



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 622**

51 Int. Cl.:
C02F 1/32 (2006.01)
C02F 1/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02797969 .9**
86 Fecha de presentación : **09.09.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1320513**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **25.06.2003**

54 Título: **Combinación de ozono/UV para la degradación de sustancias endocrinas.**

30 Prioridad: **10.09.2001 DE 101 44 510**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

73 Titular/es: **WEDECO AG. Water Technology**
Ungelsheimer Weg 6
40472 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Ried, Achim**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Combinación de ozono/UV para la degradación de sustancias endocrinas.

La presente invención concierne a un procedimiento para el tratamiento de agua, especialmente de agua residual o agua potable.

Las aguas residuales municipales e industriales son tratadas usualmente en instalaciones de depuración biológica antes de que sean introducidas en un cauce de vertido. La instalación de depuración biológica puede estar constituida por varias etapas, incluyendo casi siempre la etapa principal una llamada etapa de fango activado. La separación del fango de clarificación se efectúa en una etapa de clarificación posterior. Además, puede estar previsto que el agua residual sea sometida a una filtración con arena/gravilla. Las aguas residuales tratadas de esta manera alcanzan en general los valores límite requeridos respecto de la concentración de las materias residuales y microorganismos contenidos en ellas.

Sin embargo, existen casos en los que no es suficiente el tratamiento expuesto del agua residual, concretamente cuando, por ejemplo, se imponen elevadas exigencias respecto de la carga de gérmenes, la carga con materias orgánicas difícilmente degradables, el olor y el color. Así, es necesaria una depuración más amplia, por ejemplo, cuando el agua residual tratada deba ser introducida en aguas aptas para el baño o deba ser utilizada para fines de riego en la agricultura.

Mientras tanto, solamente para la reducción de los microorganismos patógenos contenidos en el agua residual (bacterias, virus, organismos unicelulares) es usual prever una desinfección del agua residual con radiación UV. Sin embargo, esta desinfección no es adecuada para eliminar materias orgánicas difícilmente degradables, materias olorosas y colorantes. Además, en caso de un enturbiamiento del agua residual, se reduce la capacidad de desinfección de los dispositivos de irradiación con UV, puesto que una parte de la radiación es ya absorbida en la propia agua.

Asimismo, se conocen procedimientos de desinfección con adición de ozono que reducen también por oxidación las materias difícilmente degradables mencionadas, así como las materias olorosas y los colorantes. Sin embargo, para la reducción pretendida tanto de las materias difícilmente degradables como de los microorganismos es necesaria una concentración de ozono relativamente alta de, por ejemplo, 20 mg de ozono por litro. Esta adición de ozono está ligada a altos costes de inversión y de explotación.

Una tercera posibilidad para el tratamiento eficaz del agua residual es la filtración con membrana que, en las condiciones anteriormente expuestas, implica a su vez un múltiplo del tratamiento con ozono en costes de inversión y de explotación.

Son imaginables también situaciones semejantes en otras aguas, por ejemplo en agua potable. Cuando, aparte de una concentración de microorganismos necesitada de tratamiento, están contenidas también en el agua potable materias difícilmente degradables, como, por ejemplo, hidrocarburos clorados o hidrocarburos aromáticos, no es adecuada una desinfección barata y efectiva con UV para la degradación de estas materias. En tales situaciones se instalaría, en lugar de la desinfección con UV, una adición de ozono que ocasionaría los mayores costes mencionados.

Procedimientos diferentes para el tratamiento de aguas residuales con ozono y UV son conocidos también por los documentos siguientes:

El documento EP 0696258 B1 muestra una unidad de depuración de agua en la que se utiliza luz ultravioleta para fines de desinfección. La fuente de luz está aquí configurada de modo que puede entrar también en el agua una radiación de muy corta longitud de onda y se forma allí ozono en las proximidades inmediatas de la fuente de UV. Las concentraciones de ozono a esperar son pequeñas y se mueven en el rango de mg/m³. El consumo de energía para la producción de ozono por medio de radiación UV es ya en aire con alrededor de 40 kWh/kg de ozono más alto que en el caso de la generación de ozono con descarga eléctrica, que requiere aproximadamente 7 kWh/kg de ozono. La generación directa de ozono en agua por medio de UV tiene un rendimiento aún más pequeño que en aire. Por este motivo, el dispositivo consume mucha energía y no es adecuado para su utilización en instalaciones de clarificación municipales o en instalaciones de suministro de agua potable.

