



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 287 504**

(51) Int. Cl.:

B09C 1/02 (2006.01)

A62D 3/00 (2007.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **03747071 .3**

(86) Fecha de presentación : **23.04.2003**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1499459**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **26.01.2005**

(54) Título: **Tratamiento de sonicación de medios contaminados con bifenilo policlorado.**

(30) Prioridad: **23.04.2002 US 374512 P**

(73) Titular/es: **Sonic Environmental Solutions Inc.
Suite 2100, Oceanic Plaza
1066 West Hastings Street
Vancouver, British Columbia V6E 3X2, CA**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2007

(72) Inventor/es: **Hunt, Lorrie;
McKinley, Jim y
McElroy, Rod**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 287 504 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).

ES 2 287 504 T3

DESCRIPCIÓN

Tratamiento de sonicación de medios contaminados con bifenilo policlorado.

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere al tratamiento de medios contaminados con bifenilo policlorado (“PCB”) y, en particular, a la extracción de los PCB de un suelo contaminado en un fluido por sonicación.

10 Antecedentes de la invención

La existencia de grandes números de sitios, con suelos u otros medios tales como residuos de alquitrán/brea de balasto, contaminados extensivamente por bifenilos policlorados, denominados en lo sucesivo en este documento “PCB”, requiere métodos de tratamiento económicos eficaces respecto a costes. Aunque la incineración ha demostrado ser capaz de destruir los PCB, esta forma de tratamiento de PCB se ha visto implicada en las emisiones de dioxinas cloradas y de dibenzofurano y se ha prohibido el uso en ciertos países tales como Australia y Japón (Costner, Pat *et al.*, 1998, “Technical Criteria for the Destruction of Stockpiled Persistent Organic Pollutants”, Third Meeting of the Intersessional Group Intergovernmental Forum on Chemical Safety, Yokohama, Japón, Diciembre 1-4, 1998; véase también “Survey of Currently Available Non-Incineration PCB Destruction Technologies”, United Nations Environment Programme, Agosto 2000). Existe la necesidad de métodos de descontaminación de PCB eficaces respecto a costes para diversos medios, incluyendo el suelo y los residuos de balasto, que no implican la incineración de PCB.

Los PCB (fórmula aproximada $C_{12}H_5Cl_5$) se fabricaron con diversos nombres comerciales (por ejemplo Arochlor 1254, N° CAS 11097-69-1) y se usaron extensivamente en equipos eléctricos, particularmente como dieléctricos en transformadores y capacitores. Antes de reconocer su naturaleza medioambientalmente peligrosa, los PCB se usaron también en aplicaciones no confinadas tales como extensores de pesticidas y piroretardantes (véase MSDN en relación con Arochlor 1254). En el transcurso de operaciones industriales, el vertido ha dado como resultado una contaminación significativa de los suelos adyacentes a las instalaciones implicadas en la fabricación y reparación de equipos eléctricos así como otras operaciones que usan PCB.

30 Otra fuente significativa de materiales contaminados con PCB son los balastos de luz fluorescente fabricados antes de 1980. Los balastos están regulados en el código de Estados Unidos de Normas Federales (CFR) Parte 761. Se presenta un resumen en Minnesota Pollution Control Agency Publication. (www.pca.state.mn.us/waste/pubs/4_48f.pdf). Los balastos de PCB pueden procesarse para la recuperación de metales dejando un residuo de PCB concentrado.

35 Actualmente, materiales industriales tales como aceites de transformador pueden tratarse mediante una operación comercial para destruir químicamente los PCB mediante reducción con sodio. Esto permite reutilizar la base valiosa del aceite de transformador. Para residuos sólidos, sin embargo, las opciones disponibles actualmente para el tratamiento/evacuación son principalmente el almacenamiento permanente en un vertedero seguro (por ejemplo, en los Estados Unidos) o la incineración en un incinerador de residuos adecuadamente controlado, monitorizado y permitido. La primera operación hace que el generador de residuos tenga una responsabilidad permanente. La incineración es costosa y entraña riesgos de emisiones atmosféricas.

40 Las normativas con respecto a la clasificación y evacuación aceptable de residuos sólidos de PCB varían según la jurisdicción. Algunas regulaciones representativas para British Columbia, Canadá son:

Método de Evacuación	Nivel de PCB permisible en mg/kg en el residuo
Incinerador o vertedero seguro	>50
Vertedero industrial	>2 y <50
Vertedero general	<2

50 Gestman *et al.*, en la Patente de Estados Unidos N° 6.049.021 describe el tratamiento de suelo contaminado con PCB. Esta patente describe la destrucción de los PCB en el suelo usando diversos métodos que combinan los siguientes elementos básicos:

- 55
- extracción de PCB del suelo mediante amoniaco líquido
 - disolución de sodio metálico en amonio líquido contaminado con PCB

ES 2 287 504 T3

- destrucción de PCB en amoniaco líquido mediante sodio metálico disuelto

Aunque esta técnica claramente muestra una alta destrucción de PCB en suelo, tiene los siguientes problemas:

- 5 • es necesario refrigerar el amoniaco con el suelo con agitación antes de la adición del sodio metálico (véase el Ejemplo 4)
- 10 • es necesario utilizar gas amoniaco anhidro a presión peligrosa en un recipiente agitado (véase el Ejemplo 2)
- 15 • una dosis extremadamente alta de amoniaco en el suelo, por ejemplo, de 9 litros de amoniaco por kg de suelo (véase Ejemplo 3)
 - generación de “filtrados” residuales que contienen amoniaco (véase el Ejemplo 2)
 - ciclo de temperatura poco práctico entre 0°C y 20 a 40°C (véase el Ejemplo 4) o -78°C (véase el Ejemplo 3)
 - múltiples extracciones de suelo poco prácticas, que requieren tiempo, con amoniaco antes de la adición de sodio metálico (véase el Ejemplo 4).

20 La Patente de Estados Unidos Nº 5.228.921 expedida a Peterson describe un método para extraer organohalógenos de sólidos contaminados con organohalógenos tales como PCB, a partir de suelos contaminados con PCB. La Patente de Estados Unidos Nº 5.376.182 expedida a Everett *et al.* describe la extracción de PCB a partir de suelo contaminado con PCB con ultrasonidos a una frecuencia de 10 a 60 kilohercios. Aunque estos métodos de extracción retiran satisfactoriamente los PCB del suelo, no destruyen los PCB.

25 La solicitud PCT WO 02/22252 de Collings describe la destrucción ultrasónica de PCB en un proceso de una etapa. Sin embargo, la eficacia de destrucción de PCB es baja (por ejemplo, 75%, líneas 20 a 25, pág. 10).

30 Eco Logic en la página web www.eco-logic-intl.com en un folleto con fecha de abril de 2001 y titulado “The TOR-BED/GPCR combination for Soil, Sediment and Sludge Treatment” describe un proceso multietapa para la retirada y destrucción de PCB en sólidos tales como suelos de la siguiente manera:

1. Desorción térmica de PCB a alta temperatura (por ejemplo 600°C) de suelos por volatilización.
- 35 2. Reducción en fase gaseosa a alta temperatura (por ejemplo 875°C) de gas de escape con PCB volatilizado de 1 con un gas reductor tal como hidrógeno.
3. Lavado del gas de escape de 2 para recuperar los gases tóxicos y/o corrosivos tales como cloruro de hidrógeno producido a partir de la reducción de PCB.
- 40 4. Compresión y/o almacenamiento del gas de escape lavado de 3.
5. Incineración y/o reciclado del gas de escape lavado de 4 a las etapas 1 y/o 2 respectivamente.

45 Aunque el método de Eco Logic claramente destruye los PCB en suelos, sufre los siguientes problemas:

1. Generación de gas de escape tóxico y/o corrosivo (por ejemplo, cloruro de hidrógeno) y soluciones de lavado agotadas.
- 50 2. Uso de gas hidrógeno potencialmente explosivo a alta temperatura.
3. Cinco o más etapas de procesamiento.
4. Dos etapas de procesado de alta energía a alta temperatura.

55 La Patente de Estados Unidos Nº 4.941.134 expedida a Nyberg *et al.* describe un generador sónico para la transmisión de energía a medios fluidos usando una “barra de resonancia” o sonda (véase la Figura 6A). La Patente de Estados Unidos Nº 5.005.773 expedida a Nyberg *et al.* describe un método para usar este generador sónico en combinación con medios de molienda para efectuar la pulverización de los sólidos contenidos en una cámara de molienda montada “axialmente” con respecto al miembro resonante (véase la Figura 9A y las líneas 25 a 26 más 33 a 34 en la página 5).

La solicitud de Patente Publicada de Estados Unidos Nº 2003/0036672 y la solicitud de Patente Canadiense Nº 2.316.409 de Sim *et al.* describe la destrucción de PCB en alquitrán/brea de balastro usando dispersiones alcalinas de sodio, litio o potasio. Esta tecnología tiene las siguientes desventajas graves:

- 65
- uso de dispersiones sódicas que son 2 a 4 veces más caras que los lingotes de sodio metálico y peligrosas de usar debido a su velocidad de reacción con agentes parasitarios tales como agua y ciertos compuestos orgánicos que contienen oxígeno (por ejemplo, ácidos fenólicos o carboxílicos) en el alquitrán/brea.

ES 2 287 504 T3

• Uso de codisolventes (por ejemplo iso-octano, metanol e isopropanol - véase la reivindicación 8) que hierven o se evaporan a las temperaturas de procesamiento sugeridas, por ejemplo, 90°C (página 2 sección [0018] de la solicitud US) dando como resultado un disolvente agotado y/o problemas de seguridad debido a la descarga de vapor tóxico o inflamable.

