, n-dodecano, n-tridecano, n-tetradecano, n-pentadecano, n-hexadecano, 2,2,4-trimetilpentano, 2,2,4,6,6-pentametilheptano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, trans-decalina, trim. isobuteno (CAS: 77-56-947), 4-vinilciclohexeno, ciclohexeno, benceno, tolueno, etilbenceno, m/p-xileno, o-xileno, estireno, 1,2-dietilbenceno, n-propilbenceno, cumeno (iso-propilbenceno), 1,2,3-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno (pseudocumeno), 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno), 1-etil-2-metilbenceno, 3-etiltolueno (3-etilmetilbenceno), 4-etiltolueno (4-etilmetilbenceno), naftaleno, 4-fenilciclohexeno, fenilacetileno (etinilbenceno), m-metilestireno, p-metilestireno, 2-metilestireno, m-cimeno, p-cimeno, o-cimeno, 1,3-dietilbenceno, 1,4-dietilbenceno, butilbenceno, hexilbenceno, indeno, 1,2,4,5-tetrametilbenceno, 1,2,3,5-tetrametilbenceno, 1,3-diisopropilbenceno, 1,4-diisopropilbenceno, 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno, 1-feniloctano, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, 2,6-dimetilnaftaleno, indano, propanal, butanal, pentanal, furfural, hexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal, undecanal, dodecanal, 2-etilhexanal, trans-2-hexenal, cuminaldehído, benzaldehído, acetona, 2-hexanona, 3-heptanona, 2-heptanona, 3-octanona, metiletilcetona, metilisobutilcetona (4-metil-2-pentanona),

- ciclohexanona, acetofenona, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetato de iso-butilo, acetato de vinilo, acetato de n-pentilo, acetato de n-hexilo, acetato de metoxipropilo (dowanol), acetato de 2-etoxietilo, acetato de 2-butoxietilo, texanol, TXIB (isobutirato de texanol), BDGA (CAS: 124-17-4), éster metílico de ácido acrílico, éster etílico de ácido acrílico, éster butílico de ácido acrílico, éster butílico de ácido metacrílico, metacrilato de metilo, butirato de metilo, metacrilato de etilo, formiato de butilo, diacetato de dietilenglicol, acetato de éster metílico de etilenglicol, éster metílico de ácido benzoico, succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo, adipato de dimetilo, maleato de dibutilo, diacrilato de 1,6-hexanodiol, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, 2-metoxietanol (éter monometílico de etilenglicol), 1-metoxi-2-propanol (éter monometílico de propilenglicol), 2-etoxietanol (éter monoetilico de etilenglicol), 2-butoxietanol (éter monobutílico de etilenglicol), 2-butoxieetoxietanol (éter monobutílico de dietilenglicol), 2-fenoxietanol, 1-*terc*-butoxi-2-propanol, 1,4-dioxano, éter de di-n-butilo, éter de dioctilo, éter monohexílico de etilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, éter etílico de dietilenglicol, éter hexílico de dietilenglicol, éter dibutílico de dietilenglicol, éter metílico de dipropilenglicol, DPGMBE (CAS: 29911-28-2), éter butílico de trietilenglicol, éter butílico de tripropilenglicol, éter propílico de 1,2-propilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano, tricloroetano, tetracloroetano, 1,4-diclorobenceno, 2-cloronaftaleno, 1-cloronaftaleno, diclorometano (cloroformo), tetraclorocarbono, 1,1,1,2-tetracloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, tribromometano, epiclorhidrina, 1,3-dicloro-2-propanol, 1,3-diclorobenceno, 1,2-diclorobenceno, α -pineno, β -pineno, 3-careno, limoneno, linalool, borneol, α -terpineol, longicicleno, longifoleno, eucaliptol, alcanfor, mentol, α -terpineno, β -citronelol, verbenona, acetato de 4-t-butilciclohexilo, fenol, o-kresol, m-/p-kresol, hexametildiclotrisiloxano, octametildiclotetrasiloxano, decametildiclopentasiloxano, dodecametildiclohexasiloxano, ácido acético, ácido propiónico, ácido isobutírico, ácido butírico, ácido pivalico, ácido isovalérico, ácido 2-metilbutírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido octanoico, ácido 4-metilvalérico, 2-pentilfurano, tetrahidrofurano, benzotiazol, dimetildisulfuro, dimetiltrisulfuro, indol, escatol, piridina, 2-butanonoxima, N,N-dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidinona, dihidrogenosulfuro y epsilon-caprolactamo. Es especialmente preferente un procedimiento de acuerdo con la invención en donde las sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas están seleccionadas del grupo que comprende hexanal, dimetildisulfuro, dimetiltrisulfuro, ácido acético, ácido propiónico, ácido isobutírico, ácido butírico, ácido pivalico, ácido isovalérico, ácido 2-metilbutírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido octanoico, dihidrogenosulfuro y ácido 4-metilvalérico.
- Es especialmente preferente un procedimiento de acuerdo con la invención en el que el valor de TVOC de la corriente de aire que comprende sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o microorganismos es mayor de 1 mg/m³, preferentemente mayor de 3 mg/m³, de manera especialmente preferente mayor de 10 mg/m³.
- Es especialmente preferente un procedimiento de acuerdo con la invención en el que el valor de TVOC de la corriente de aire después de llevar a cabo el procedimiento es menor de 1 mg/m³, preferentemente menor de 0,3 mg/m³.
- De manera correspondiente, es especialmente preferente un procedimiento de acuerdo con la invención en el que el valor de TVOC de la corriente de aire que comprende sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o microorganismos es mayor de 1 mg/m³, preferentemente mayor de 3 mg/m³, de manera especialmente preferente es mayor de 10 mg/m³ y el valor de TVOC de la corriente de aire después de llevar a cabo el procedimiento es menor de 1 mg/m³, preferentemente menor de 0,2 mg/m³.
- El valor de TVOC ("*total volatile organic compounds*" o "suma de los compuestos orgánicos volátiles") se determina de acuerdo con "VDI-Richtlinie Nr. 4300 (Blatt 6), Dez 2000: Messen von Innenraumluftverunreinigungen Messstrategie für flüchtige organische Verbindungen" ("Directriz VDI no. 4300 (hoja 6), diciembre de 2000: Medición de impurezas del aire ambiental interior estrategia de medición para compuestos orgánicos volátiles") en relación con la norma "DIN EN ISO 16017-1 vom Oktober 2003 (Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe; Sorbens TENAXTA, Kapillarsäule DB 624, Detektion: MS (IonTrap)" ("DIN EN ISO 16017-1 de octubre de 2003 [Muestreo y análisis de compuestos orgánicos volátiles por tubo de absorción/desorción térmica/cromatografía de gases capilares parte 1: muestreo con una bomba; sorbente TENAXTA, columna capilar DB 624, detección: MS (IonTrap)" y es la suma de los COV ("*volatile organic compounds*" o "compuestos orgánicos volátiles") y otras sustancias detectadas en la muestra, que se identifican solo mediante espectros de masa comparativos (compuestos no identificados individualmente).
- Es especialmente preferente un procedimiento de acuerdo con la invención en donde la relación de corriente volumétrica de la corriente de aire en m³/h con respecto a corriente másica de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro en g de ClO₂/h se sitúa entre 4 m³/g de ClO₂ y 1000 m³/g de ClO₂, con preferencia entre 50 m³/g de ClO₂ y 800 m³/g de ClO₂, de manera especialmente preferente entre 100 m³/g de ClO₂ y 600 m³/g de ClO₂.
- Se ha demostrado de manera sorprendente que en el caso de las relaciones indicadas en este caso de corriente volumétrica de la corriente de aire en m³/h con respecto a corriente másica de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro en g de ClO₂/h se alcanzan resultados especialmente buenos en la disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos en una corriente de aire. En una relación de más de 1000 m³/g de ClO₂, la concentración del dióxido de cloro en la solución acuosa posiblemente ya no es

suficiente para llevar a cabo de manera efectiva una disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos en la corriente de aire.