Un dispositivo semejante es conocido por el documento WO 97/36825. También aquí se genera ozono en el rango de concentración de algunos mg/m³ a través de un proceso fotoquímico por medio de radiación ultravioleta. Por lo que concierne a la producción de ozono, esta instalación no puede explotarse tampoco rentablemente a escala de instalaciones municipales.

Se conoce por la publicación alemana DE 2618338 un dispositivo para la oxidación de constituyentes orgánicos en medios acuosos. En esta instalación el objeto del procedimiento es la oxidación completa de las materias orgánicas. Se utiliza para ello una concentración muy alta de ozono que está, por ejemplo, en el rango de 880 g/m³. El tratamiento de los medios acuosos por medio de ozono se realiza en varios baños conectados uno tras otro, a través de los cuales se conduce el ozono en contracorriente. En el último baño está prevista en un ejemplo de realización una irradiación adicional con UV que refuerza el efecto de oxidación. La acción de la luz UV no se aprovecha de forma óptima en esta configuración, ya que, en presencia de burbujitas de gas y a consecuencia de la introducción de ozono, la radiación UV es absorbida más fuertemente que en un medio exento de gas. Además, el ozono en la alta concentración indicada puede ser ya degradado por luz UV sobre una base molecular, de modo que en las etapas posteriores se presenta en menor concentración que la que tendría sin irradiación con UV. La degradación de ozono por irradiación con luz UV en la fase acuosa puede ser utilizada intencionadamente para activar el ozono (transformación en radicales). Estos radicales deberán producir entonces una degradación más rápida y más amplia. Sin embargo, en el agua residual real se tiene que debido a reacciones secundarias no se superpone el efecto (degradación mejorada por reacciones con radicales). Por este motivo, este sistema es también desventajoso respecto de la acción óptima del ozono y de la luz UV. No es adecuado para la explotación económica a escala industrial.

Se conocen por el documento DE 19509066 A1 un dispositivo y un procedimiento de tratamiento de agua con ozono. En el procedimiento no se indica ninguna concentración de ozono en el agua. En la salida de la etapa de tratamiento con ozono están previstos radiadores de UV que deberán degradar un eventual

contenido residual de ozono en el agua. Detrás de la irradiación con UV, considerado en la dirección de flujo, tiene lugar una desgasificación del agua tratada. Tampoco aquí puede desplegar su plena acción la irradiación con UV, ya que el agua contiene aún burbujitas de gas en el momento de la irradiación.

Se conoce por el documento DE 3884802 T2 un procedimiento para la oxidación de materias orgánicas en el agua, el cual trabaja con concentraciones de algunos centenares de g/m^3 de ozono, adición simultánea de H_2O_2 e irradiación simultánea con rayos UV. En este procedimiento la radiación UV no puede alcanzar tampoco la acción óptima, ya que el agua es irradiada durante el tratamiento con ozono. Como se ha mencionado más arriba, esto conduce a una degradación prematura del ozono a consecuencia de la acción de la radiación y, por otro lado, a una reducción de la transmisión de UV a consecuencia del gas contenido en el agua en forma de burbujas. Se inician aquí al mismo tiempo los diferentes procesos fisicoquímicos (reacciones con ozono, reacción activada de ozono con H_2O_2 /reacción activada de ozono con UV), no aprovechándose de forma óptima o incluso reduciéndose la eficiencia correspondiente del proceso individual debido a reacciones secundarias y transversales.

Por último, se conoce por el documento WO 94/11307 un procedimiento en el que se rocía el agua residual de un vertedero en una cámara de tratamiento bajo acción de ozono y UV. Este procedimiento es muy complicado, ya que el agua residual tiene que ser bombeada y rociada bajo presión. La eficacia respecto de la eficiencia de la energía consumida es relativamente pequeña, ya que al coste del bombeo y rociado del agua residual a tratar se agrega también el aprovechamiento no óptimo de la radiación UV. Debido al elevado consumo específico de energía, este procedimiento es económicamente adecuado tan sólo para aguas residuales fuertemente contaminadas.