5 • No se seca el alquitrán/brea para retirar la humedad atrapada parasitaria para usar un álcali tal como sodio y esto tiene como resultado un peligro potencial grave para la seguridad tal como descarga de hidrógeno desde la reacción de metal alcalino con agua a niveles en aire por encima de su límite explosivo.

10 • Falta de inerticidad al inicio del contacto del álcali con el medio contaminado por PCB dando como resultado un peligro potencial de seguridad debido a la descarga de hidrógeno potencial por encima de su límite explosivo.

15 • Contenidos contradictorios con las solicitudes - la página 1 sección [0012] de la solicitud de Estados Unidos establece que los contenidos de la solicitud canadiense en trámite junto con la presente 2.316.409 “se incorporan en este documento en su totalidad”. La reivindicación 1 de la solicitud canadiense especifica la operación “por debajo del punto de inflamabilidad de dichos contenidos”. Los puntos de inflamabilidad del metanol, iso-octano e isopropanol sugeridos en la reivindicación 8 de la solicitud de Estados Unidos, están de acuerdo con el Índice Merk 12°C, -12°C y 11,7°C respectivamente que son 78°C menores que la temperatura de procesado recomendada.

20 Existe la necesidad de un proceso a baja temperatura, especialmente un proceso adecuado para procesado móvil de medios en el sitio de contaminación, que pueda extraer rápidamente y destruir eficazmente PCB en un número mínimo de etapas de procesado para reducir el tamaño del equipo y su coste.

Sumario de la invención

25 La presente invención proporciona un método para la extracción y destrucción química a baja temperatura de PCB de medios, incluyendo residuos sólidos, tales como suelos, balastos y chatarra procedente del desmantelamiento de equipos eléctricos contaminados con PCB.

30 El proceso de tratamiento para residuos sólidos contaminados con PCB comprende las siguientes operaciones unitarias clave:

35 • Preparación de una mezcla de medios contaminados con PCB tales como suelos sólidos, preferiblemente secando con aire, tamizando o triturando, y extracción con fluido que contiene un componente hidrocarburo líquido en su totalidad o en parte;

40 • agitación intensa de la mezcla suelo-fluido (suspensión) usando audiofrecuencia para “sonicación” de mezcla sónica, dando como resultado la extracción de los PCB en el fluido de extracción que contiene el hidrocarburo líquido. Dichos dispositivos de sonicación se dan en dos tipos preferidos: sondas de sonicación en contacto directo con los fluidos; y sonicación de recipientes que contienen fluidos montados axialmente en un miembro de resonancia pero en ausencia de un medio de molienda;

45 • destrucción química a baja temperatura (por ejemplo 98°C o mayor) de los PCB, especialmente los PCB extraídos por contacto/reacción con metal alcalino que contiene sodio fundido disperso;

• separación de la fase de elemento de extracción fluido que contiene hidrocarburo líquido de los sólidos mediante una combinación de decantación y de flotación es espumas (antes o después de la destrucción de los PCB); y

50 • reciclado de la fase del elemento de extracción fluido que contiene hidrocarburo (de bajo contenido de PCB) tratado con metal alcalino para tratar nuevos residuos sólidos contaminados con PCB tales como sólidos del suelo.

Dentro de estas secuencias de operaciones, una característica clave es usar sonicadores de audiofrecuencia (tal como en las Patentes de Estados Unidos Nº 4.941.134 y Nº 5.005.773) para extraer los PCB de los medios sólidos hacia el fluido de extracción. Estas máquinas han demostrado capacidades de procesado a gran escala y han mostrado su potencial en más de una docena de aplicaciones comerciales. La característica definitoria de los generadores sónicos es su capacidad para aplicar una energía vibracional de audiofrecuencia muy intensa a cámaras montadas en cada extremo de la barra vibratoria o a materiales fluidos en contacto directo con la barra.

60 Breve descripción de los dibujos

La propia invención, tanto en cuanto a la organización como al método de operación, así como a los objetos adicionales y ventajas de los mismos, resultará fácilmente evidente a partir de la siguiente descripción detallada cuando se lea en conexión con los dibujos adjuntos:

65 la Figura 1 es un proceso esquemático para la extracción de PCB usando un fluido de extracción de hidrocarburo líquido;

ES 2 287 504 T3

la Figura 2 es un proceso esquemático para la extracción de PCB usando una combinación de agua y fluido de extracción de hidrocarburo líquido;

5 la Figura 3 es un esquema para un sistema de extracción que usa un sonicador vertical de 5 kW; y

la Figura 4 es un esquema para un sistema de extracción que usa un sonicador de 75 kW.

Descripción detallada de la invención

10 La presente invención proporciona un método para extracción y destrucción química a baja temperatura de PCB de medios, incluyendo residuos sólidos tales como suelos, balastos y chatarra procedente del desmantelamiento de equipos eléctricos contaminados con PCB.

15 El proceso de tratamiento para residuos sólidos contaminados con PCB comprende las siguientes operaciones unitarias clave:

20 • preparación de un mezcla de medios contaminados con PCB tales como suelos sólidos, preferiblemente con secado con aire, tamizado o trituración, y fluido de extracción que contiene un componente hidrocarburo líquido en su totalidad o en parte;

25 • agitación intensa de la mezcla suelo-fluido (suspensión) usando “sonicación” de mezcla sónica en audiofrecuencia patentada, dando como resultado la extracción de PCB en el fluido de extracción que contiene hidrocarburo líquido. Dichos dispositivos de sonicación se dan en dos tipos preferidos: sondas de sonicación en contacto directo con fluidos; y sonicación de recipientes que contienen fluidos montados axialmente con respecto a un miembro resonante pero en ausencia de medios de molienda;

• destrucción química a baja temperatura (por ejemplo, a 98°C o mayor) de PCB, especialmente PCB extraídos, por contacto/reacción con metal alcalino que contiene sodio fundido;

30 • separación de la fase de fluido de extracción que contiene hidrocarburo líquido de los sólidos mediante una combinación de decantación y flotación de espumas (antes o después de la destrucción de PCB); y

• reciclado de la fase de fluido de extracción que contiene hidrocarburo (de bajo contenido de PCB) tratada con metal alcalino que contiene sodio para tratar nuevo residuo sólido contaminado con PCB tal como sólidos de suelos.

35 La tecnología de generador sónico de núcleo implica la conversión de energía eléctrica, mediante imanes activados secuencialmente, en energía vibratoria resonante en una barra de acero. La energía vibratoria de la barra se transmite a las “celdas” unidas a través de las cuales los materiales fluidos pueden bombarse y someterse a una agitación por audiofrecuencia muy intensa (“sonicación”). La sonicación vigorosa se usa en el proceso actual para mejorar la extracción de PCB y mejorar las velocidades de reacción química de los PCB extraídos con metal alcalino que contiene sodio fundido. Las máquinas generadoras sónicas son generadores sónicos de baja frecuencia grandes (más allá de la escala experimental y la escala de laboratorio) que tienen una capacidad de procesado suficiente para aplicaciones comerciales. Los generadores sónicos pueden transportarse fácilmente y no requieren anclaje una vez que están situados en su sitio.

45 El trabajo de ensayo de generación de calor indica entradas de energía específicas para el generador de 20 kW que varían desde 90 kW/m³ del volumen del reactor (450 caballos de potencia/1.000 galones de Estados Unidos) en adelante. Este intervalo de entrada de energía es de al menos un orden de magnitud (10 veces) mayor que lo conseguido mediante sistemas de mezclado industrial intensivos de energía tales como células de flotación. Cuando la entrada de energía es tan eficaz como en la mezcla convencional, entonces la ventaja del generador está en proporción con la intensidad de la energía. La alta intensidad de energía es ventajosa para operaciones de proceso químico en las que una mezcla muy intensa por sonicación mejora la selectividad o eficacia de la reacción química deseada.

55 Los generadores sónicos han demostrado la capacidad para sonicar fluidos y/o mezclas líquidas-sólidas (suspensiones) a caudales comercialmente aceptables. Las máquinas prototipo actuales generan en el intervalo de baja frecuencia de 100 a 500 Hz a tasas de potencia de 75 a 20 kW (tipo horizontal como el ilustrado en la Figura 4) y 5 kW para un generador de sonda vertical con un único accionador (ilustrado en la Figura 3).

Con referencia a la Figura 1, una secuencia típica de operación para el tratamiento de medios contaminados con PCB tales como sólidos incluyendo suelo y balasto, es la siguiente:

60 • los sólidos contaminados (10) de una fuente o reserva se clasifican por tamaño (12) usando tamices u otra tecnología convencional. Los objetivos de esta etapa son asegurar que los sólidos pueden bombarse cuando se mezclan con el fluido de extracción que contiene hidrocarburo líquido y que los sólidos son suficientemente pequeños para extraerse en el tiempo deseado. El material de mayor tamaño (14) puede, en algunos casos -por ejemplo rocas gruesas en el suelo- limpiarse suficientemente para evadirse (16) o puede reducirse de tamaño (machacado) (18) y devolverse al clasificador de tamaños (12);

ES 2 287 504 T3

• los sólidos suministrados se mezclan (20) con el fluido de extracción que contiene un hidrocarburo líquido tal como queroseno, que tiene un punto de ebullición atmosférico por enzima de 120°C para proporcionar una mezcla sólido-fluido bombeable (suspensión) con un contenido de sólidos típico del 35-70% en peso,

- 5 • la suspensión preparada pasa a través de una bomba o fluye por gravedad a un depósito calentado/tanque de circulación (22) donde su temperatura se eleva por enzima de 100°C. El calentamiento sirve para dos propósitos: retirada de la humedad libre, que de otra manera reaccionaría con álcali que contiene sodio (reactivo de proceso clave) y establecimiento de una temperatura de proceso por encima del punto de fusión (98°C) del metal alcalino que contiene sodio de manera que el reactivo de metal alcalino se funde cuando se somete a sonicación intensa. Esto
10 facilita la dispersión fina del álcali que contiene sodio y la reacción rápida con PCB que se disuelven en el fluido de proceso.