Asimismo, se prefiere un procedimiento de acuerdo con la invención en donde la concentración del dióxido de cloro en la solución acuosa que contiene dióxido de cloro se sitúa entre 2 mg/L y 8000 mg/l, preferentemente entre 20 mg/L y 1000 mg/l, de manera especialmente preferente entre 25 mg/L y 500 mg/L. Se ha demostrado en algunas investigaciones que, en el caso de una concentración de dióxido de cloro de menos de 2 mg por litro de solución acuosa en un volumen total de la fase acuosa de 2000 litros, la disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o inorgánicas y/o de microorganismos en una corriente de aire de 40000 m³/h a menudo ya no es suficiente.

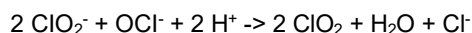
Se prefiere un procedimiento de acuerdo con la invención en el que la puesta en contacto de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro se efectúa con la corriente de aire a contracorriente o en una corriente transversal. Como alternativa, la puesta en contacto de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro con la corriente de aire se puede efectuar en corriente continua.

En el caso de la puesta en contacto de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro con la corriente de aire a contracorriente discurre la corriente de aire de manera opuesta con respecto a la corriente volumétrica de la solución acuosa. Correspondientemente se pone en contacto la solución acuosa que contiene dióxido de cloro recién producida con la corriente de aire, que está menos contaminada que la corriente de aire recién generada. Mediante el lavado a contracorriente se aumenta habitualmente la efectividad del proceso de lavado.

La puesta en contacto de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro con la corriente de aire se efectúa con preferencia en un lavador de inmersión (columna de burbujas), lavador de pulverización, lavador de cuerpos de llenado o de columnas de base, lavador de chorro, lavador de remolino, lavador de rotación o lavador Venturi con preferencia en el lavador de pulverización, lavador de cuerpos de llenado o lavador de columna de base.

Asimismo, se prefiere un procedimiento de acuerdo con la invención en el que la solución acuosa que contiene dióxido de cloro se produce mediante oxidación de clorito en medio acuoso a un valor de pH en el intervalo de 1 a 8,5, preferentemente en el intervalo por debajo de 6,95, de manera especialmente preferente en el intervalo de 2 a 3, con preferencia en un reactor de tubo.

La formación de dióxido de cloro se puede efectuar a este respecto por ejemplo según la reacción



y depende mucho de la concentración de los reactantes y de los intermedios. En el caso de una dilución demasiado alta, la reacción no tiene lugar o no con suficiente conversión.

La cinética de la reacción para la formación de dióxido de cloro mediante oxidación de clorito depende también del valor de pH. Mediante un control del valor de pH se puede regular, por tanto, también la velocidad de formación del dióxido de cloro. En caso de valores de pH alcalinos, la reacción de formación discurre de manera más lenta, mientras que en el caso de un valor de pH en el intervalo de 2 a 3 discurre de manera más rápida.

El valor de pH del líquido de enjuague se ajusta con preferencia con un ácido fuerte, con preferencia con ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o una mezcla de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. En un diseño preferente alternativo de la presente invención se ajusta el valor de pH del líquido de enjuague con ácido ortofosfórico o mezclas de ácido ortofosfórico con ácido clorhídrico y/o ácido sulfúrico.

Ha resultado ser ventajoso medir el valor de pH de la solución acuosa en el procedimiento de acuerdo con la invención. En este sentido es posible adaptar el suministro del ácido al consumo del ácido. En un procedimiento de acuerdo con la invención se mide, por tanto, el valor de pH de la solución acuosa (al menos) antes del suministro del ácido y la dosificación del ácido suministrado se adapta en función del valor de pH medido. La medición de valor de pH se efectúa con preferencia de manera continua con un electrodo de pH.

Dependiendo del valor de pH ajustado de la solución acuosa, debido al equilibrio de reacción reacciona una pequeña parte del dióxido de cloro producido hasta dar clorito. Además, como todas las reacciones químicas, la reacción para la producción del dióxido de cloro tampoco discurre por completo, de modo que bajas cantidades de eductos (por ejemplo, clorito), que no se convirtieron, permanecen en la solución acuosa. De manera sorprendente se ha demostrado que los eductos que permanecen no influyen negativamente en el proceso de lavado de la corriente de aire. Una ventaja adicional del procedimiento de acuerdo con la invención es, por tanto, que los eductos no convertidos (por ejemplo, clorito, cloruro) permanecen en la solución acuosa y se pueden reutilizar después de la puesta en contacto de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro con la corriente de aire en la producción de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro. En este sentido, la cantidad de reactivos necesarios y en particular de clorito necesario se puede reducir de manera significativa y el grado de conversión del clorito hasta dar dióxido de cloro se puede aumentar mediante la concentración de cloruro creciente. Además, se reduce también la cantidad de aguas residuales que se tienen que eliminar.

Asimismo, se prefiere un procedimiento de acuerdo con la invención en donde se efectúa la oxidación del clorito por medio de un agente oxidante con un potencial redox adecuado, con preferencia con un oxoácido y/o un anión de oxoácido, preferentemente con ácido hipocloroso/hipoclorito o ácido peroxomonosulfúrico/peroxomonosulfato o ácido peroxodisulfúrico/peroxodisulfato o mezclas de ácido peroxomonosulfúrico-ácido peroxodisulfúrico/peroxomonosulfatos-peroxodisulfato.

Para los fines de la invención, la denominación "oxoácidos y/o aniones de oxoácido" debe significar un sistema de especies que están en equilibrio de protólisis entre sí, que están derivados de oxoácidos (ácidos oxigenados elementales), cuyo potencial redox (potencial de oxidación) es adecuado para la oxidación de clorito hasta dar dióxido de cloro. El potencial redox estándar asciende para ClO_2 gaseoso a 1,15 V y para ClO_2 disuelto en agua a 0,95 V. El oxoácido usado tiene que presentar, por tanto, bajo las condiciones de reacción un potencial redox que se sitúa en esta magnitud o por encima. Para la definición del potencial redox se remite a Römpp Chemie-Lexikon Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 8.^a edición 1985, p. 3522. A continuación, la denominación oxoácido debe comprender también los aniones de oxoácido que están en equilibrio de protólisis con él, a menos que se desprenda otra cosa del contexto. Son ejemplos adecuados de oxoácidos, entre otros, el ácido hipocloroso, el ácido peroxomonosulfúrico (ácido de Caro), el ácido peroxodisulfúrico, el ácido permangano así como otros ácidos con suficiente potencial redox. De ellos son preferentes el ácido hipocloroso y el ácido peroxosulfúrico.

Se prefiere de acuerdo con la invención que la solución acuosa empobrecida en dióxido de cloro se subdivida en una corriente principal y una corriente parcial y que la corriente parcial se use como medio acuoso en la producción de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro. Después de la producción de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro se vuelven a combinar la corriente principal y la corriente parcial, con preferencia antes de se efectúe un nuevo contacto de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro que resulta por mezcla de ambas corrientes, de la corriente principal o de la corriente parcial con la corriente de aire. La subdivisión en una corriente principal y una corriente parcial se puede efectuar, a este respecto, por ejemplo mediante una derivación o mediante un sistema tubo-en-tubo. En un diseño del procedimiento de acuerdo con la invención, después de la combinación de la corriente principal y de la corriente parcial tiene lugar un mezclado activo de la solución acuosa, con preferencia con un mezclador estático.