Por este motivo, el cometido de la presente invención consiste en indicar un procedimiento de tratamiento de aguas residuales que estén cargadas tanto con materias difícilmente degradables como con microorganismos patógenos, en el que sea posible una capacidad de depuración buena y fiable con un menor coste de inversión y de explotación.

Este problema se resuelve por medio de un procedimiento con las características de la reivindicación 1.

En el procedimiento según la invención se ha previsto alimentar ozono al agua a tratar y también realizar una irradiación con UV. Según la invención, la concentración de ozono a alimentar se encuentra en un intervalo de $0,1 \text{ g/m}^3$ a 15 g/m^3 y la dosis de la radiación UV aplicada está en un intervalo de 50 J/m^2 a 200 J/m^2 , estando la longitud de onda de la radiación UV en un intervalo de 200 nm a 300 nm . Para dejar que ambas reacciones se desarrollen independientemente una de otra y mejorar así la eficiencia de la energía utilizada para la producción de ozono y de UV, se ha previsto que entre los dos pasos se efectúe una desgasificación del agua a tratar.

Con este procedimiento se puede realizar también un tratamiento de aguas residuales más fuertemente cargadas, en el que se degraden en gran medida las materias difícilmente degradables y se efectúe una reducción del número de gérmenes patógenos en el agua.

En comparación con los procedimientos no apli-

cados en combinación hasta ahora, se obtiene frente a la sola irradiación con UV la ventaja de que se reducen también las materias difícilmente degradables, las materias olorosas y los colorantes. Esto no es posible con la irradiación pura de UV.

Frente a la sola adición de ozono para degradar las materias persistentes citadas y para realizar una desinfección, resulta que se puede conseguir ya una reducción de las materias persistentes, materias olorosas y materias colorantes con concentraciones de ozono que no serían suficientes para una desinfección de aguas corrientes o aguas residuales altamente cargadas con gérmenes. La irradiación pospuesta con UV compensa la menor acción de desinfección de la concentración de ozono reducida.

Preferiblemente, la adición de ozono se efectúa con una concentración de 5 a 10 g/m^3 . La longitud de onda empleada para la irradiación con UV asciende preferiblemente a 254 nm y se genera con radiadores de descarga en mercurio y en gas a baja presión.

La dosis de irradiación con UV es preferiblemente de 100 a 1000 J/m^2 , especialmente 250 a 400 J/m^2 .

El procedimiento hasta aquí descrito se aplica ventajosamente en particular a la reducción de materias endocrinas en agua potable o en agua residual.

Según la invención, entre la adición de ozono y la irradiación con UV está prevista una etapa de filtrado en calidad de filtración con arena/gravilla.

El procedimiento es especialmente ventajoso en aguas que, en el dominio relevante de longitudes de onda de UV en torno a 254 nm , presentan antes del paso de adición de ozono del procedimiento una reducida transmisión de UV de menos de 50% . La transmisión a 254 nm en agua destilada se define entonces como del 100% .

Asimismo, la presente invención concierne a un dispositivo para la puesta en práctica del procedimiento según la reivindicación 7.

Con este dispositivo se puede poner ventajosamente en práctica el procedimiento según la invención. Dado que el dispositivo generador de ozono, o, dicho más exactamente, la adición dosificada de ozono a la corriente de agua residual, se encuentra aguas arriba del dispositivo de desinfección por UV, el ozono puede mejorar de momento la transmisión de UV del agua residual a tratar debido a la degradación oxidativa de las materias colorantes o de las materias de enturbiamiento y el dispositivo de desinfección por UV puede trabajar así más eficazmente debido a la transparencia mejorada del agua residual. El dispositivo de gasificación puede estar construido entonces en forma pasiva, por ejemplo como un estanque o un depósito sin alimentación de ozono, siendo absorbido o expulsado el gas sobrante dentro del período de tiempo de permanencia. Puede estar prevista también una desgasificación activa por medio de agitadores, depresión o similares.

Frente a dispositivos que no presentan la adición dosificada de ozono y la desinfección por UV en esta combinación, el dispositivo puede hacerse funcionar con menores costes de instalación y menores costes de explotación.