Cuando la suspensión se calienta correctamente y se seca, se añade sodio metálico (24) en forma de líquido o de terrones sólidos que se funden. La mezcla trifásica resultante (líquido -metal fundido- sólidos) se bombea a través de
15 la cámara o cámaras de reacción de un generador sónico (26) donde la mezcla intensa facilita la extracción de los PCB y la destrucción simultánea por reacción del organocloro con sodio para formar cloruro sódico (Aromático-Cl+Na →NaCl+Aromático; la valoración de NaCl soluble en agua es un método estándar para el análisis de PCB después de la reducción con Na).

- 20 Una vez completada la extracción de PCB y las reacciones de destrucción de PCB, la suspensión se trata para separar el fluido de extracción que contiene hidrocarburo del suelo limpio. Esto se consigue por combinación de decantación (28, 30) y flotación de espuma (32). La flotación de espuma es una técnica de procesado de mineral ampliamente practicada (por ejemplo Taggart, Arthur, F., "Handbook of Mineral Dressing" John Wiley and Sons Inc. (Nueva York), 1945 o Gaudin, A. M., "Flotation", McGraw-Hill Book Co. Inc. (Nueva York), 1957) en la que los
25 materiales oleofílicos (aceite o materiales humedecibles con hidrocarburo o aceite o fluidos que contienen hidrocarburo) se extraen haciendo pasar burbujas de aire a través de una mezcla fluida (suspensión). El proceso de flotación se optimiza típicamente para un suministro de material particular ajustando las condiciones de solución (pH, temperatura) y por la adición de pequeñas cantidades de productos químicos tales como espumantes, que generan una capa de espuma estable para la retirada de los materiales oleofílicos.
30

Una opción de proceso, también mostrada en la Figura 1, es separar las operaciones de extracción de PCB y destrucción. Los datos presentados en los ejemplos indican que este enfoque puede verse favorecido cuando los sólidos de PCB contienen otros materiales que reaccionan con sodio ("consumo de sodio parasitario"), por ejemplo carboxilatos o compuestos fenólicos. Hasta el grado en el que los consumidos parasitarios no son solubles en el líquido de extracción que contiene hidrocarburo, el exceso de consumo de metal alcalino que contiene sodio puede reducirse separando (34) el compuesto de extracción de los sólidos (extraídos) antes del tratamiento con metal alcalino que contiene sodio.

Otra opción, no mostrada en la Figura 1, es omitir la etapa de flotación. Esta opción típicamente no es útil para suelos a menos que esté disponible un mercado local (por ejemplo, pavimento asfáltico) para los suelos humedecidos con aceite de extracción. Sin embargo, para residuos tales como balastos eléctricos y capacitores que tienen un alto contenido de hidrocarburos (alquitrán), la simple retirada de fluido de proceso por decantación y/o filtración puede dar como resultado un sólido desecharable de forma conveniente y segura.

45 Un método alternativo similar se muestra en la Figura 2. En este caso, el fluido de extracción es una mezcla de agua y un líquido que contiene hidrocarburo tal como queroseno. El contenido de agua del fluido debe ser suficiente para crear una suspensión bombeable cuando se mezcla con el sólido, por ejemplo 35-70% de sólidos/30-65% de agua, con líquido que contiene hidrocarburo añadido en el intervalo del 10-30% en peso del suelo.

50 Las diferencias clave entre este enfoque y el de la Figura 1 son:

- la extracción de PCB se realiza a una temperatura por debajo de 100°C, preferiblemente en el intervalo de 80-98°C; y
- 55 • el líquido que contiene hidrocarburo, que contiene los PCB extraídos, se separa del agua y los sólidos por decantación (28, 34), después se calienta (36) a una temperatura por encima de 100°C para el secado y posterior sonicación con álcali que contiene sodio metálico (24).

Típicamente, la etapa de flotación (32) es necesaria para la recuperación del líquido que contiene hidrocarburo a partir de los sólidos extraídos.

El uso de extracción con líquido que contiene agua/hidrocarburo puede verse favorecido cuando los sólidos contaminados incluyen una proporción significativa de materiales en grano fino tales como sedimentos o arcilla que difícilmente pueden separarse de una fase oleosa una vez que ocurre la humectación del aceite. El uso de una mezcla líquida que contiene agua/hidrocarburo para la extracción de PCB evita en gran medida el humedecimiento de sólidos hidrófilos de forma natural por la parte líquida que contiene hidrocarburo del fluido. Esto puede optimizarse ajustando el pH de la fase acuosa.

ES 2 287 504 T3

Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran la eficacia de la invención:

Ejemplo 1

5 Tratamiento Discontinuo en una Etapa de Suelo en un Único Recipiente con Sonicación Axial

Se obtuvo una muestra del suelo contaminado con PCB a partir de un vertedero seguro en Greater Vancouver, B.C., localizado en Canadá. Este vertedero se construyó con el único propósito de que contuviera un alto nivel (>50 ppm) de suelo contaminado con PCB y escombros de demolición y limpieza de una planta de fabricación eléctrica. El material excavado se muestreó para análisis y todo el material que contenía >50 mg/kg (ppm) de PCB se puso en el vertedero cubierto de doble línea. La muestra de aproximadamente 20 kg se procesó inicialmente en un tamiz con agitación de malla -6 para separar el suelo tamizado de rocas de tipo guijarros gruesos, hormigón, acero y escombros.

10 El suelo (malla -6) se secó al aire, y después se dividió usando un divisor de ranura (un dispositivo para obtener submuestras representativas de materiales sólidos, véase Taggart) para proporcionar muestras representativas para el trabajo de ensayo y análisis.

15 Una submuestra de 2 kilogramos del suelo se mezcló después con 0,8 l de queroseno y se puso en una cámara de reacción de acero cilíndrica. El sodio metálico en forma de un bloque de 10 g se añadió a la cámara antes de cerrar y la cámara después se montó sobre el generador sónico de 20 kW. La cámara incorporaba una camisa calefactora que se había llenado parcialmente con anticongelante de etilenglicol para facilitar la transferencia de calor. La cámara montada después se calentó con una antorcha de propano hasta que la temperatura de la carga (medida con termopar) alcanzó los 100°C.

20 25 La válvula de purga en la cámara se cerró después y el generador se hizo funcionar a un 60% de potencia, frecuencia resonante de 430 Hz durante dos períodos de cinco minutos. Después de cada intervalo, la válvula de purga se abrió para liberar la presión acumulada. La temperatura se mantuvo a >102°C. Después de 10 minutos de mezcla sónica, la cámara se desmontó, se abrió y los contenidos se ensayaron con respecto al sodio residual. No se encontró nada, por lo que se añadieron 10 g adicionales de sodio y se repitió la secuencia de ensayo. Las muestras de producto se tomaron 30 para análisis de la siguiente manera:

- para sólidos, extracción Soxhlet exhaustiva con hexano/acetona (50/50), seguido de cromatografía de gases con un detector de captura de electrones (GC-ECD).
- 35 • para líquido que contiene hidrocarburo, dilución con hexano seguido de GC-ECD
- para el contenido de aceite de los sólidos, secado durante una noche al aire a 80°C en un horno ventilado.

40 Los resultados de los análisis de PCB fueron los siguientes:

Muestra	Contenido de PCB
	mg/kg (sólidos) o mg/l (líquido que contiene hidrocarburo)
Suelo no tratado	470
Suelo, primer ensayo de 10 minutos	98
Suelo, segundo ensayo (tiempo total 20 minutos)	<2
Líquido que contiene hidrocarburo (segundo ensayo)	<2

60 El sólido tratado contenía el 15,5% de líquido que contenía hidrocarburo en peso.

65 Los resultados indican la posibilidad de destrucción de los PCB contenidos en el suelo a < 2 ppm por tratamiento con sodio en la suspensión de líquido que contiene hidrocarburo con sonicación.

ES 2 287 504 T3

Para el método analítico GC-ECD sobre muestras heterogéneas, tales como suelo, el límite de detección práctico es de 2 mg/kg (ppm). Para cuantificar la extensión de la retirada de PCB en este exitoso ensayo inicial, el suelo tratado final se volvió a analizar mediante:

- 5 • extracción Soxhlet (hexano/acetona);
 • limpieza del extracto por tratamiento sobre una columna de absorción Florisil para retirar selectivamente los componentes polares y asfálticos;
10 • análisis del extracto limpio por cromatografía de gases/espectroscopía de masas (“GC-MS”) que funciona en el modo de ión seleccionado (“SIM”). El sistema GC-MS-SIM diferencia entre respuesta diana y de fondo, permitiendo un límite de detección de 0,4 ppm de PCB. Mediante este método, la muestra tratada 30 minutos contenía < 0,4 ppm de PCB.

15 Ejemplo 2

Tratamiento Discontinuo de Suelo en un Único Recipiente con Sonicación Axial

Suelo contaminado con PCB se secó al aire y se tamizó en malla -6. Dos kilogramos de suelo se combinaron con 0,6 litros de queroseno y 45 gramos de sodio metálico sólido en un recipiente de sonicación de 3,2 litros montados axialmente en un accionador sónico de 20 kilovatios (kW). La cámara de sonicación sellada se calentó a 115°C usando calor a partir de una antorcha de propano para fundir el sodio metálico. La camisa calefactora de la cámara de sonicación se llenó hasta la mitad con anticongelante de etilenglicol para ayudar a la transferencia de calor a los ingredientes de la cámara de sonicación. La cámara de sonicación se abrió para tomar una muestra de suelo después de tiempos de intervalos de mezcla sónica de 1, 2 y 5 minutos. La presencia de sodio se determinó por adición de unas pocas gotas de agua a la muestra analítica y observación de efervescencia a partir del hidrógeno producido por la reacción del agua con sodio residual. La siguiente tabla ilustra la destrucción de PCB en función del tiempo usando el enfoque anterior sobre un suelo con un contenido de PCB inicial de 424 ppm (microgramos/gramo):

Muestra	Tiempo de Tratamiento (minutos)		Contenido de PCB (mg/kg)	% de Destrucción de PCB
	Intervalo	Total		
Suelo no tratado	0	0	424	0
Muestra 1	1	1	12,7	97,0
Muestra 2	2	3	8,4	98,0
Muestra 3	5	8	2,2	99,5

50 Estos resultados indican que inicialmente la velocidad de destrucción de PCB es extremadamente alta, pero se requiere una prolongación del tiempo a temperatura con exceso de sodio para conseguir valores bajos de PCB residual en suelo.