Como se explicó ya más arriba, la reacción para la formación de dióxido de cloro depende mucho de la concentración de los reactantes y de los intermedios. En el caso de una dilución demasiado alta, la reacción no tiene lugar o con una baja conversión. Nuestras propias investigaciones han dado adicionalmente como resultado que se pueden alcanzar altos rendimientos de dióxido de cloro de más del 85 % (con respecto al clorito usado) cuando está presente un exceso múltiple de ácido en comparación con la cantidad estequiométricamente requerida. Además, se ha demostrado que una alta concentración de clorito en la solución de reacción favorece la formación de dióxido de cloro y que también mayores temperaturas de reacción aceleran la formación de dióxido de cloro. Algunas investigaciones han dado como resultado, a este respecto, que es necesario un exceso de ácido de 10 equivalentes (por mol de clorito 10 Mol H^+) para obtener una conversión casi completa del clorito usado hasta dar dióxido de cloro. No obstante, nuestras propias investigaciones han demostrado que con un exceso de 2 a 3 equivalentes es posible alcanzar rendimientos de dióxido de cloro de más del 85 % (con respecto al clorito usado). Incluso cuando los rendimientos de dióxido de cloro con un exceso de 2 a 3 equivalentes es menor que con un exceso de 10 equivalentes, es suficiente en algunos diseños de la presente invención ajustar un exceso de ácido molar de dos a cuatro veces, dado que en este sentido se obtienen suficientes rendimientos de dióxido de cloro en el caso de un consumo de ácido aceptable. En particular, teniendo en cuenta que el clorito sin reaccionar se recicla en el procedimiento de acuerdo con la invención y se puede convertir en un momento posterior, es aceptable una pérdida del rendimiento de dióxido de cloro. Un exceso de ácido durante la reacción tiene adicionalmente la ventaja de que se evita la formación de clorato no deseada.

Se prefiere, por tanto, un procedimiento de acuerdo con la invención en el que la solución acuosa empobrecida que se encuentra en el reactor se enriquece con clorito y ácido de tal modo que está presente al menos un doble exceso molar de ácido con respecto al clorito, con preferencia está presente un exceso molar de dos a diez veces, de manera especialmente preferente un exceso molar de dos a cuatro veces. Para aumentar aún más el rendimiento de dióxido de cloro, se puede ajustar también un exceso molar de ácido de cinco a diez veces con respecto al clorito.

Para mantener lo más alta posible la concentración de los reactantes durante la reacción hasta dar dióxido de cloro y de este modo también aumentar el rendimiento de dióxido de cloro, ha resultado ser ventajoso en investigaciones propias que la solución acuosa empobrecida en dióxido de cloro se subdivida en una corriente principal y una corriente parcial y que se efectúe la adición de los reactantes en la corriente parcial. En este sentido se genera una alta concentración de los reactantes y se ha demostrado que la concentración de dióxido de cloro después de la combinación de la corriente principal y de la corriente parcial en la solución acuosa que contiene dióxido de cloro resultante es mayor que si se hubiera añadido la misma cantidad de reactantes a la corriente total y no se hubiera efectuado ninguna división de la corriente total. A este respecto, de acuerdo con la invención se prefiere que la corriente volumétrica de la corriente parcial se ajuste de tal modo que sea más baja que la corriente volumétrica de la corriente principal.

En un diseño del procedimiento de acuerdo con la invención se calienta al menos una parte de la solución acuosa para aumentar la velocidad de reacción durante la producción del dióxido de cloro. A este respecto, ha resultado ser ventajoso que la corriente parcial se caliente, con preferencia hasta una temperatura de más de 20 °C, preferentemente más de 25 °C, de manera especialmente preferente más de 30 °C. El calentamiento únicamente de la corriente parcial tiene la ventaja de que se puede reducir el consumo de energía necesario para el calentamiento. En particular cuando el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a temperaturas exteriores bajas (por ejemplo en el invierno), es ventajoso un calentamiento de la solución acuosa durante la formación de dióxido de cloro, dado que en este sentido se puede aumentar el rendimiento de dióxido de cloro.

Asimismo, se prefiere un procedimiento de acuerdo con la invención en donde el procedimiento temporalmente antes, durante y/o después de la puesta en contacto de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro con la corriente de aire comprende adicionalmente:

(a) una o varias etapas adicionales, que están seleccionadas del grupo compuesto por

- eliminación de polvo

y

- eliminación de amoníaco, con preferencia en un lavador de amoníaco,

y/o

(b) una o varias etapas adicionales para la disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos en la corriente de aire, estando seleccionadas estas etapas adicionales con preferencia del grupo compuesto por

- tratamiento oxidativo con un agente oxidante adicional, con preferencia seleccionado de la lista que comprende ozono, peróxido de hidrógeno y perácidos, con preferencia ácido peracético,

- tratamiento biológico

y

- arrastre por fluido de sustancias nocivas solubles en agua con agua.

Un procedimiento de acuerdo con la invención es asimismo preferente con las siguientes etapas:

- facilitación o generación de una corriente de aire, con preferencia corriente de aire de salida, que comprende (i) amoníaco así como adicionalmente (ii) sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o microorganismos,

- producción de una solución acuosa que contiene dióxido de cloro, con preferencia en un reactor de tubo, mediante oxidación de clorito a un valor de pH en el intervalo de 1 a 8,5, preferentemente en el intervalo por debajo de 6,95, de manera especialmente preferente en el intervalo de 2 a 3, usándose para el ajuste del valor de pH un ácido,

- puesta en contacto de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro con la corriente de aire, situándose la relación de corriente volumétrica de la corriente de aire en m³/h con respecto a corriente másica de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro en g de ClO₂/h entre 4 m³/g de ClO₂ y 1000 m³/g de ClO₂, preferentemente entre 50 m³/g y 800 m³/g, de manera especialmente preferente entre 100 m³/g de ClO₂ y 600 m³/g de ClO₂, de modo que el dióxido de cloro oxida sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o microorganismos contenidos en la corriente de aire y se forma una solución acuosa empobrecida en dióxido de cloro,

- al menos reciclaje parcial de la solución acuosa empobrecida en dióxido de cloro y uso de la solución acuosa reciclada como medio acuoso en la producción de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro,

- temporalmente antes, después o durante la puesta en contacto (con preferencia antes de la puesta en contacto) de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro con la corriente de aire para la eliminación de amoníaco a partir de la corriente de aire en un lavador de amoníaco por medio de un medio acuoso que comprende un ácido, con preferencia ácido sulfúrico,

siendo idénticos el ácido usado para la producción de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro para el ajuste del valor de pH y el ácido usado en el lavador de amoníaco.

De acuerdo con la invención se prefiere un procedimiento en donde se mezcla la solución acuosa reciclada para el ajuste del valor de pH con una solución acuosa ácida, de modo que resulta una solución acuosa ajustada en pH,

empobrecida en dióxido de cloro, que se mezcla con clorito y un agente oxidante para el clorito de tal modo que se forma dióxido de cloro fresco en solución acuosa y resulta una solución acuosa enriquecida en dióxido de cloro, en la que la relación corriente volumétrica de la corriente de aire en m^3/h con respecto a corriente másica de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro en g de ClO_2/h se sitúa entre $4 \text{ m}^3/\text{g}$ y $1000 \text{ m}^3/\text{g}$, preferentemente entre $50 \text{ m}^3/\text{g}$ y $800 \text{ m}^3/\text{g}$, de manera especialmente preferente entre $100 \text{ m}^3/\text{g}$ y $600 \text{ m}^3/\text{g}$ y usándose la solución acuosa enriquecida en dióxido de cloro para el tratamiento de la corriente de aire.

Asimismo, de acuerdo con la invención se prefiere un procedimiento, estando presente la solución acuosa que contiene dióxido de cloro en caso de contacto de la corriente de aire (i) en forma de gotas o (ii) como lámina en un cuerpo poroso o cuerpo de llenado recorrido por la corriente de aire. En este sentido, la superficie de contacto entre solución acuosa y corriente de aire se puede ampliar y se favorece la disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos en la corriente de aire.

Durante el contacto de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro con la corriente de aire, debido a la presión del vapor del agua, una parte del agua que contenida en la solución acuosa pasa a la fase gaseosa y, por tanto, a la corriente de aire. Además, debido a la creciente salinización del agua en circulación, una parte de la misma se tiene que drenar y reemplazar por agua fresca para evitar precipitaciones de concentración y mayores tasas de corrosión. Se prefiere, por tanto, un procedimiento de acuerdo con la invención en el que a la solución acuosa se suministra agua. Mediante el suministro se puede compensar la pérdida de agua.