El ventajoso efecto de la combinación de la alimentación de ozono y la desinfección por UV se refuerza aún más haciendo que entre estas dos etapas esté prevista una filtración en forma de filtración con arena o filtración con arena/gravilla. En efecto, debido a la degradación oxidativa de las materias difícilmente

degradables éstas se convierten en parte en productos de degradación que pueden ser retenidos efectivamente por una filtración. Esta medida mejora tanto la calidad del agua residual con respecto a la concentración de productos de degradación como la transparencia del agua en el dominio de UV, cuya transparencia es ventajosa para la desinfección subsiguiente por UV, de tal manera que, debido al pretratamiento con ozono, la instalación de UV puede hacerse funcionar al mismo tiempo más eficientemente a consecuencia de la mejor transmisión.

Según la invención, está previsto también el uso de un dispositivo descrito hasta ahora para reducir el contenido de materias endocrinas en agua potable o agua residual. Las materias endocrinas se seleccionan del grupo que comprende lo siguiente:

- Clorofenoles
- Ftalatos
- Pesticidas
- Fenoles
- Aromáticos clorados
- Compuestos de organoestaño
- Dioxinas
- Furanos
- Hormonas naturales o idénticas a las naturales
- Medicamentos
- Cosméticos

Se describe seguidamente un ejemplo de realización de la presente invención haciendo referencia al dibujo.

Muestran:

La figura 1, un dispositivo para la puesta en práctica del procedimiento según la invención en el dominio de las aguas residuales, en una representación esquemática; y

La figura 2, un dispositivo según la figura 1 con tratamiento por ozono en dos etapas, en un diagrama de bloques.

La figura 1 muestra en un diagrama de bloques la estructura de un dispositivo de tratamiento de agua según la invención o de un dispositivo para la puesta en práctica del procedimientos según la invención, tal como el que está pospuesto a una instalación de clarificación convencional. La instalación toma agua de un desagüe de clarificación biológica de una etapa de fango activado de una instalación de clarificación. Este desagüe se somete a una clarificación posterior 1. El agua residual posteriormente clarificada, que contiene una concentración inadmisiblemente alta tanto de materias persistentes como de gérmenes patógenos, sale de la zona de clarificación posterior y no puede ser conducida en este estado a aguas aptas para el baño ni puede ser utilizada para el riego de superficies agrícolas. Por este motivo, aguas abajo de la zona de clarificación posterior 1 está prevista una alimentación 2 desde un generador de ozono 3. La alimentación se efectúa aquí con una concentración de aproximadamente 5 g de ozono por m³ de agua. Esta concentración es adecuada para reducir las materias persistentes, las materias olorosas y las materias colorantes y mejorar la transmisión del agua residual en

el dominio de UV. Sin embargo, no es adecuada para reducir el número de gérmenes patógenos hasta el nivel deseado.

A continuación de la alimentación de ozono 2 está pospuesta en la corriente del agua residual una filtración 4 con arena/gravilla en la que se retiran nuevamente partículas de la corriente de agua residual, concretamente aquí también productos de degradación de materias persistentes que están sometidas a una degradación oxidativa por efecto de la alimentación de ozono. Detrás de la filtración con arena/gravilla está previsto entonces un dispositivo 5 de desinfección por UV que con una pluralidad de radiadores de UV de baja presión en el dominio de longitud de onda de 254 nm entrega una dosis de aproximadamente 250 a 400 J/m².

Después de la etapa de desinfección por UV, el agua residual puede ser entregada sin inconvenientes a un desagüe de la instalación de clarificación y, por tanto, al medio ambiente. Las materias persistentes contenidas previamente en el agua residual y los microorganismos han sido reducidos de manera eficaz por la alimentación de ozono y la irradiación con UV.

Además, en este ejemplo de realización está previsto un segundo punto de alimentación 6 para ozono después de la filtración 4 con arena/gravilla, el cual permite un eventual tratamiento posterior de materias o microorganismos que puedan atravesar la zona de filtración 4.

Como opción adicional está prevista en este ejemplo de realización posibilitar una adición dosificada de H₂O₂ en puntos de alimentación 7 antes de la zona de filtración 4 y puntos de alimentación 8 después de dicha zona de filtración 4. La alimentación de H₂O₂ puede realizarse para mejorar la acción del ozono cuando se presenten materias muy difícilmente degradables. Esto se aplica, por ejemplo, a compuestos de hidrocarburos saturados.

La figura 2 ilustra la acción de la desgasificación después de la adición de ozono al paso de irradiación con UV.