Ejemplo 3

55 Tratamiento en una Etapa de Flujo continuo de Suelo en Dos Recipientes con Sonicación con Sonda

Para investigar el aumento a escala de la tecnología, se construyó un sistema de ensayo de la siguiente manera (mostrado en la Figura 3):

- 60 • se construyó un depósito de suspensión/tanque de recirculación 46, de 24 pulgadas (60,96 cm) de diámetro y 6 pies (182,88 cm) de altura con una placa y tubería de acero de cedulado 80, y se montó sobre patas para permitir el calentamiento de la placa inferior del tanque mediante un quemador de gas;
- 65 • se instaló una bomba de sumidero 48 vertical de 10 HP en el tanque de recirculación;
- se fabricó una cámara de reacción 44 de 18 pulgadas (45,72 cm) de diámetro y 3 pies (91,44 cm) de altura con una parte inferior en forma cónica de 45° con 2 cabos de tubería de desagüe lateral 45 (nivel normal y alto);

ES 2 287 504 T3

• la cámara de reacción 44 se montó sobre un marco de hierro en ángulo adyacente al tanque de circulación 46 y los puertos de desagüe 45 se conectaron mediante mangueras de goma de nitrilo de 4 pulgadas (10,16 cm) de diámetro a los cabos de tubería correspondientes sobre el tanque de circulación 46;

- 5 • el generador sónico vertical 40 de 5 kW se montó sobre la parte superior del tanque de reacción 44 de manera que la sonda vibratoria 42 se pudiera sumergir un 50% cuando hubiera desagüe a través de la tubería de desagüe inferior y se pudiera sumergir un 75% cuando se descargara a través del desagüe de alto nivel;

Este sistema ilustrado en la Figura 3, permitió la circulación de la suspensión 50 a través del tanque de reacción 10 agitado sónicamente 44 desde un depósito relativamente grande de suspensión de proceso 46.

Se obtuvo una nueva muestra a granel del vertedero descrito en el Ejemplo 1 y se procesó de la misma manera para preparar 33 kg de suelo para ensayo.

15 El ensayo se concluyó de la siguiente manera:

- se cargaron 200 l (tambor de 55 galones) de queroseno en el depósito mediante una bomba

20 • la bomba de sumidero se puso en marcha y su velocidad se ajustó para hacer circular el fluido a 500 l/min (+/-10%)

- se cargaron 33 kg de suelo al tanque de recirculación

25 • la suspensión se calentó indirectamente (mientras se hacía circular) mediante quemadores de propano dirigidos al fondo y laterales del tanque

• cuando la temperatura de la suspensión en circulación alcanzó los 105°C, se tomó una muestra para determinar la extensión de la extracción de PCB del suelo antes de empezar la destrucción de PCB (tiempo = 0)

30 • se añadieron 1,5 kg de sodio metálico en forma de bloques al tanque de circulación, y el generador de 5 kW se encendió

35 • después se tomaron las muestras de la suspensión en circulación durante un periodo de 105 minutos de extracción/reacción. Las muestras se tomaron a partir de una válvula de drenaje en el tanque de bomba hacia el cubo de acero; el líquido que contiene hidrocarburo drenable (es decir, queroseno + extracto contaminado con PCB) se devolvió al tanque por decantación y las muestras de suelo sólido (con un contenido de queroseno del 15-17%) se transfirieron a recipientes de muestra de vidrio sellables para transporte al laboratorio analítico.

40 Los resultados de análisis de suelo fueron los siguientes:

Muestra	Tiempo de Tratamiento Sónico (minutos)		Contenido de PCB del Suelo mg/kg
	Intervalo	Total	
Suelo suministrado	Ninguno	Ninguno	1043
Suspensión t = 0	0*	0	217
Suspensión t = 5	5	5	104
Suspensión t = 38	33	38	85
Suspensión t = 60	22	60	23
Suspensión t = 105	45	105	>2

45 * aproximadamente 90 minutos de circulación durante el calentamiento

50 El exceso de sodio permaneció en la suspensión al final del ensayo de 105 minutos. El nuevo contenido de PCB en el suelo no tratado a granel de 1043 ppm ilustra la naturaleza heterogénea del vertedero (comparado con la muestra anterior que contenía 430-470 ppm) y el deseo de un suministro mezclado para operación comercial.

55 El contenido de PCB final del suelo < 2 ppm confirma la viabilidad del tratamiento a una escala mayor.

ES 2 287 504 T3

Ejemplo 4

Tratamiento en una Etapa de Flujo continuo de Suelo en Dos Recipientes con Sonicación Axial

5 Despues de un ensayo de flujo continuo exitoso usando el generador de 5 kW, se determinó que la viabilidad comercial sería favorable usando el generador sónico de mayor tamaño y de mayor potencia fabricado hasta la fecha, la unidad horizontal de 75 kW. Esta unidad tiene la ventaja también de una fiabilidad probada, habiendo funcionado durante 6 meses en un entorno minero con un mantenimiento mínimo.

10 Con referencia a la Figura 4, el sistema de ensayo piloto se alteró:

- cambiando la configuración de bomba/tubería para el suministro (véase a continuación) a una nueva cámara de reacción 62 montada sobre el generador de 75 kW 60. Las tuberías de suministro y descarga 64, 66 de la cámara de reacción son una entrada/salida axial;

15 • las tuberías de descarga y retorno 64, 66 de la bomba de acero de cedulado (schedule) 40 están aisladas de las vibraciones del generador en longitudes de 4 pulgadas de manguera de nitrilo 67, con confinamiento secundario (en el caso de fallo por fatiga) mediante un tubo de goma de nitrilo de calibre estrecho;

20 • diseño y fabricación de una nueva cámara de reacción 62 para minimizar el cortocircuito y maximizar la intensidad de mezcla.

25 También se obtuvo una nueva muestra a granel de 0,8 toneladas a partir del sitio descrito en el Ejemplo 1 y se procesó de la misma manera para proporcionar un suministro uniforme para ensayos para investigar diversos parámetros de operación. Despues de ensayos de sacudida para confirmar la viabilidad mecánica, el ensayo inicial del generador de 75 kW se realizó de la siguiente manera:

- cargar 200 l de queroseno en el tanque de bomba

30 • con la bomba de circulación encendida, cargar 44 kg de suelo en el tanque de bomba

- calentar la mezcla en circulación a 105°C usando antorchas encendidas con gas en el fondo y laterales del tanque de circulación

35 • tomar muestra de la fase oleosa para el contenido en PCB (muestra N° 1)

- poner en marcha el generador a 105 Hz/10 kW de potencia (tiempo nominal = 0 minutos)

40 • apagar para reparar las fugas de la cámara (tiempo de mezcla aproximadamente 2 minutos). Extraer muestra de la válvula de drenaje del tanque (muestra N° 2)

- volver a calentar la suspensión con circulación y sonicación a 105 Hz, 10-11 kW de potencia (45 minutos para calentar de 4°C a 110°C)

45 • extraer muestra N° 3 a 110°C

- añadir 125 g de sodio metálico (1 bloque) al tanque de bomba

- extraer muestra N° 4 después de 30 minutos

50 • añadir 125 g de sodio (1 bloque)

- sonicar durante 15 minutos

55 • añadir 250 g de sodio (2 bloques)

- extraer muestra N° 5, 30 minutos después de la adición de sodio

- añadir 125 g de sodio (1 bloque)

60 • extraer muestra N° 6, 30 minutos después de la adición de sodio

- añadir 125 g de sodio (1 bloque)

65 • extraer muestra N° 7, 30 minutos después de la adición de sodio

- añadir 125 g de sodio (1 bloque)

ES 2 287 504 T3

- extraer muestra N° 8, 30 minutos después de la adición de sodio
 - añadir 125 g de sodio (1 bloque)
- 5 • extraer muestra N° 9, 30 minutos después de la adición de sodio
- añadir 125 g de sodio (1 bloque)
- 10 • extraer muestra N° 10, 30 minutos después de la adición de sodio. (Esta muestra era para la fase de líquido que contiene hidrocarburo más aproximadamente 4 kg/2 l de sólidos de suelo para el ensayo de separación del líquido que contiene hidrocarburo-suelo).

Los resultados del análisis de la fase líquida que contiene hidrocarburo fueron los siguientes:

15	Nº de Muestra	Contenido de PCB en Fase Sólida	PCB en Fase Líquida que Contiene Hidrocarburo	Notas
20		mg/kg	mg/l	
25	Suministro de sólidos	525	-	1,36% de humedad
30	1		180	Extracción de PC durante el ciclo de calentamiento a 105°C
35	2		191	Aproximadamente 2 minutos de sonicación antes de apagar por problemas mecánicos
40	3		247	Después de recalentamiento a 110°C aproximadamente 45 minutos con sonicación
45	4		215	Después de adición de 125 g de sodio, sonicación de 30 minutos a 110-112°C, sin exceso de sodio
50	5		127	Después de adición de 250

5			g de sodio, 30 minutos de sonicación a 110-112°C, sin exceso de sodio
10	6	114	Después de adición de 125 g de sodio, sonicación de 30 minutos
15	7	90	Después de adición de 125 g de sodio, sonicación de 30 minutos
20	8	61	Después de adición de 125 g de sodio, sonicación de 30 minutos
25	9	44	Después de adición de 125 g de sodio, sonicación de 30 minutos
30	10	39	Después de adición de 125 g de sodio, sonicación de 30 minutos (sodio residual ligeramente aparente)
35			

40 Estos resultados indican la viabilidad de la reducción de PCB mediante adición de sodio a la suspensión usando el generador de 75 kW. Los resultados indican también que la eficacia química de la destrucción de PCB con sodio disminuye según se reduce la concentración de PCB en fase líquida que contiene hidrocarburo por debajo (aproximadamente) de 125 mg/l.