Durante el contacto de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro con la corriente de aire, también una parte del dióxido de cloro de la solución acuosa puede pasar a la fase gaseosa y contribuir en la fase gaseosa a una disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos de la fase gaseosa. El dióxido de cloro, que pasa a la fase gaseosa, se puede absorber a continuación de nuevo por la solución acuosa o permanece en la fase gaseosa y se conduce junto con la corriente de aire saliente por la salida hacia fuera del conjunto de aparatos. No obstante, de acuerdo con la invención se prefiere mantener la proporción de dióxido de cloro que se conduce desde el conjunto de aparatos lo más baja posible, dado que de este modo se reduce la concentración del dióxido de cloro en la solución acuosa y se tiene que formar de nuevo mediante el suministro de clorito en el reactor.

Se prefiere un procedimiento de acuerdo con la invención en donde la corriente de aire se genera con el uso de un conjunto de aparatos, que está seleccionado del grupo compuesto por ventiladores, sopladores, equipos de aspiración, bombas y componentes móviles para la turbulencia.

Se ha demostrado que el procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo en dispositivos de lavado químicos convencionales o centrales de refrigeración de retorno cuando se modifican correspondientemente los dispositivos de lavado o de refrigeración. La modificación se efectúa a este respecto con preferencia mediante una derivación o mediante la instalación de un sistema tubo-en-tubo en el dispositivo de lavado o de refrigeración presente. Mediante esta modificación de instalaciones existentes no es necesaria una nueva adquisición de una instalación. En este sentido se pueden evitar costes.

De acuerdo con la invención se prefieren procedimientos en los que se tampona la solución acuosa. En el caso de una solución acuosa tamponada se modifica el valor de pH después de la adición de un ácido o una base de manera esencialmente menos fuerte que lo que sería el caso en una solución acuosa no tamponada. La solución acuosa se tampona a este respecto añadiéndose a la solución acuosa como sistema tamponado un ácido de fuerza débil a media con un valor pKs adecuado. A este respecto, se prefiere de acuerdo con la invención que como ácido de fuerza media se use ácido ortofosfórico.

En un procedimiento preferente se irradia la corriente de aire después de la conducción hacia fuera del dispositivo de lavado con luz UV. Mediante una radiación con luz UV se puede descomponer dióxido de cloro, que se encuentra posiblemente en la corriente de aire purificada. Esto ha resultado ser en particular ventajoso cuando la instalación se opera por la noche, dado que debido a la falta de radiación solar no es posible una descomposición del dióxido de cloro mediante luz solar. Correspondientemente, se prefiere una radiación con luz UV, presentando la luz UV una longitud de onda adecuada para descomponer dióxido de cloro.

En un procedimiento de acuerdo con la invención preferente se mide la concentración del dióxido de cloro en la solución acuosa. Con preferencia se efectúa la medición de la concentración de dióxido de cloro (a) después de la conducción de la solución acuosa empobrecida en dióxido de cloro hacia fuera del conjunto de aparatos y/o (b) antes del suministro de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro al conjunto de aparatos. Dependiendo del consumo del dióxido de cloro, que se puede determinar a partir de la concentración de dióxido de cloro, se puede controlar la producción *in situ* del dióxido de cloro.

Con preferencia se efectúa la medición de la concentración de dióxido de cloro en la solución acuosa por medio de procedimientos amperométricos, potencióstáticos o fotométricos. De manera especialmente preferente, la medición de la concentración de dióxido de cloro se efectúa por medio de medición directamente fotométrica. Un procedimiento de medición preferente se describe en el documento de patente DE 10 2014 000 651 B3. En el

procedimiento descrito ahí no se necesita una calibración.

En un diseño del procedimiento de acuerdo con la invención se filtra la solución acuosa de manera continua o discontinua. La filtración se efectúa con preferencia después de la conducción de la solución acuosa hacia fuera del conjunto de aparatos.

Mediante una filtración se pueden eliminar sólidos lavados y/o sales precipitadas, tales como por ejemplo sales de amonio, del líquido de enjuague.

En un diseño preferente del presente procedimiento se añade al líquido de enjuague adicionalmente un agente oxidante, con preferencia seleccionado de la lista que comprende ozono, peróxido de hidrógeno y perácidos, con preferencia ácido peracético.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un uso de una solución de clorito acuosa para la producción de una solución acuosa que contiene dióxido de cloro en un procedimiento continuo, usándose la solución acuosa que contiene dióxido de cloro producida como agente para la disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos en una corriente de aire.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un dispositivo (10) para la disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos en una corriente de aire (1) generada de manera continua, que comprende un conjunto de aparatos (2) para la puesta en contacto continua (i) de la corriente de aire (1) con una solución acuosa (3) y (ii) reciclaje de al menos una parte de la solución acuosa, estando dispuesto en el conjunto de aparatos (2) un reactor (15) para la generación de dióxido de cloro de tal modo que en él entra solución acuosa reciclada.

De acuerdo con la invención se prefiere un dispositivo en el que el reactor (15) sea un reactor de tubo (6).

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un dispositivo (10) para la disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos, con preferencia en un procedimiento de acuerdo con la invención, en una corriente de aire (1) generada de manera continua, que comprende un conjunto de aparatos (2) para la puesta en contacto continua (i) de la corriente de aire (1) con una solución acuosa que contiene dióxido de cloro (3) y (ii) reciclaje de al menos una parte de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro, estando dispuesto en el conjunto de aparatos (2) un reactor (15) para la generación de dióxido de cloro de tal modo que en él entra solución acuosa reciclada, es decir, solución acuosa (5) empobrecida en dióxido de cloro.

De acuerdo con la invención se prefiere un dispositivo en el que el reactor (15) sea un reactor de tubo (6).

De acuerdo con la invención se prefiere un dispositivo en el que el reactor (15) está configurado como un sistema de tubo-en-tubo y se efectúa la generación de dióxido de cloro con preferencia en el tubo situado en el interior, que está configurado como reactor de tubo (6). Este diseño del reactor está ilustrado, por ejemplo, en las Figuras 2 y 3.

En un diseño alternativo del dispositivo de acuerdo con la invención, la solución acuosa empobrecida en dióxido de cloro después de la salida (14), para la conducción de la solución acuosa (5) empobrecida en dióxido de cloro hacia fuera del conjunto de aparatos (2) para el tratamiento, se subdivide por medio de una derivación, es decir, por dos guías de tubo distintas, en una corriente principal y una corriente parcial. El reactor de tubo (6) está dispuesto con preferencia en una corriente parcial. A este respecto, un dispositivo de acuerdo con la invención está diseñado con preferencia de tal modo que la corriente volumétrica en la corriente parcial es menor que en la corriente principal.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un uso del dispositivo de acuerdo con la invención en un procedimiento de acuerdo con la invención.

En el marco de la presente invención se realizan al mismo tiempo con preferencia varios de los aspectos denominados anteriormente como preferentes; en particular son preferentes las combinaciones, resultantes de las reivindicaciones adjuntas, de tales aspectos y de las correspondientes características.

La presente invención se explica en más detalle a continuación mediante ejemplos y figuras.

Números de referencia:

(1) corriente de aire que comprende sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o microorganismos

(2) conjunto de aparatos

(3) solución acuosa que contiene dióxido de cloro

(4) corriente de aire saliente

(5) solución acuosa empobrecida en dióxido de cloro

(6) reactor de tubo

5

(7) suministro de clorito

(8) suministro de agente oxidante

10 (10) dispositivo

(11) admisión para el suministro de corriente de aire (1) que comprende sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o microorganismos al conjunto de aparatos (2)

15 (12) admisión para el suministro de una solución acuosa que contiene dióxido de cloro (3) al conjunto de aparatos (2)

(13) salida para la conducción de la corriente de aire (4) saliente hacia fuera del conjunto de aparatos (2) para el tratamiento adicional o para la liberación

20 (14) salida para la conducción de la solución acuosa (5) empobrecida en dióxido de cloro hacia fuera del conjunto de aparatos (2) para el tratamiento

(15) reactor

25 (16) sensor para la medición del valor de pH

(17) sensor para la medición de la concentración de dióxido de cloro

(18) admisión para el suministro de un ácido en el circuito de agua de lavado

30

(19) distribuidor de líquido

(20) admisión para el suministro de clorito en el reactor (15)

35 (21) admisión para el suministro de un agente oxidante en el reactor (15)

(22) salida de la solución (3) desde el reactor (15)

(23) admisión de la solución (5) en el reactor (15)

40

En la **Figura 1** se representa esquemáticamente un primer ejemplo de realización de un dispositivo (10) de acuerdo con la invención para llevar a cabo un procedimiento de acuerdo con la invención.

