

Tratamiento de Aguas Residuales Industriales

Curso 2009-2010

Bloque III. Tratamientos específicos de vertidos industriales - Parte I

Miguel García Román

Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, UGR

Objetivos del bloque III

- Conocer los dos tipos principales de tratamientos específicos para la eliminación de contaminantes: procesos químicos y físicos.
- Analizar algunos ejemplos de procesos completos de depuración de efluentes industriales con los tratamientos descritos.
- Aplicar los conocimientos de ingeniería química para el cálculo de parámetros característicos de una instalación de oxidación de aguas residuales industriales.
- Introducir al alumno en la búsqueda bibliográfica de artículos científicos y conocer las líneas de investigación en materia de aguas que se desarrollan en la actualidad.

Forma de evaluación del bloque III

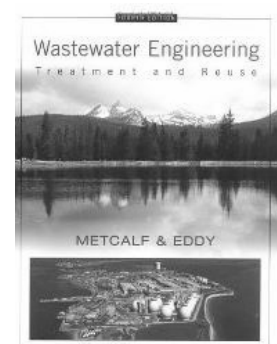
- 60% - Prueba de conocimientos (cuestiones breves de tipo teórico-práctico)
- 40% - Entrega de un ejercicio numérico propuesto.
- La nota se promediará con la del resto de los bloques para obtener la calificación final de la asignatura, que en caso de ser inferior a 5 obligará a presentarse al examen final del 2 de julio.

Distribución de las clases

- **día 19/04** Introducción a las aguas residuales industriales. Tratamientos específicos. Operaciones químicas y físicas (descripción y terminología).
- **día 21/04** Operaciones físicas y químicas (descripción y terminología).
- **día 26/04** Ejemplos aplicación práctica de tratamiento de aguas residuales industriales mediante tratamientos específicos.
- **día 5/05** Seminario de cálculo: parámetros característicos de un proceso de ozonización.
- **día 10/05** Prueba de conocimientos.
- **día 12/05** La investigación en depuración de aguas - Cómo hacer búsquedas bibliográficas (Fecha límite de entrega de casos prácticos)

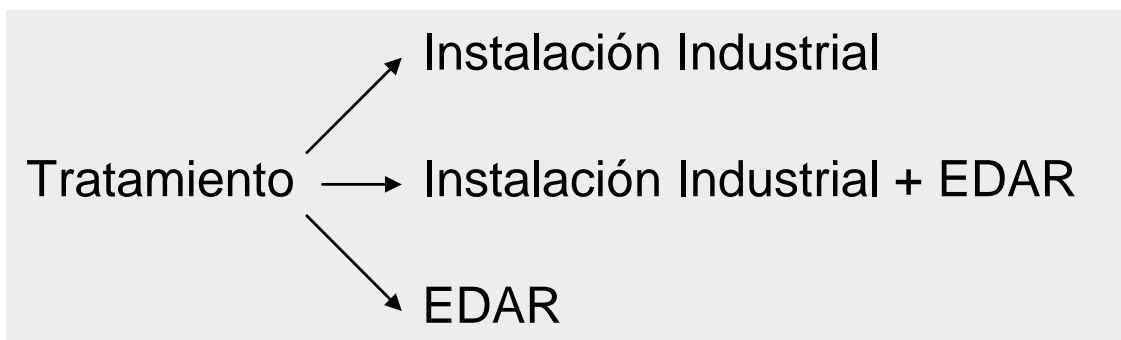
Bibliografía

- **Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales Industriales** (madrid+)
- **Wastewater engineering : treatment and reuse**, Metcalf & Eddy, Mac Graw-Hill, 2003
- **Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems**, Fernando J. Beltran, Lewis Publishers, 2003
- **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**, Simon Parsons (Editor), IWA Publishing, 2004
- **Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use**, Simon Judd and Bruce Jefferson (Editores), Elsevier, 2003
- **Biotreatment of Industrial Effluents**, Doble, M. Elsevier, 2005
- **Biosolids Treatment Processes**, K. Wang et al. (Editores), Humana Press, 2007
- **EPA Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes** (US Environmental Protection Agency)



Características especiales de las aguas residuales industriales:

1. Elevada carga orgánica.
2. Presencia de componentes tóxicos para los microorganismos (que son los responsables de los procesos biológicos de tratamiento).
3. Presencia de sustancias no biodegradables o difícilmente biodegradables.



Aguas Residuales Urbanas...

Tabla 3.5 Composición típica de aguas residuales domésticas no tratadas. (Todos los valores excepto los sólidos sedimentables se expresan en mg/L.)