45 Ejemplo 5

Separación de Líquido que Contiene Hidrocarburos Sonicado-Sólido

50 Como se ha observado anteriormente, el suelo limpio recuperado por decantación del líquido que contiene hidrocarburo después de la extracción y la destrucción de PCB contiene un 15-17% en peso de fase líquida que contiene hidrocarburo. La recuperación de este líquido que contiene hidrocarburo es importante con respecto a la economía del proceso (coste del material de extracción que contiene hidrocarburo) y evacuación final del suelo limpio.

55 Para investigar la recuperación del líquido que contiene hidrocarburo a partir de suelo tratado (Ejemplo 4, Muestra N° 10), se realizó un ensayo inicial de flotación de espuma de la siguiente manera:

- transferir 500 g de suelo saturado con líquido que contiene hidrocarburo (muestra n° 10 decantada) a una célula de flotación de laboratorio de 2 l
- 60 • añadir 1,6 l de agua caliente (60°C) y mezclar (acondicionar) la suspensión de suelo -líquido que contiene hidrocarburo- agua durante 2 minutos a 1500 rpm usando una máquina de flotación de laboratorio Denver D4 (Denver Equipment Co.)
- 65 • parar el agitador y, después de dos minutos de reposo para sedimentación, decantar la fase líquida que contiene hidrocarburo que flota libre separada
- agitar (acondicionar) durante 2 minutos más

ES 2 287 504 T3

- añadir más agua caliente (aproximadamente 0,1 l) para llevar el nivel de pulpa (suspensión líquido-sólido) a aproximadamente 1 cm del desagüe de la célula
- 5 • con aireación controlada por la válvula de admisión de aire de la máquina, retirar manualmente la espuma durante 35 minutos, ajustando periódicamente el volumen de la pulpa con agua caliente para compensar el volumen de espuma retirada hasta que la espuma esté visualmente libre de sólidos
- detener la agitación, sedimentar 1 minuto
- 10 • decantar el agua,
- registrar el peso en húmedo del suelo limpio y
 - tomar una muestra de suelo húmedo para análisis
- 15 Análisis del suelo limpio indicado:

Muestra	% de Humedad	Contenido de PCB (según se recibe) mg/kg	Aceite y grasa (como se recibe) mg/kg	Sólidos recuperados (% en peso de suministro en base seca)	Líquido que contiene hidrocarburo recuperado (%)
Suelo limpio (flotación final)	14,6	1,7	1800	96	>98

40 Estos resultados indican que la flotación de espuma, un proceso industrial practicado habitualmente, es eficaz para recuperar el líquido que contiene hidrocarburo a partir del suelo limpio. Es de interés observar que el contenido de PCB residual del suelo limpio, aunque es suficientemente bajo para satisfacer los estrictos criterios de evacuación, es mayor que el que podría justificarse por su contenido residual de aceite y grasa si se supone que el líquido que contiene hidrocarburo residual contiene el mismo PCB (39 mg/l) que el líquido que contiene hidrocarburo a granel separado de los sólidos al final del ensayo de extracción/destrucción (Ejemplo 4, Muestra 10).

45 Estos datos demuestran también que la destrucción completa de los PCB en la fase líquida que contiene hidrocarburo no es necesaria para producir un contenido de PCB aceptablemente bajo en suelo limpio para evacuación. Éste un factor importante para la economía del proceso, ya que los resultados del Ejemplo 4 indican que la eficacia química de la destrucción con sodio de los PCB disminuye cuando la concentración de PCB residual disminuye y se hace prohibitivamente ineficaz por debajo (aproximadamente) de 60 ppm de BPC.

Ejemplo 6

Separación de Líquido que Contiene Hidrocarburo Sonicado-Suelo con Aditivos

55 El procedimiento seguido en el Ejemplo 5 se repitió con las siguientes modificaciones:

- Las adiciones de agua se pre-calentaron a aproximadamente 90°C.
- 60 • Un agente de espumado comercial (Dowfroth 250, poliglicol, peso molecular medio = 250) se añadió en incrementos a una dosificación total de 20 g/tonelada de sólidos de suministro para generar y mantener una mejor espuma que la obtenida en los ensayos iniciales a los que no se añadió compuesto químico
- 65 • Se ajustó el pH de la pulpa (suspensión líquido-sólido) a 11,5 con carbonato sódico (0,5 kg/tonelada de suministro).

ES 2 287 504 T3

El análisis del suelo limpio a partir de este ensayo indicó:

Muestra	Contenido de PCB mg/kg	Aceite y grasa mg/kg	Sólidos recuperados (%) en peso del suministro en base seca)	Líquido que contiene hidrocarburo recuperado (%)
Suelo limpio (flotación final)	<1	421	95	>99

Estos datos confirman la utilidad de la flotación de espuma para la separación del líquido que contiene hidrocarburo-sólido e indican que puede usarse la manipulación de condiciones tales como el pH y la dosificación del espumante para optimizar el proceso.

Ejemplo 7

Tratamiento en Dos Etapas de Flujo continuo de Suelo en Dos Recipientes con Líquido de Extracción que Contiene Hidrocarburo

Los suelos contienen cantidades variables de materia orgánica y otros materiales que pueden competir con los PCB por la reacción con el álcali que contiene sodio. Para investigar el efecto de la separación de las operaciones de extracción de PCB y de destrucción, se realizó la siguiente secuencia de ensayo:

- 150 l de líquido que contiene hidrocarburo usado procedente del ensayo del Ejemplo 4 se devolvieron al tanque de circulación con 45,7 kg de muestra a granel de suelo con PCB.

• Esta mezcla se calentó a 110-115°C y se trató a través de la cámara del generador sónico de 75 kW durante 3 horas a 105 Hz, 10-12 kW de potencia. (Nota: el uso de un ajuste a baja potencia con respecto al máximo del generador de 75 kW se basó en el suministro de una intensidad de potencia de mezcla similar a la que se conseguiría en la siguiente etapa de aumento de escala. Usando cámaras en cada extremo del generador (por ejemplo, véase también la Figura 9A en la Patente de Estados Unidos N° 5.005.773) y aumentando la potencia a 75 kW, se proporcionaría la misma entrada de potencia (kW/ton) a una cantidad de material de hasta aproximadamente 15 veces mayor, es decir, un tamaño de lote de 0,6-1 tonelada. Los lotes más grandes pueden tratarse a una entrada de energía equivalente prolongando el tiempo de tratamiento o proporcionando más generadores).

Se analizaron muestras de fase líquida que contienen hidrocarburo procedentes de este ensayo, indicando

Nº de Muestra	Tiempo de Tratamiento Sónico (minutos)	PCB mg/l	Notas
0	0	44	Líquido que contiene hidrocarburo reciclado
1	15	190	Extracción en 45 minutos de calentamiento más 15 minutos de tratamiento sónico
2	45	215	
3	135	213	
4	195	219	

ES 2 287 504 T3

Como la precisión de los resultados analíticos de PCB es típicamente +/- 10%, estos datos indican una reacción sustancialmente completa en 45 minutos y >90% de extracción en el tiempo de calentamiento + 15 minutos de sonicación.

- 5 La suspensión que había reaccionado se drenó del tanque de circulación y se realizó la separación primaria del líquido que contiene hidrocarburo-suelo por decantación manual. El líquido que contiene hidrocarburo recuperado, 140 l, se devolvió al tanque de circulación junto con 60 l de líquido que contiene hidrocarburo usado acumulado a partir de otros ensayos. La muestra de líquido que contiene hidrocarburo combinada se calentó después a 110°C bajo una purga de flujo de gas nitrógeno y se bombeó a través de la cámara del generador (10-11 kW, 105 Hz) mientras se 10 añadía a incrementos sodio metálico.

Resultados del ensayo analítico fueron los siguientes:

15

Nº de Muestra	PCB (mg/l)	Adición de sodio (g) Intervalo	Acumulado	Notas
1	271	0	0	Líquido que contiene hidrocarburo mezclado
2	177	200	200	
3	90	200	400	
4	45	200	600	

35 Estos datos muestran la misma tendencia que los resultados del Ejemplo 4, es decir la eficacia química de la reducción con sodio de los PCB disminuye según disminuye el PCB residual, particularmente por debajo de 100 ppm. Sin embargo, la eficacia global de sodio para este ensayo ha mejorado aproximadamente el 28% con respecto a los resultados del Ejemplo 4.

40 Como se estima que el coste del sodio metálico (dólares canadienses 3 dólares/libra a granel) es el componente individual mayor de los costes del tratamiento de operación, la separación del líquido que contiene hidrocarburo-suelo antes del tratamiento con sodio puede ser de esta manera una opción preferida para la operación del proceso en suelos con un consumo de sodio parasitario alto.

45

Ejemplo 8

Tratamiento en Dos Etapas de Flujo continuo de Suelo en Dos Recipientes con Elemento de Extracción de Líquido que Contiene Hidrocarburo/Agua

50

Como la eficacia del álcali que contiene sodio es mejor a mayores concentraciones de PCB en el elemento de extracción líquido que contiene hidrocarburo, se consideró la realización de la extracción sónica con una mezcla fluida de agua y líquido que contiene hidrocarburo para conseguir una mayor concentración de PCB en la fase líquida que contiene hidrocarburo. Se hipotetizó también que los componentes solubles en agua y más hidrófilos del suelo (probables contribuyentes al consumo de sodio parasitario) podrían retenerse en la fase acuosa.