La **Figura 2** muestra esquemáticamente un ejemplo de realización de un reactor (15), que está configurado como un sistema de tubo-en-tubo.

45

La **Figura 3** muestra esquemáticamente un ejemplo de realización alternativo de un reactor (15), que está configurado como un sistema de tubo-en-tubo.

En la **Figura 4** se reproduce la dependencia de las unidades de olor/m³ (eje y) medidas en el ejemplo 3 en función del rendimiento de dosificación total en ml/min (solución de clorito y solución de hipoclorito de sodio) (eje x).

50

La Figura 1 muestra esquemáticamente un ejemplo de realización de un dispositivo de acuerdo con la invención (10) para llevar a cabo un procedimiento de acuerdo con la invención. El conjunto de aparatos (2) es una cámara, que es adecuada para el contacto de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro con la corriente de aire, de modo que el dióxido de cloro oxida sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o microorganismos contenidos en la corriente de aire y se forma una solución acuosa empobrecida en dióxido de cloro. El conjunto de aparatos (2) está diseñado, a este respecto, de tal modo que una relación de corriente volumétrica de la corriente de aire en m³/h con respecto a corriente másica de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro en g de ClO₂/h se puede ajustar entre 4 m³/g de ClO₂ y 1000 m³/g de ClO₂. El contacto de la corriente de aire (1) con la solución acuosa que contiene dióxido de cloro se puede efectuar, por ejemplo, en una corriente continua, a contracorriente o en corriente transversal. En la forma de realización ilustrada se trata en el caso de la cámara (2) de un espacio no llenado, de modo que la solución acuosa que contiene dióxido de cloro en caso de contacto de la corriente de aire está presente predominantemente en forma de gotas. En una forma de realización alternativa no ilustrada, la cámara del conjunto de aparatos (2) está llena de cuerpos de llenado, de modo que la solución acuosa que contiene dióxido de cloro en caso de contacto de la corriente de aire está presente predominantemente como lámina sobre los cuerpos de

55

60

65

llenado. En una segunda forma de realización alternativa no ilustrada está llenada la cámara con columnas de base. En la zona inferior del conjunto de aparatos se encuentra un sumidero, en el que se acumula la solución acuosa (5) empobrecida en dióxido de cloro después del lavado y a continuación se conduce a través de la salida (14) hacia fuera del conjunto de aparatos para el reciclaje en el reactor (15). En el reactor (15) se efectúa la producción de una solución acuosa que contiene dióxido de cloro o el reciclaje de la solución acuosa empobrecida en dióxido de cloro y uso de la solución acuosa reciclada como medio acuoso en la producción de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro. A través de una admisión (11) se suministra una corriente de aire generada que comprende sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o microorganismos (1) al conjunto de aparatos (2). La generación de la corriente de aire (1) no se ilustra en la Figura 1, pero se puede generar por medio de ventiladores, sopladores, equipos de aspiración, bombas y componentes móviles para la turbulencia. Antes del suministro de la corriente de aire (1) generada a través de la admisión (11) se puede conectar aguas arriba una etapa de procedimiento (no ilustrada en este caso) para la eliminación de polvo y/o para la eliminación de amoníaco, con preferencia en un lavador de amoníaco. En una forma de realización se conduce la corriente de aire en caso de suministro hacia el conjunto de aparatos por el sumidero. Después de la conducción de la solución acuosa (5) empobrecida en dióxido de cloro hacia fuera del conjunto de aparatos (2) se mide el valor de pH de la solución acuosa (5) por el sensor (16). Dependiendo del valor de pH medido de la solución acuosa (5) se puede proporcionar a través de la admisión (18) un ácido (en este caso, ácido sulfúrico) para la regulación del valor de pH de la solución acuosa (5) empobrecida en dióxido de cloro. En el presente documento se ajusta el valor de pH a un intervalo de 2 a 3. La solución acuosa (5) empobrecida en dióxido de cloro se conduce hacia el reactor (15), en el caso del cual se trata en el presente documento de un sistema de tubo-en-tubo. En el reactor (15) están dispuestas una admisión (20) para el suministro de clorito (en el presente documento, clorito de sodio) en el reactor (15) y una admisión (21) para el suministro de un agente oxidante (en el presente documento, hipoclorito de sodio) en el reactor (15). En el presente documento, el reactor (15) está equipado con resistencias de flujo, que alcanzan una mejora del mezclado en el reactor. Después del recorrido de la solución acuosa por el reactor se determina la concentración de dióxido de cloro de la solución acuosa con el sensor (17) y a continuación se suministra la solución acuosa como solución acuosa que contiene dióxido de cloro (3) al conjunto de aparatos (2) a través de la admisión (12) en el cabezal y se pulveriza a través de un distribuidor de líquido (19) al interior del conjunto de aparatos. En el cabezal está dispuesta una salida (13) para la conducción de la corriente de aire (4) hacia fuera del conjunto de aparatos (2) para el tratamiento adicional (por ejemplo para la radiación con luz UV) o para la liberación.

La Figura 2 muestra esquemáticamente un ejemplo de realización de un reactor (15), que está configurado como un sistema de tubo-en-tubo. Una solución acuosa (5) empobrecida en dióxido de cloro se guía a través de una admisión (23) al interior del reactor (15). En el reactor (15) están dispuestas una admisión (20) para el suministro de clorito (en el presente documento, clorito de sodio) a través del conducto (7) en el reactor de tubo (6) y una admisión (21) para el suministro de un agente oxidante (en el presente documento, hipoclorito de sodio) a través del conducto (8) en el reactor de tubo (6). Una parte de la solución acuosa (5) empobrecida en dióxido de cloro recorre al fluir a través del reactor (15) también el reactor de tubo (6), mientras que una parte de la solución acuosa (5) empobrecida en dióxido de cloro fluye de manera que pasa por el reactor de tubo (6). Después del recorrido de la solución acuosa por el reactor de tubo (6) se determina el valor de pH de la solución acuosa con el sensor (16) y a continuación se conduce la solución acuosa como solución acuosa que contiene dióxido de cloro (3) hacia el conjunto de aparatos (2) a través de la salida (22) hacia fuera del reactor (15). El sensor (16) regula la adición de un ácido previsto en (18) para ajustar el valor de pH, después de la adición de la solución de clorito sódico en (20) y después de la adición de la solución de hipoclorito sódico en (21) a un valor de pH determinado, tal como por ejemplo 3.

La Figura 3 muestra esquemáticamente un ejemplo de realización de un reactor (15), que está configurado como un sistema de tubo-en-tubo. Una solución acuosa (5) empobrecida en dióxido de cloro se guía a través de una admisión (23) al interior del reactor (15). En el reactor (15) están dispuestas una admisión (20) para el suministro de clorito (en el presente documento, clorito de sodio) en el reactor de tubo (6) y una admisión (21) para el suministro de un agente oxidante (en el presente documento, hipoclorito de sodio) en el reactor de tubo (6). El espacio interior del reactor de tubo (6) está lleno de cuerpos de turbulencia (no ilustrado). Una parte de la solución acuosa (5) empobrecida en dióxido de cloro recorre al fluir a través del reactor (15) también el reactor de tubo (6), mientras que una parte de la solución acuosa (5) empobrecida en dióxido de cloro fluye de manera que pasa por el reactor de tubo (6). Después del recorrido de la solución acuosa por el reactor de tubo (6) se conduce la solución acuosa como solución acuosa que contiene dióxido de cloro (3) hacia el conjunto de aparatos (2) a través de la salida (22) hacia fuera del reactor (15). El reactor (15) tiene un diámetro de 110 mm. El reactor de tubo (6) tiene en la admisión un diámetro de 32 mm y se estrecha hasta un diámetro de 25 mm. La longitud total del reactor asciende en el presente caso a 1000 mm y la longitud del reactor de tubo asciende a 500 mm.