En particular, la figura 2 muestra la zona de clarificación posterior 1, en la que está dispuesta una bomba 10 para el agua que se ha de tratar. La bomba 10 transporta el agua a una primera cámara de tratamiento 11 en la que se introduce ozono desde abajo a través de la alimentación 2. El ozono asciende en forma de burbujas de gas, mientras que el agua a tratar es entregada en contracorriente hacia abajo a una tubería de unión 12. El agua pretratada pasa de la tubería de unión 12 a una segunda cámara de tratamiento 13, en donde se añade nuevamente ozono a través de la alimentación 6. El gas con contenido de ozono que sale por el lado superior de las cámaras 11 y 13 es entregado, según la concentración residual, directamente por las válvulas 14 o bien a través de un dispositivo para la degradación de ozono residual 15. El agua residual tratada ahora en dos etapas con ozono llega por una tubería 16 a un dispositivo de desgasificación 17 que está construido en este ejemplo de realización como un tanque de almacenamiento. Se separan aquí burbujitas de gas remanentes. El agua desgasificada es conducida entonces por una bomba 18 y la tubería 19 a la unidad 5 de irradiación con UV. Puede actuar aquí de manera óptima la radiación UV con una longitud de onda de aproximadamente 254 nm, ya que, después del tratamiento con ozono en dos etapas en las cámaras 11 y

13, se ha degradado sensiblemente el enturbiamiento eventualmente existente en el agua residual y, además, no están presentes en el agua burbujitas de gas residual que dificultarían la transmisión de UV. Por otro lado, la unidad 5 de irradiación con UV espacialmente separada de las cámaras de tratamiento 11 y 13 no está en condiciones de destruir el ozono alimentado a las cámaras de tratamiento 11 y 13, de modo que el ozono puede entrar plenamente en acción en estas cámaras. Esto es importante especialmente a los valores de concentración deseados de 1-20 g/m³ de agua. Se utiliza el ozono en forma optimizada sin reacciones de activación simultáneas, que no pueden ser utilizadas deliberadamente sobre todo en el agua residual. En general, el ozono aportado reacciona de la manera deseada (destrucción de los componentes orgánicos) y el agua residual así pretratada es sometida a un tratamiento final en la instalación de UV de una manera sustancialmente exenta de burbujas de gas y sin ozono residual. Cuando el ozono aportado no reacciona completamente, el ozono disuelto restante (sin burbujas de gas) puede ser activado ulteriormente en la instalación de UV.

El procedimiento y dispositivo según la presente invención han sido optimizados en cuanto al aprovechamiento eficiente de la energía utilizada para la producción de ozono y la radiación UV, ya que el ozono puede desarrollar su acción sin los efectos desventajosos de la radiación UV para el ozono. Por este motivo, son suficientes concentraciones de ozono relativamente pequeñas. Por otro lado, la radiación UV puede aprovecharse especialmente bien en ausencia de enturbiamiento y burbujitas de gas, ya que se mejora considerablemente la transmisión en el lugar del

tratamiento con UV.

Resultan en conjunto un procedimiento y un dispositivo para el tratamiento de agua contaminada que están optimizados en cuanto al aprovechamiento de la energía utilizada y que, por tal motivo, son especialmente adecuados para instalaciones de tratamiento a escala industrial, por ejemplo en el dominio del agua residual comunal.

El ventajoso efecto de la combinación de alimentación de ozono e irradiación con UV con las concentraciones o intensidades indicadas se basa en el hecho de que los procedimientos combinados se complementan en cuanto a su acción. El ozono produce en una concentración netamente más pequeña que la de 20 g/m³ generalmente empleada una amplia degradación de las materias persistentes, las materias olorosas y las materias colorantes. Además, el ozono produce ya en la pequeña concentración indicada una mejora de la transparencia para UV. La irradiación con UV no es sólo adecuada para degradar materias persistentes. En efecto, un agua ya tratada con ozono, que puede contener aún microorganismos a consecuencia de la baja concentración de ozono aplicada, es desinfectada en forma fiable. En este caso, la potencia de la radiación UV puede ser frecuentemente reducida frente al agua no tratada con ozono, ya que se mejora la transmisión. Por tanto, resulta un efecto sinérgico que permite construir la instalación en conjunto con dimensiones más pequeñas que las que serían posibles en el caso de un tratamiento puro con ozono o con UV. Aparte de las ventajas técnicas, este efecto hace que esta instalación sea también interesante desde el punto de vista económico.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de agua en presencia simultánea de