55 Un ensayo en el ámbito de escala de laboratorio proporcionó resultados alentadores (1700 mg/l de PCB en la fase líquida que contiene hidrocarburo), por lo que se realizó un ensayo a escala piloto de la siguiente manera:

60

- cargar 110 l de agua y 20 l de queroseno al tanque de circulación
- calentar la mezcla a 92°C con circulación con la bomba
- cargar 46,3 kg de muestra de suelo a granel
- extraer muestras (líquido que contiene hidrocarburo, es decir, fase rica en queroseno)

65

ES 2 287 504 T3

- ajustar el generador a 10-11 kW para mezcla intensa de la suspensión en circulación
- a los 120 minutos, hacer circular la muestra de suspensión para análisis de la fase líquida que contiene hidrocarburo y ensayo de limpieza de suelo (véase a continuación).

5

Los resultados de los análisis de la fase líquida que contiene hidrocarburo fueron los siguientes:

Nº de Muestra	Tiempo de Extracción Sónica (minutos)	Contenido de PCB mg/l	Notas
1	0	1616	Circulación bomba caliente
2	120	1747	Sonicación

Estos resultados confirman la viabilidad de obtener una fase líquida que contiene hidrocarburo con alto contenido en PCB por extracción de suelo con una mezcla fluida de agua-líquido que contiene hidrocarburo.

Para evaluar la limpieza final del sólido, la muestra de suspensión a los 120 minutos se trató de la siguiente manera:

- decantar el líquido que contiene hidrocarburo fluido y la fase acuosa de los sólidos sedimentados
- calentar la mezcla en fase fluida a 90°C
- transferir a un embudo de decantación y decantar la fase acuosa (sumidero)
- transferir 500 g de sólidos del suelo (saturados) al aparato de ensayo de flotación descrito en el Ejemplo 5
- añadir fase acuosa a partir de la separación de agua-líquido que contiene hidrocarburo (aproximadamente 1,75 l) a la célula para permitir el desagüe de espuma
- acondicionar (mezclar) durante 2 minutos, después flotar durante 30 minutos. (pH de la solución durante el ensayo 11,7; la calidad de la espuma inicial era mala, pero se mejoró durante el ensayo)
 - terminar la flotación decantar el agua restante
- registrar el peso húmedo del suelo
- secar al aire el suelo durante una noche, registrar el peso seco
- someter la muestra de suelo a análisis para PCB

Los parámetros de suelo limpio fueron los siguientes:

Peso en húmedo (a partir de 500 g de suministro húmedo) 395 g (recuperación ~ 80%)

55 Peso seco 335 g

Contenido de PCB en base seca 48 mg/kg

Estos resultados demuestran la viabilidad de la recuperación de >90% del contenido de PCB del suelo en una única etapa de extracción de agua-líquido que contiene hidrocarburo para producir un contenido de PCB en una fase líquida que contiene hidrocarburo en el intervalo de 1750 mg. El contenido de PCB del suelo limpio era marginal con respecto al criterio de evacuación aplicable (máximo 50 ppm de PCB para asegurar la evacuación segura en el vertedero frente a incineración u otra tecnología de destrucción de PCB requerida para residuos de más de 50 ppm de PCB).

65 De esta manera, será necesaria una segunda etapa contracorriente de extracción con líquido que contiene hidrocarburo con bajo contenido en PCB con la sonicación del líquido que contiene hidrocarburo-agua.

ES 2 287 504 T3

La fase líquida que contiene hidrocarburo procedente de la decantación de agua-líquido que contiene hidrocarburo se transfirió a un sistema de mezcla de laboratorio (de baja intensidad), se calentó a 110-115°C y se trató con dosis en aumento de sodio granular (3 x 0,1 mm) para investigar la eficacia de la reacción de PCB con sodio usando el líquido de extracción que contiene hidrocarburo con alta contenido de PCB, con los siguientes resultados:

5

10	Nº de Muestra	PCB (mg/l)	Dosis de Sodio (g/l)		Notas
			Intervalo	Acumulado	
15	1	1832	0	0	Aumento de concentración desde 1747 debido a evaporación
20	2	126	2,6	2,6	Alta eficacia aparente de sodio
25	3	34	2,6	5,2	Pérdida de eficacia a PCB bajo

30 Estos datos indican una mejora significativa en la eficacia de sodio en comparación con los resultados del Ejemplo 7. Para la reducción de PCB de 1832 a 126 mg/l (destrucción del 93%), el consumo de sodio era de sólo 5 veces la necesidad estequiométrica, comparado con 30 veces para alcanzar 45 mg/kg en el Ejemplo 7. Para la reducción de PCB de 126 a 34 mg/l, el requisito de exceso de sodio estequiométrico aumenta aproximadamente 87 veces, lo que indica claramente el deseo (en términos de eficacia de sodio) de una fase de extracción de líquido que contiene hidrocarburo con alto contenido de PCB. Sin embargo, la eficacia global en este ejemplo (de 1832 a 34 mg/l) es de 35 aproximadamente 10 veces la estequiométrica, que es una mejora muy significativa para el requisito estequiométrico de 30 veces en el Ejemplo 7.

Ejemplo 9

Extracción y Destrucción de PCB de Balastos Eléctricos

40 Se obtuvo una muestra de alquitrán de balasto concentrado a partir de Contech Ltd. Richmond, BC. Contech es una firma que usa tecnología patentada (lavado de desgaste a baja temperatura) para recuperar los componentes metálicos de chatarra de balasto con PCB. La fracción metálica, que contiene típicamente <40 mg/kg de PCB, se vende para una operación de reciclado de cobre. La fracción alquitrana separada (alto contenido de PCB) con compuestos metálicos residuales, papel y escombros se transporta a operadores de incineración de residuos peligrosos con licencia en Alberta para su destrucción.

50 La muestra de alquitrán de balasto proporcionada (11,1 kg, aproximadamente 18 l de volumen, es decir densidad aparente baja) se procesó inicialmente en el sistema piloto de la siguiente manera:

- transferencia de 100 l de querosoeno limpio y 11,1 kg de alquitrán de balasto al tanque de circulación y calentamiento a 105°C mientras se hace circular con la bomba (tiempo de contacto 2 horas a T>60°C)
- 55 • inicio de flujo de gas inerte y generador sónico a 10 kW
- después de 15 minutos de extracción sónica, se toma la muestra inicial para los PCB de la fase líquida que contiene hidrocarburo y se comienza la adición de sodio con incrementos.

60 La fase inicial del ensayo se paró después de 165 minutos de sonicación por dos razones: una alta demanda de sodio y observación visual de partículas de alquitrán no dispersas relativamente grandes. Se realizó una revisión de la bibliografía sobre componentes de balasto y esto puso de manifiesto que el componente de asfalto soplado con aire contiene una alta proporción de materiales fenólicos (eficazmente ácidos).

65 El sistema de ensayo se volvió a encender y se añadieron 150 g de cal viva (óxido de calcio) gruesa y 150 g de cal viva fina para neutralizar los componentes ácidos (que consumen sodio) de la mezcla. La muestra después se trató durante 270 minutos más con sonicación y adición en aumento de sodio.

ES 2 287 504 T3

Los datos se ensayo se resumen de la siguiente manera:

Nº de Muestra	PCB		Adición de sodio		Notas
	Sólidos (mg/kg)	Líquido que contiene hidrocarburo mg/l	Intervalo	Acumulado	
Alquitrán de balasto	1200	•	•	•	± 20% debido a la muestra heterogénea
Nº 1	•	112	0	0	
Nº 2	•	112	125	125	
Nº 3	•	105	0	125	
Nº 4	60	97	150	275	
Nº 5	43	92	0	275	
Parada después de 270 minutos					
Se vuelve a poner en marcha con adición de 30 kg/tonelada de cal					
1A	•	106	0	275	Obsérvese el aumento de extracción al calentar
2A	•	9	125	400	Mejora mayor evidente en la eficacia de sodio
3A	•	6	125	525	
4A	•	8	0	525	
5A	4	7	0	525	

Estos datos confirman la viabilidad del tratamiento de alquitrán de balasto en queróseno por sonicación y reducción de PCB con sodio, además de indicar un efecto favorable de la adición de cal viva respecto a la eficacia de sodio.

ES 2 287 504 T3

El tiempo (270 minutos) de sonicación en caliente requerido para conseguir un contenido de PCB residual de 43 ppm indica la dificultad (respecto al suelo) del comportamiento de extracción del alquitrán de balasto.

Sin embargo, esto puede mitigarse por trituración del material de suministro, que era relativamente grueso (~10% + 1/4").

Ejemplo 10

Ensayo de Confirmación - Eficacia de Sodio Mejorada por Adición de Cal

- Se realizó un ensayo adicional de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 9 con los siguientes ajustes:
- Se usó una nueva muestra de balasto y el contenido de alquitrán del suministro se aumentó a 29 kg/100 l de queroseno
 - El tiempo para la mezcla sónica antes de la adición de sodio se aumentó a 9 horas
 - Se añadió cal (50 g/kg de alquitrán) a la suspensión de alquitrán-queroseno después de 8 horas de mezcla (es decir, 1 hora antes de la primera adición de sodio)
 - Se añadió sodio en incrementos en dos dosis de 1,0 g/l (100 g/100 l de fase líquida que contiene hidrocarburo), permitiendo un tiempo de mezcla de 2 horas entre la adición de sodio y la siguiente muestra para asegurar que se completaba la reacción.