Ejemplos:

Ejemplo 1:

En un dispositivo (10) de acuerdo con la Figura 1 se llevó a cabo un procedimiento oxidativo de acuerdo con la invención para la disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos en una corriente de aire (1). En el caso de la corriente de aire (1) se trata del aire de salida de una instalación de establo para gallinas. La concentración de dióxido de cloro de la solución acuosa se ajustó a 150 mg/l

y 300 mg/l g por litro de solución acuosa y el valor de pH de la solución acuosa ascendió a de 2 a 3. La relación de corriente volumétrica de la corriente de aire en m³/h con respecto a corriente másica de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro en g de ClC₂/h se situó en aproximadamente 300 m³/g de ClO₂. Después de la conducción de la solución acuosa (5) empobrecida en dióxido de cloro hacia fuera del conjunto de aparatos (2) se efectuó un reciclaje de la solución acuosa (5) empobrecida en dióxido de cloro y el uso de la solución acuosa reciclada como medio acuoso en la producción de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro (3).

Del aire de salida de una instalación de establo se extrajeron muestras antes y después de llevar a cabo el procedimiento oxidativo y el valor de TVOC ("*total volatile organic compounds*" o "suma de los compuestos orgánicos volátiles") se determinó de acuerdo con "VDI-Richtlinie Nr. 4300 (Blatt 6), Dez 2000: Messen von Innenraumluftverunreinigungen Messstrategie für flüchtige organische Verbindungen" en relación con la norma "DIN EN ISO 16017-1 vom Oktober 2003 (Probenahme y Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe; Sorbens TENAXTA, Kapillarsäule DB 624, Detektion: MS (IonTrap)".

El valor de TVOC del aire de salida antes de llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención ascendió a 1,846 mg/m³ y el aire de salida contenía, además de otros compuestos, hexanal, dimetildisulfuro, dimetiltrisulfuro, ácido acético, ácido propiónico, ácido isobutírico, ácido butírico, ácido pivalico, ácido isovalérico, ácido 2-metilbutírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido octanoico y ácido 4-metilvalérico.

El valor de TVOC del aire de salida después de llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención ascendió a menos de 1 mg/m³ y la concentración de hexanal, dimetildisulfuro, dimetiltrisulfuro, ácido acético, ácido propiónico, ácido isobutírico, ácido butírico, ácido pivalico, ácido isovalérico, ácido 2-metilbutírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido octanoico y ácido 4-metilvalérico ha descendido.

Ejemplo 2:

En un dispositivo (10) de acuerdo con la Figura 1 con un reactor de acuerdo con la Figura 2 se llevó a cabo un procedimiento oxidativo de acuerdo con la invención para la disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos en una corriente de aire (1). En el caso de la corriente de aire (1) se trata del aire de salida de una instalación de establo para gallinas. La concentración de dióxido de cloro de la solución acuosa se ajustó a 40 mg/l y 80 mg/l g por litro de solución acuosa y el valor de pH de la solución acuosa ascendió a de 2 a 3. La relación de corriente volumétrica de la corriente de aire en m³/h con respecto a corriente másica de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro en g de ClO₂/h se situó en aproximadamente 300 m³/g de ClO₂.

Después de la conducción de la solución acuosa (5) empobrecida en dióxido de cloro hacia fuera del conjunto de aparatos (2) se efectuó un reciclaje de la solución acuosa (5) empobrecida en dióxido de cloro y el uso de la solución acuosa reciclada como medio acuoso en la producción de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro (3).

Del aire de salida de una instalación de establo se extrajeron muestras antes y después de llevar a cabo el procedimiento oxidativo y el valor de TVOC ("*total volatile organic compounds*" o "suma de los compuestos orgánicos volátiles") se determinó de acuerdo con "VDI-Richtlinie Nr. 4300 (Blatt 6), Dez 2000: Messen von Innenraumluftverunreinigungen Messstrategie für flüchtige organische Verbindungen" en relación con la norma "DIN EN ISO 16017-1 vom Oktober 2003 (Probenahme y Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe; Sorbens TENAXTA, Kapillarsäule DB 624, Detektion: MS (IonTrap)".

El valor de TVOC del aire de salida antes de llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención ascendió a 1,094 mg/m³ y el aire de salida contenía, además de otros compuestos, hexanal, dimetildisulfuro, dimetiltrisulfuro, ácido acético, ácido propiónico, ácido isobutírico, ácido butírico, ácido pivalico, ácido isovalérico, ácido 2-metilbutírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido octanoico y ácido 4-metilvalérico.

El valor de TVOC del aire de salida después de llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención ascendió a menos de 1 mg/m³ y la concentración de hexanal, dimetildisulfuro, dimetiltrisulfuro, ácido acético, ácido propiónico, ácido isobutírico, ácido butírico, ácido pivalico, ácido isovalérico, ácido 2-metilbutírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido octanoico y ácido 4-metilvalérico ha descendido.

Ejemplo 3:

En un dispositivo (10) de acuerdo con la Figura 1 se llevó a cabo un procedimiento oxidativo de acuerdo con la invención para la disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos en una corriente de aire (1). En el caso de la corriente de aire (1) se trató del aire de salida de una instalación de establo para gallinas, que ya había pasado para la eliminación de la proporción de amoníaco y polvo

un lavador ácido montado previamente y que recorre el conjunto de aparatos (2) con 40.000 m³/h. La concentración de dióxido de cloro de la solución acuosa (3), cuyo volumen total en el dispositivo (10) ascendió a 2000 litros y que entra en la admisión (12) en el distribuidor de líquido (19), se aumentó durante el ensayo de 30,1 mg de ClO₂/l hasta 93,8 mg de ClO₂/l. El valor de pH de la solución acuosa ascendió de 2 a 3. La relación de corriente volumétrica de la corriente de aire en m³/h con respecto a corriente másica de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro en g de ClO₂/h se situó entre 670 m³/g de ClO₂ y 210 m³/g de ClO₂. Después de la conducción por la salida (14) de la solución acuosa (5) empobrecida en dióxido de cloro hacia fuera del conjunto de aparatos (2) se efectuó un reciclaje de la solución acuosa (5) empobrecida en dióxido de cloro y el uso de la solución acuosa reciclada como medio acuoso en la producción de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro (3). Después del paso de la corriente de aire (1) por el distribuidor de líquido (19) en el procedimiento de corriente transversal, la corriente de aire (4) saliente por la salida (13) para la conducción hacia fuera de la corriente de aire (4) saliente abandona el conjunto de aparatos (2) para la liberación en el aire ambiental. Las unidades de olor/m³ se determinaron de manera olfativa en la corriente de aire saliente durante el ensayo. La corriente volumétrica del volumen total de 2000 litros en el dispositivo (10) asciende a 2000 L/h.

Para el reciclaje entró la solución acuosa (5) empobrecida en dióxido de cloro a través de todo el corte transversal del tubo de flujo representado en la Figura 3 en el tubo. Una corriente parcial de la solución (5) entró, a este respecto, a través de la admisión con un corte transversal de entrada de 32 mm en el reactor de tubo (6).

A través de la admisión (20) para el suministro de clorito en el reactor (15) se introduce una solución de clorito de sodio preconfeccionada en el reactor por medio de una bomba (no ilustrada).