- por un lado, gérmenes patógenos y

- por otro lado, al menos una materia difícilmente degradable del grupo que comprende lo siguiente: materias persistentes, materias endocrinas, materias olorosas, materias colorantes,

especialmente de agua residual o agua potable, con alimentación de ozono e irradiación con UV, con los pasos siguientes del procedimiento:

a) adición de ozono en una concentración de 0,1 g/m³ a 15 g/m³;

b) desgasificación del agua;

c) irradiación del agua desgasificada con radiación UV en una longitud de onda en el intervalo de 200 nm a 300 nm y una dosis de 50 J/m² a 2000 J/m²,

caracterizado porque

entre la alimentación y el dispositivo de desinfección por UV está prevista una filtración con arena o una filtración con arena/gravilla.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la adición de ozono se efectúa con una concentración de 2,5 g/m³ a 10 g/m³, especialmente alrededor de 5 g/m³.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la irradiación con UV se efectúa con radiación de fuentes de radiación de baja presión con una longitud de onda de 254 nm.

4. Procedimiento según una de las reivindicacio-

nes anteriores, **caracterizado** porque la irradiación con UV se efectúa con una dosis de 100 J/m² a 1000 J/m².

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la irradiación con UV se efectúa con una dosis de 250 J/m² a 400 J/m².

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el agua presenta antes del paso a) del procedimiento, a 254 nm, una transmisión reducida de UV de menos de 50%, referido a la transmisión de agua pura.

7. Dispositivo para la puesta en práctica del procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, con las características siguientes:

- una entrada para agua residual preclarificada;

- un dispositivo generador de ozono con un dispositivo de adición que alimenta el ozono al agua corriente abajo de la entrada;

- un dispositivo de desinfección por UV montado corriente abajo de la alimentación;

- un desagüe,

caracterizado porque

- entre la alimentación y el dispositivo de desinfección por UV, considerado en la dirección de flujo, está prevista una filtración con arena o una filtración con arena/gravilla.

8. Dispositivo según la reivindicación 7, **caracterizado** porque entre la alimentación y el dispositivo de desinfección con UV, considerado en la dirección de flujo, está previsto un dispositivo de desgasificación.