Los resultados analíticos se resumen de la siguiente manera:

Nº de Muestra	PCB		Dosis de sodio (g/100 l)		Notas
	Sólidos (mg/l)	Líquido (mg/l)	Intervalo	Acumulado	
Alquitrán de balasto	1760	-	-	-	+/- 20% debido a la muestra heterogénea
1, Extracción de líquido	-	510	0	0	
2, Primera reducción	-	180	100	100	Mayor aumento en la eficacia inicial de sodio
3, Segunda reducción	-	57	100	200	Equivalente al Ejemplo 9, Muestras 1A y 2A

El contenido de PCB en el extracto de hidrocarburo inicial en el ensayo era mayor que para el Ejemplo 9 debido a la mayor proporción (29 kg/100 l frente a 11,1 kg en el Ejemplo 9) y también al mayor contenido de PCB (1760 mg/kg) de la nueva muestra.

ES 2 287 504 T3

El efecto de la adición de cal sobre la eficacia inicial de sodio en este ensayo se ilustra comparando el cambio en el contenido de PCB en el hidrocarburo para el Ejemplo 9 entre la muestra N° 1 y N° 5 (PCB reducido de 112 a 92 mg/l después de la adición de 275 g de sodio/100 l de extracto) con la reducción de 510 a 180 mg/l de PCB después de la adición de 100 g de sodio/100 l en el actual ensayo, añadiendo cal antes de ninguna adición de sodio. La eficacia de sodio inicial en este ensayo es aproximadamente 60 veces mayor que en el Ejemplo 9 (antes de la adición de cal).

Para el segundo tratamiento con sodio en el presente ejemplo, la reducción en el contenido de PCB (Muestra 3-2; 150-57 = 123 mg/l para adición de sodio de 100 g/100 l) se compara favorablemente con la segunda fase del Ejemplo 9 (Muestra 2A frente 1A; 106-9 = 97 mg/l para una adición de sodio de 125 g/100 l). Sin embargo, la relación de eficacias de sodio entre este ejemplo (muestras 2 y 3) y el Ejemplo 9 (muestras 1A y 2A) es únicamente de 1,6. Considerando la tendencia observada anteriormente a disminuir la eficacia de sodio a menores concentraciones de PCB, estos resultados se consideran equivalentes.

En general, los resultados de este ejemplo confirman el efecto favorable de la adición de cal sobre la eficacia de sodio en el tratamiento de alquitrán de balasto por extracción de PCB en hidrocarburo/destrucción de PCB con sodio.

Por consiguiente, aunque esta invención se ha descrito haciendo referencia a realizaciones ilustrativas, esta descripción no pretende considerarse limitante en ningún sentido. Diversas modificaciones de las realizaciones ilustrativas, así como otras realizaciones de la invención, resultarán evidentes para las personas especialistas en la técnica tras referencia a esta descripción, dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método para tratar medios contaminados con bifenilo policlorado (PCB) que comprende las etapas de:

5 a) combinar dichos medios con un fluido que contiene uno o más hidrocarburos líquidos para formar una mezcla medio/fluido;

b) sonicar dicha mezcla a audio-frecuencia para extraer el PCB del medio hacia el fluido; y

10 c) tratar dicho fluido con metal alcalino que contiene sodio fundido.

2. El método de la reivindicación 1, que incluye las etapas adicionales de calentar dicha suspensión antes de y durante dicha etapa de sonicación.

15 3. El método de la reivindicación 1, en el que dicho medio es suelo.

4. El método de la reivindicación 1, en el que dicho medio es residuo de balasto, tal como alquitrán o brea.

20 5. El método de la reivindicación 1, en el que dicho fluido contiene una mezcla de agua y uno o más hidrocarburos líquidos.

6. El método de la reivindicación 1, en el que dichos hidrocarburos líquidos incluyen queroseno.

25 7. El método de la reivindicación 1, que incluye la etapa adicional de reducir el tamaño de partículas de dicho medio antes de dicha etapa de combinación, siendo dicha etapa de reducción una o más de tamizado, trituración y pulverización de dicho medio.

30 8. El método de la reivindicación 1, que incluye la etapa adicional de secar al aire dicho medio antes de dicha etapa de combinación.

9. El método de la reivindicación 1, en la que dicha etapa de tratamiento tiene lugar durante dicha etapa de sonicación y dicha etapa de sonicación se realiza a una temperatura suficiente para fundir dicho metal alcalino que contiene sodio.

35 10. El método de la reivindicación 9, en el que dicha etapa de sonicación se realiza en un recipiente con una ventilación para liberar gas durante la sonicación.

40 11. El método de la reivindicación 9, en el que dicha etapa de sonicación se realiza en un recipiente con una o más entradas y salidas que pueden transferir dicha mezcla de medio/fluido entre dicho recipiente y un depósito equipado con bomba.

12. El método de la reivindicación 11, en el que dicha etapa de sonicación incluye adicionalmente usar un gas inerte para purgar el espacio superior de dicho depósito y dicho recipiente de sonicación.

45 13. El método de la reivindicación 11, que incluye adicionalmente la etapa de transferir dicha mezcla de medio sonicado/fluido de uno de dichos recipientes de sonicación y dicho depósito a un tanque de sedimentación para separar el líquido sonicado y el medio sonicado.

50 14. El método de la reivindicación 13, que incluye una etapa adicional de sonicar dicho fluido sonicado separado en presencia de metal alcalino que contiene sodio y a una temperatura suficiente para fundir el metal alcalino que contiene sodio.

55 15. El método de la reivindicación 13, que incluye la etapa adicional de tratar dichos medios sonicados separados con agua en una célula de flotación para sacar el líquido que contiene hidrocarburo-PCB residual y la espuma de dichos medios sonicados separados.

16. El método de la reivindicación 15, en el que dicho suelo tratado con célula de flotación se recicla al entorno.

60 17. El método de la reivindicación 15, en el que dicha agua de flotación separada de la espuma, medio y líquido que contiene hidrocarburo se reciclan al entorno después de ajustar el pH.

18. El método de la reivindicación 15, en el que dicha espuma se recicla y se usa como parte de dicho fluido en dicho método.

65 19. El método de la reivindicación 15, en el que dicha célula de flotación incluye un agente de espumado.

ES 2 287 504 T3

20. El método de la reivindicación 15, en el que dicha célula de flotación incluye ajuste del pH con carbonato sódico.

5 21. El método de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de sonicación incluye la adición de cal a dicha mezcla.

22. El método de la reivindicación 21, en el que dicha etapa de sonicación se repite usando dichos medios sonicados con cal y un metal alcalino que contiene sodio a una temperatura suficiente para fundir el sodio.

10 23. El método de la reivindicación 22, en el que dicha etapa de sonicación se realiza en un recipiente sellado que puede ventilarse para liberar gas durante la sonicación.

24. El método de la reivindicación 14, en el que dicho fluido sonicado separado tratado se recicla para usarse como dicho fluido en dicho método.

15 25. El método de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de sonicación usa un equipo de sonicación sin medio de molienda.

26. El método de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de sonicación se realiza en un intervalo de temperaturas de 100-120°C.

20 27. El método de la reivindicación 5, en el que dicha etapa de sonicación se realiza en un intervalo de temperaturas de 80-98°C.

25 28. El método de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de sonicación usa una sonda de resonancia en contacto con dicho fluido.

29. El método de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de sonicación tiene lugar en una o más cámaras montadas axialmente con respecto a un miembro resonante.

30 30. El método de la reivindicación 1, en el que dichos hidrocarburos líquidos contienen uno o más subcomponentes de hidrocarburo que no son líquidos a la temperatura de sonicación.

31. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicha etapa de sonicación se realiza a una temperatura mínima de 100°C.

35 32. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho metal alcalino que contiene sodio es sodio metálico comercialmente puro.

40 33. Un aparato para tratar medios contaminados con bifenilo policlorado (PCB), que comprende:

a) un recipiente de reacción para mantener una mezcla de dicho medio, un fluido que contiene hidrocarburo líquido, y un metal alcalino que contiene sodio fundido, teniendo dicho recipiente de reacción orificios de ventilación para liberar gas durante la sonicación;

45 b) un sonicador sin un medio de molienda para sonicar dicha mezcla a una audio-frecuencia; y

c) un calentador para controlar la temperatura de dicha mezcla y mantener dicho metal alcalino que contiene sodio fundido en estado fundido.

50 34. El aparato de la reivindicación 33, en el que dicho sonicador usa una sonda resonante en contacto con dicha mezcla.

55 35. El aparato de la reivindicación 33, en el que dicho recipiente de reacción está compuesto por una o más cámaras montadas axialmente en un miembro resonante de dicho sonicador.