Constituyente	Concentración		
	Fuerte	Media	Débil
Sólidos totales:	1200	720	350
Disueltos totales	850	500	250
Fijos	525	300	145
Volátiles	325	200	105
En suspensión totales	350	220	100
Fijos	75	55	20
Volátiles	275	165	80
Sólidos sedimentables, ml/L	20	10	5
Demanda bioquímica de oxígeno, a 5 días y a 20 °C (DBO ₅ a 20 °C)	400	220	110
Carbono orgánico total (COT)	290	160	80
Demanda química de oxígeno (DQO)	1000	500	250
Nitrógeno (total como N):	85	40	20
Orgánico	35	15	8
Amoniacal libre	50	25	12
Nitritos	0	0	0
Nitratos	0	0	0
Fósforo (total como P):	15	8	4
Orgánico	5	3	1
Inorgánico	10	5	3
Cloruros ^a	100	50	30
Alcalinidad (como CaCO ₃) ^a	200	100	50
Grasa	150	100	50

^a Los valores deberían incrementarse en la cantidad correspondiente contenida en el agua de suministro.

Parámetros	Concentración
Demanda bioquímica de oxígeno (DBO 5 a 20 °C) sin nitrificación (2).	25 mg/l O ₂

Aguas residuales industriales (I):

Industry/production	Water consumption	Specific waste-water production	Specific pollution volumes	Concentration in the effluent	Remarks
Dairies Milk for consumption Cheese Mixed production	0.7-2.0 m ³ /t 0.7-3.0 m ³ /t 0.7-2.5 m ³ /t	0.7-1.7 m ³ /t 0.7-2.0 m ³ /t 0.7-2.0 m ³ /t	0.4-1.8 kg BOD ₇ /t 0.7-2.0 kg BOD ₇ /t 0.7-2.0 kg BOD ₇ /t	500-1500 g BOD ₇ /m ³ 1000-2000 g BOD ₇ /m ³ 1000-2000 g BOD ₇ /m ³	t = tonne weighed in milk Caution: pH-variations discharge/emission of
Slaughterhouses Slaughtering Slaughtering + meat specialities Meat specialities		3-8 m ³ /tp 3-12 m ³ /tp 1-15 m ³ /tp	7-16 kg BOD ₇ /tp 10-25 kg BOD ₇ /tp 6-15 kg BOD ₇ /tp	500-2000 g BOD ₇ /m ³ 10-20 g Tot-P/m ³ 500-2000 g BOD ₇ /m ³ 500-1000 g BOD ₇ /m ³	tp = tonne product Caution: Strong smell, stiff hair, disinfectants Large variations in the water consumption depending on type of production
Breweries Beer and soft drinks	3-7 m ³ /m ³ *	3-7 m ³ /m ³ *	4-15 kg BOD ₇ /m ³	1000-3000 g BOD ₇ /m ³	m ³ * = product Caution: High pH
Canneries Potatoes (dry peel) Potatoes (wet peel) Beetroots Carrots Peas Mixed production (vegetables) Fish	2-4 m ³ /t 4-8 m ³ /t 5-10 m ³ /t 5-10 m ³ /t 15-30 m ³ /t 20-30 m ³ /tf 8-15 m ³ /t		3-6 kg BOD ₇ /t 5-15 kg BOD ₇ /t 20-40 kg BOD ₇ /t 5-15 kg BOD ₇ /t 15-30 kg BOD ₇ /t 10-50 kg BOD ₇ /t	1000-2000 g BOD ₇ /m ³ 2000-3000 g BOD ₇ /m ³ 3000-5000 g BOD ₇ /m ³ 800-1500 g BOD ₇ /m ³ 1000-2000 g BOD ₇ /m ³ 5000-10000 g BOD ₇ /m ³	t = ton raw material Caution: Flotables tf = ton finished product t = ton raw material
Textile industries The whole industry Cotton Wool Synthetic fibres	100-250 m ³ /t	100-250 m ³ /t 100-250 m ³ /t 50-100 m ³ /t 150-250 m ³ /t	50-100 kg BOD ₇ /t 70-120 kg BOD ₇ /t 15-30 kg BOD ₇ /t	100-1000 g BOD ₇ /m ³ 200-600 g BOD ₇ /m ³ 500-1500 g BOD ₇ /m ³ 100-300 g BOD ₇ /m ³	t = ton raw material Caution: High water temp. extreme pH-value, chlorine gas, hydrogen sulfide gas, dangerous chemicals (allergies)
Tanneries Mixed production Hides Fur	20-70 m ³ /t 20-40 m ³ /t 60-80 m ³ /t	20-70 m ³ /t 20-40 m ³ /t 60-80 m ³ /t	30-100 kg BOD ₇ /t 1-4 kg Cr/t 0-100 kg S ² /t 10-20 kg Tot-N/t	1000-2000 g BOD ₇ /m ³ 30-70 g Cr/m ³ 0-100 g S ² /m ³ 200-400 g Tot-N/m ³	t = ton raw material Caution: chromium, pH-variations, sludge and hair

Fuente: Wastewater Treatment : Biological and Chemical Processes. Henze et al., Springer, 2002

Aguas residuales industriales (II):