A través de la admisión (21) para el suministro de un agente oxidante en el reactor (15) se introduce una solución de hipoclorito de sodio en el reactor por medio de una bomba (no ilustrada). La solución (5) se ajustó antes en (18) de acuerdo con la Figura 1 con ácido sulfúrico a un valor de pH de aproximadamente 2. Un sensor para la medición del valor de pH (16) controla en este sentido la adición del ácido sulfúrico (18). Se produce en el reactor de tubo (6), que está lleno de anillos de Raschig para soportar la turbulencia, un mezclado intensivo de los reactantes y una conversión de acuerdo con $2 \text{ ClO}_2^- + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ ClO}_2 + 2 \text{ Cl}^-$. Los productos abandonan a través de un corte transversal de 25 mm el reactor de tubo y se combinan con la corriente principal. Después de un tramo de mezclado de 500 mm adicional, abandona en (22) la solución (3) el reactor (15) para volver a entrar en 12 en el distribuidor de líquido (19).

Solución de clorito (20) [ml/min]	Solución de hipoclorito de sodio (21) [ml/min.]	ClO ₂ [g/h]	Unidades de olor/m ³
0	0	0	2600
4	4	60,2	300
5	5	75,3	3
6	6	90,4	180
8,3	8,3	125	510
12,5	12,5	187,5	910

Tabla 1 Concentración de dióxido de cloro frente a unidades de olor

La Figura 1, que se ha elaborado a partir de los valores de la tabla 1, muestra claramente que el valor inicial olfatorio del gas bruto del aire de escape de establo era de 2600 unidades de olor/m³. Mediante un aumento sucesivo de la corriente másica de dióxido de cloro hasta 75,3 g de ClO₂/h, el valor de gas bruto olfatorio en el gas limpio desciende a 3 unidades de olor/m³. Un aumento adicional de la corriente másica de dióxido de cloro aumenta la percepción de olor olfatoria en el gas limpio de nuevo. No obstante, en el gas limpio ya no se detecta olor de gas bruto, sino el olor a dióxido de cloro, que no se ha consumido mediante la reacción con las sustancias aromáticas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento oxidativo para la disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos en una corriente de aire, con las siguientes etapas realizadas de manera continua:
 - generación de una corriente de aire que comprende sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o microorganismos,
 - producción de una solución acuosa que contiene dióxido de cloro,
 - puesta en contacto de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro con la corriente de aire, de modo que el dióxido de cloro oxida sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o microorganismos contenidos en la corriente de aire y se forma una solución acuosa empobrecida en dióxido de cloro,
 - situándose la relación de corriente volumétrica de la corriente de aire en m^3/h con respecto a corriente másica de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro en g de ClO_2/h entre $4 \text{ m}^3/\text{g}$ de ClO_2 y $1000 \text{ m}^3/\text{g}$ de ClO_2 ,
 - y
 - al menos reciclaje parcial de la solución acuosa empobrecida en dióxido de cloro y uso de la solución acuosa reciclada como medio acuoso en la producción de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, siendo la corriente de aire una corriente de aire, con preferencia una corriente de aire de salida, de
 - una instalación de establo, preferentemente una instalación de establo para gallinas, cerdos o vacas,
 - una instalación de colada,
 - un centro de eliminación de animales muertos,
 - una fábrica de harina de pescado,
 - una planta de alimentos para animales,
 - una empresa de procesamiento de alimentos,
 - un desolladero,
 - un depósito de residuos,
 - una instalación de depuración,
 - una instalación de extracción de aminoácidos,
 - una torre de refrigeración,
 - o
 - una instalación de sacrificio para animales de explotación.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, estando seleccionadas las sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas en la corriente de aire generada del grupo que comprende sustancias nocivas orgánicas y sustancias nocivas que contienen azufre.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, situándose la relación de corriente volumétrica de la corriente de aire en m^3/h con respecto a corriente másica de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro en g de ClO_2/h entre $4 \text{ m}^3/\text{g}$ de ClO_2 y $1000 \text{ m}^3/\text{g}$ de ClO_2 , con preferencia entre $50 \text{ m}^3/\text{g}$ de ClO_2 y $800 \text{ m}^3/\text{g}$ de ClO_2 , de manera especialmente preferente entre $100 \text{ m}^3/\text{g}$ de ClO_2 y $600 \text{ m}^3/\text{g}$ de ClO_2 .
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la concentración del dióxido de cloro en la solución acuosa que contiene dióxido de cloro producida entre 2 mg/l y 8000 mg/l , con preferencia entre 20 mg/l y 1000 mg/l .
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, produciéndose la solución acuosa que contiene

dióxido de cloro mediante oxidación de clorito en medio acuoso a un valor de pH en el intervalo de 1 a 8,5, preferentemente en el intervalo por debajo de 6,95, de manera especialmente preferente en el intervalo de 2 a 3, con preferencia en un reactor de tubo.

5 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, mezclándose la solución acuosa reciclada para el ajuste del valor de pH con una solución acuosa ácida, de modo que resulta una solución acuosa ajustada en pH, empobrecida en dióxido de cloro, que se mezcla con clorito y un agente oxidante para el clorito de tal modo que se forma dióxido de cloro fresco en solución acuosa y resulta una solución acuosa enriquecida en dióxido de cloro, en la que la relación corriente volumétrica de la corriente de aire en m³/h con respecto a corriente másica de la solución
10 acuosa que contiene dióxido de cloro en g de ClO₂/h se sitúa entre 4 m³/g de ClO₂ y 1000 m³/g de ClO₂, preferentemente entre 50 m³/g y 800 m³/g, de manera especialmente preferente entre 100 m³/g de ClO₂ y 600 m³/g de ClO₂ y usándose la solución acuosa enriquecida en dióxido de cloro para el tratamiento de la corriente de aire.

15 8. Dispositivo (10) para la disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos en una corriente de aire (1) generada de manera continua, que comprende un conjunto de aparatos (2) para la puesta en contacto continua (i) de la corriente de aire con una solución acuosa que contiene dióxido de cloro (3) y (ii) reciclaje de al menos una parte de la solución acuosa que contiene dióxido de cloro,

20 caracterizado por que

en el conjunto de aparatos (2) está dispuesto un reactor (15) para la generación de dióxido de cloro de tal modo que en él entra solución acuosa reciclada.

25 9. Uso del dispositivo según la reivindicación 8 en un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7.

10. Uso de una solución de clorito acuosa para la producción de una solución acuosa que contiene dióxido de cloro en un procedimiento continuo, usándose la solución acuosa que contiene dióxido de cloro producida como agente para la disminución o eliminación de sustancias orgánicas y/o sustancias inorgánicas y/o de microorganismos en una corriente de aire, usándose para llevar a cabo el procedimiento un dispositivo de acuerdo con la reivindicación 8.