60

65

FIGURA 1

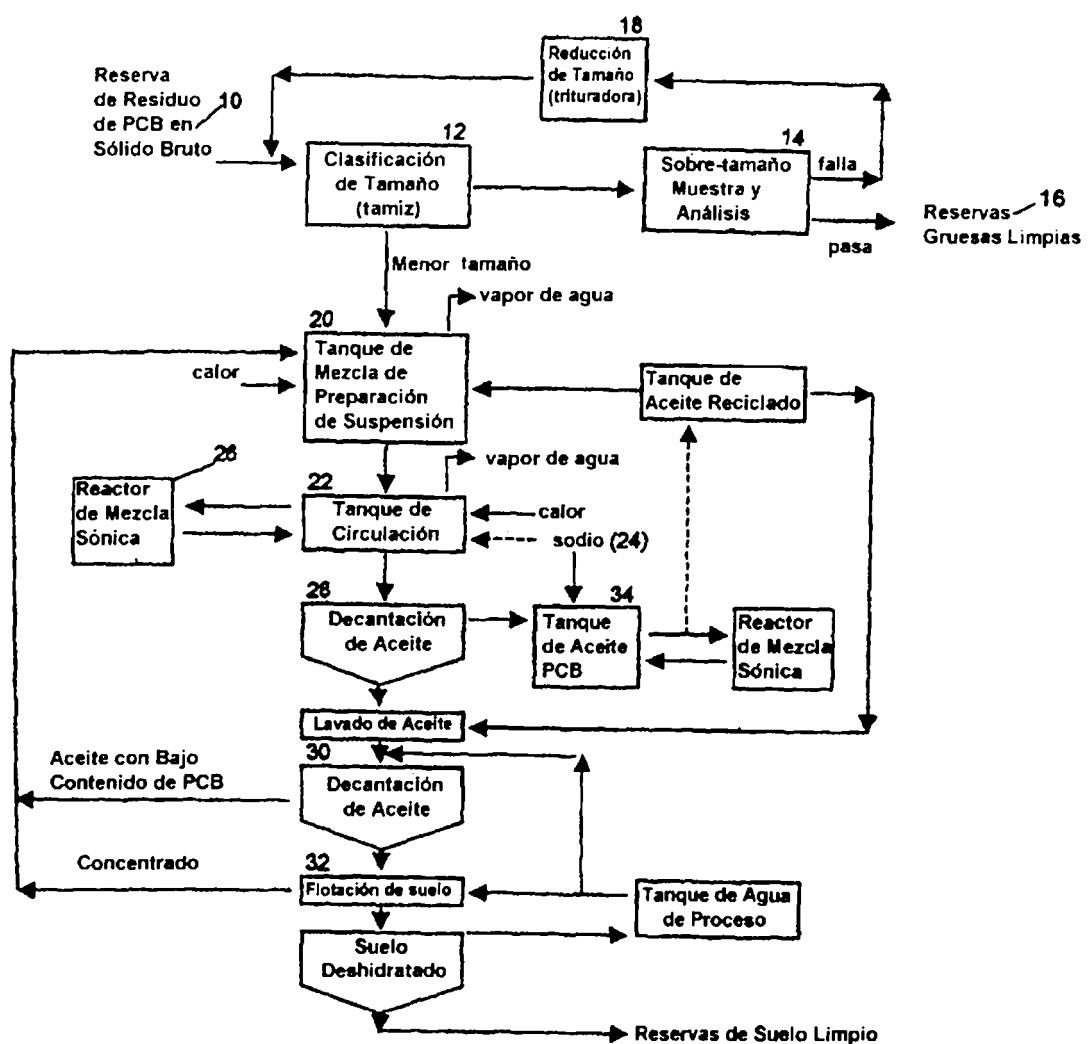


FIGURA 2

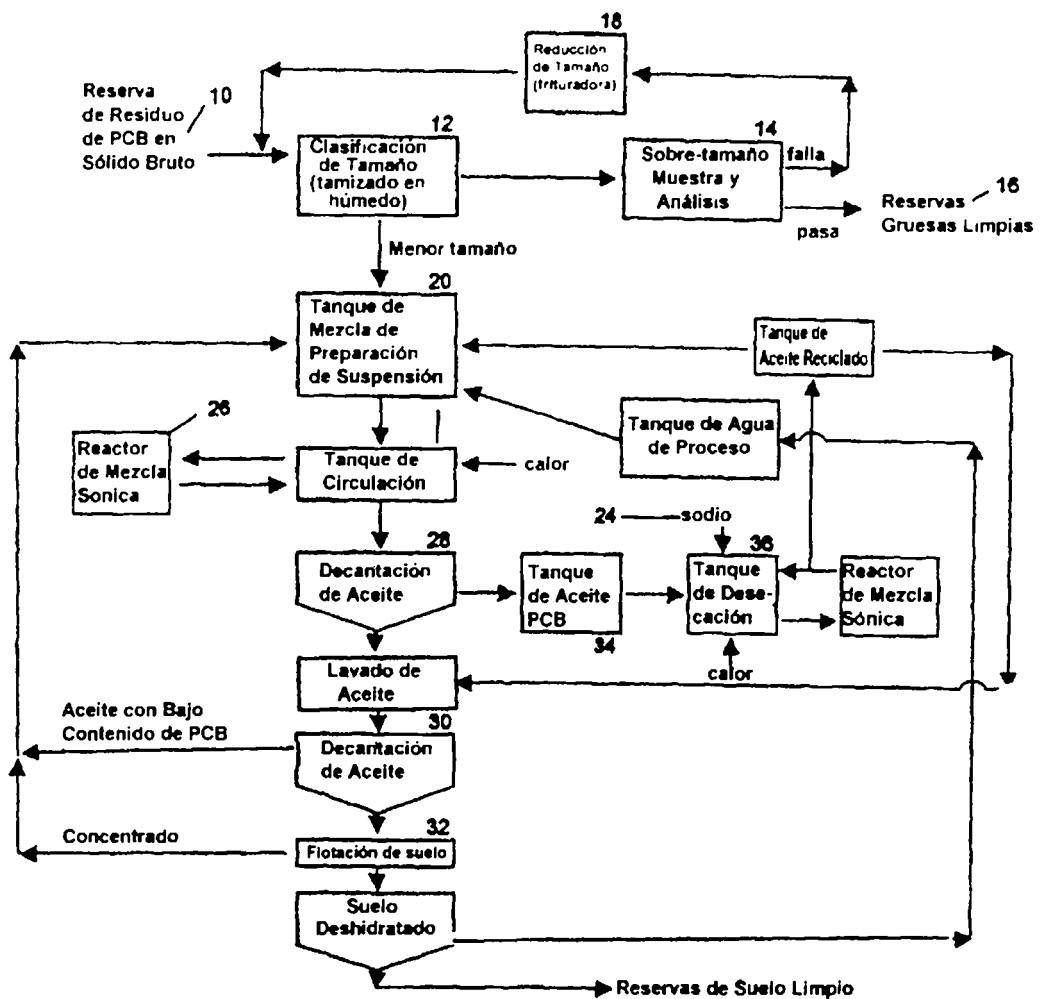


FIGURA 3

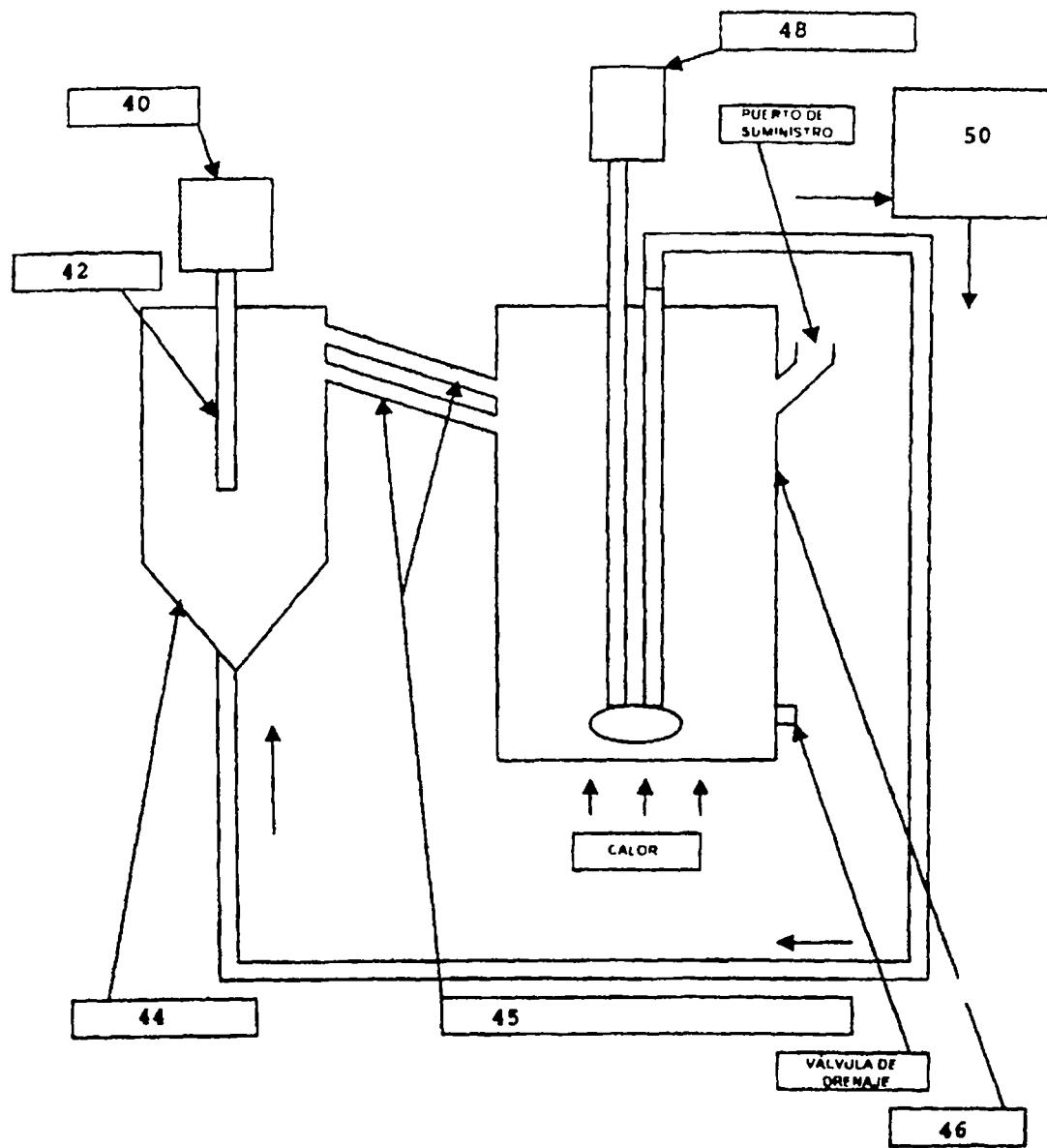


FIGURA 4