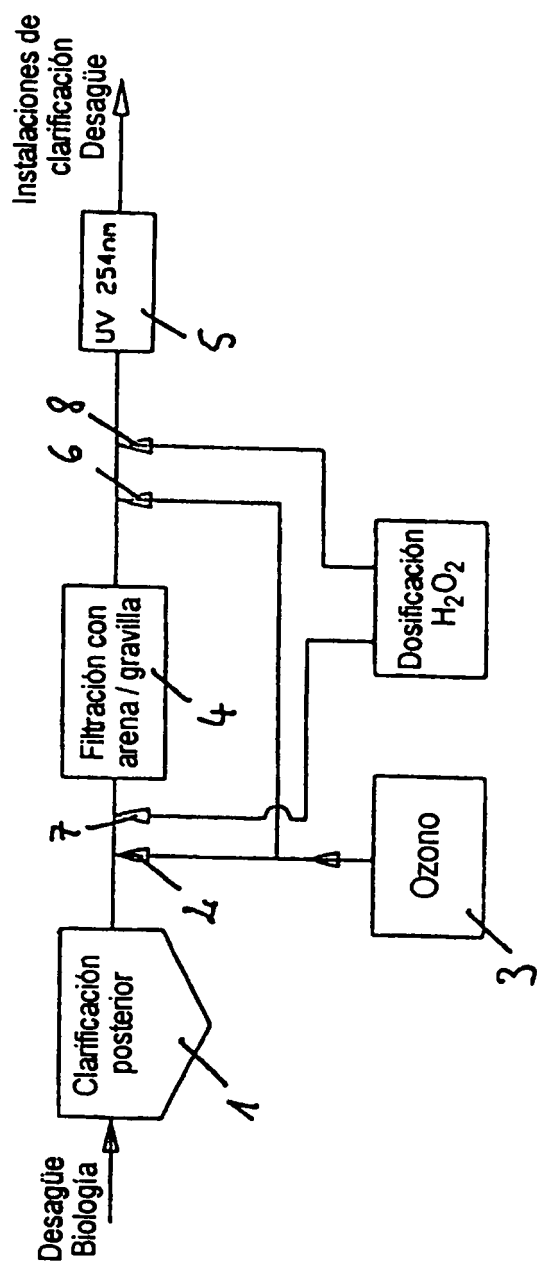


Figura 1

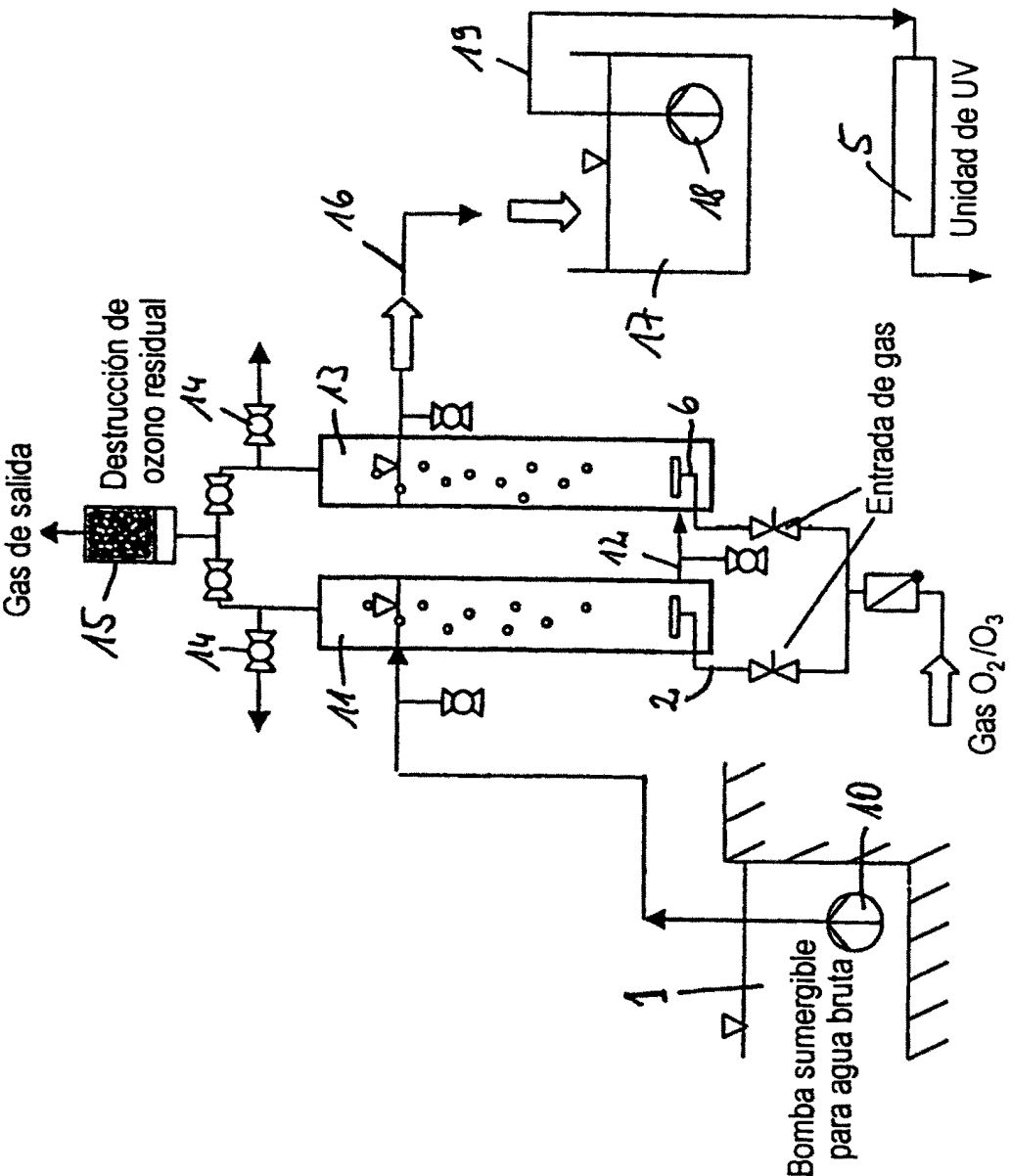


Fig. 2