30

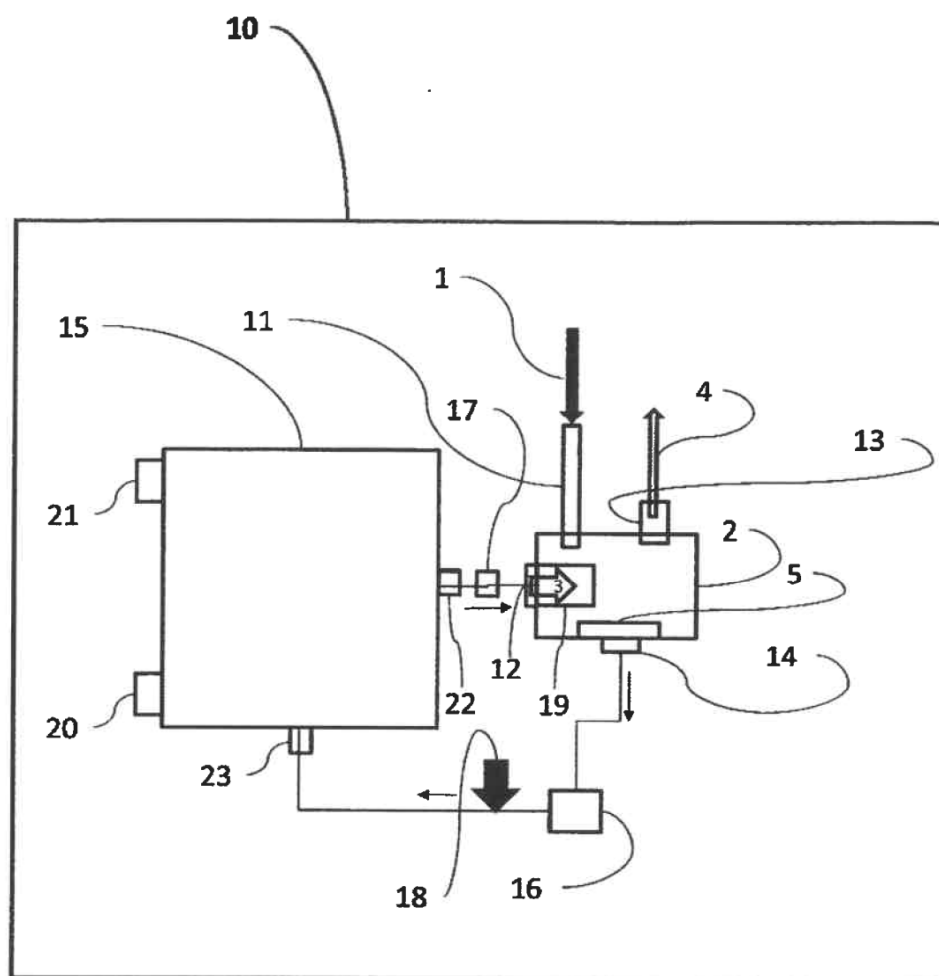


Fig. 1

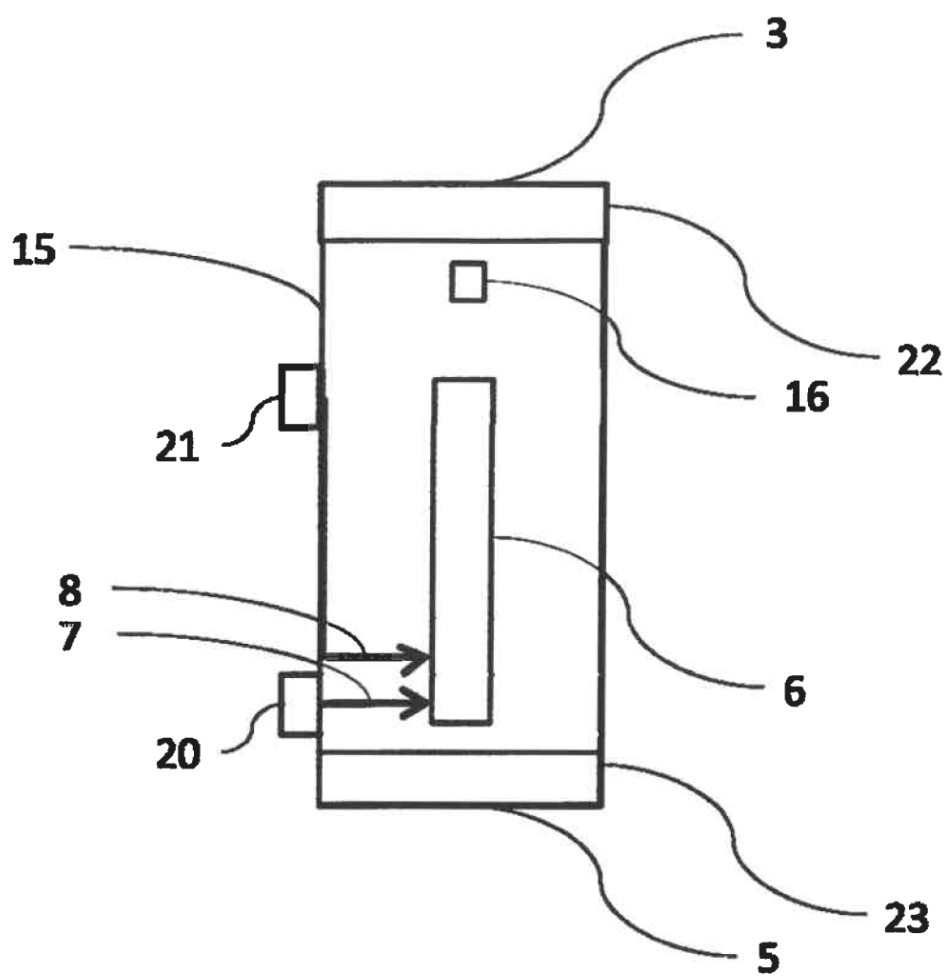
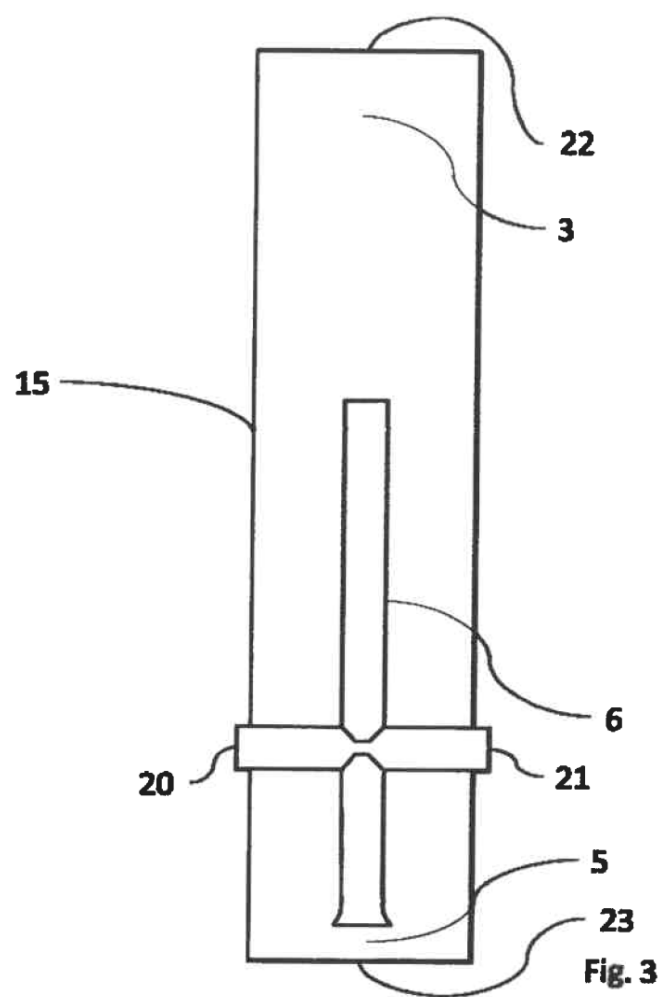


Fig. 2



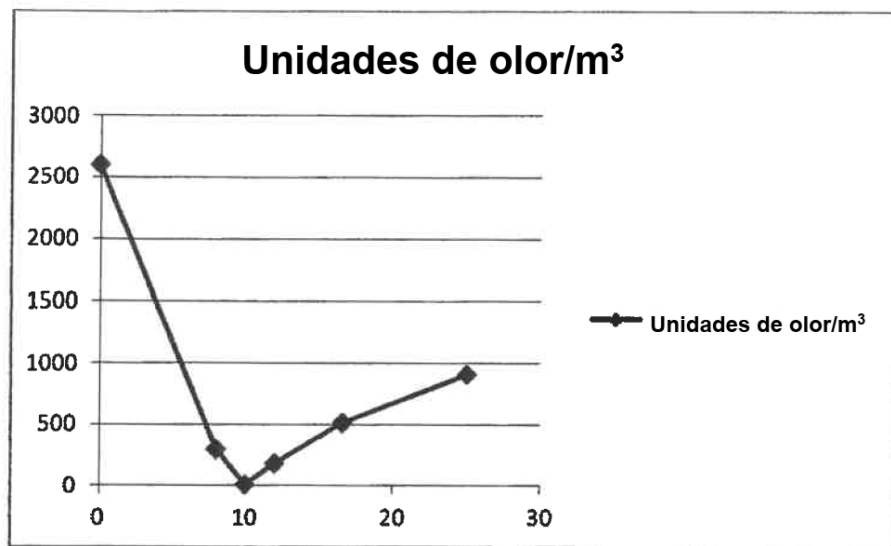


Fig. 4