Industry/production	Water consumption	Specific waste-water production	Specific pollution volumes	Concentration in the effluent	Remarks
Laundries Wet washing	20-60 m ³ /t	20-60 m ³ /t	20-40 kg BOD ₇ /t 10-20 kg Tot-P/t	300-800 g BOD ₇ /m ³ 10-50 g Tot-P/m ³	t = tonne of washing Laundries using countercurrent wash have approx. 70% lower water consumption but the same emission of pollution (kg BOD ₇ /t) Caution: High temp.
Galvanic industries	20-200 l/m ²	20-200 l/m ² < 1 m ³ /h* max. 10 m ³ /h	3-30 g hm/m ² 2-20 g CN/m ²	Before own treatment approx. 150 g hm/m ³ approx. 100 g CN/m ³ Before own treatment 1-10 g hm/m ³ 0.1-0.5 g CN/m ³	m ² = m ² surface area hm = heavy metals *50% of all galvanoindustries have a flow < 1 m ³ /h. Caution: Solvents, cyanide, extreme pH-value, heavy metals, complex builders
Electrical circuit industries	0.5-1.5 m ³ /m ²	0.5-1.5 m ³ /m ²	100-200 g Cu/m ² 0-5 g Sn/m ² 0-5 g Pb/m ²	100-200 g Cu/m ³ 0-5 g Sn/m ³ 0-5 g Pb/m ³	m ² = m ² laminate
Photolabs	0.5-1.5 m ³ /m ²	0.5-1.5 m ³ /m ²	200-400 g BOD ₇ /m ²	400-700 g BOD ₇ /m ³ 50-100 g EDTA/m ³	m ² = m ² emulsion There are large variations in the pollution Caution: Damage to the skin by contact, allergic reactions
Printing houses	30-40 m ³ /d	30-40 m ³ /d	approx. 7 kg Zn/d approx. 0.04 kg Ag/d approx. 0.03 kg Cr/d approx. 0.01 kg Cd/d	170-230 g Zn/m ³ 1.0-1.3 g Ag/m ³ 0.8-1.0 g Cr/m ³ 0.2-0.3 g Cd/m ³	The expenses are based on an investigation made in the trade. The table shows an average printer with a water consumption of 30-40 m ³ /day Caution: Solvent, acids
Car repair/wash Cars Lorries	approx. 400 l/(Lt) approx. 200 l/(Ht) approx. 1200 l/(Ht)				Caution: Solvent Lt = Low-pressure washing Ht = High-pressure washing

Fuente: Wastewater Treatment : Biological and Chemical Processes. Henze et al., Springer, 2002

Además... CONTAMINANTES EMERGENTES

CONTAMINACIÓN | Investigación de la Universidad de Almería

Los fármacos, el mayor problema de toxicidad en las aguas residuales



Una investigadora toma muestras en la depuradora de El Ejido. (Foto: SINC)

SINC | Madrid

Actualizado lunes 09/03/2009 18:20 horas

Los contaminantes más problemáticos en las aguas residuales españolas provienen fundamentalmente de los fármacos que consumimos y

Sociedad

Redacción

8/11/2008

El vertido de antibióticos al río Ebro afecta de forma negativa a la fauna fluvial

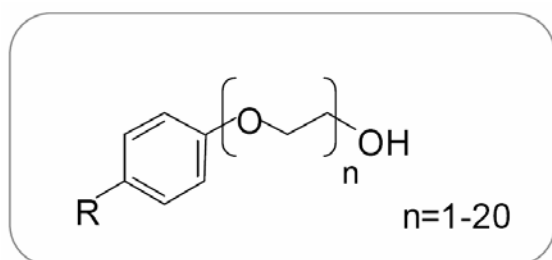
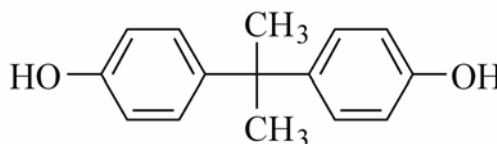
Evitar los vertidos contaminantes al agua y concienciar a la sociedad de no actuar de forma irresponsable con el medio ambiente, como tirar los medicamentos caducados por el inodoro, son algunas de las soluciones para atajar el problema de la contaminación del agua.

Zaragoza.- "Aunque la presencia de fármacos, sobre todo antibióticos, no afecta en un principio a la salud de los seres humanos, sí está afectando de forma negativa a la salud de la fauna del río Ebro, sobre todo a las especies más sensibles, que están teniendo ya problemas cardiovasculares", ha explicado el investigador del Instituto de Investigaciones Ambientales de Barcelona, perteneciente al Centro Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Damià Barceló.

Según ha puesto de manifiesto este experto durante su ponencia Presencia de contaminantes emergentes en el agua del Ebro, que ha tenido lugar este sábado en el marco del IV Congreso Nacional de Periodismo Sanitario, "en cuanto a las soluciones para evitar esta contaminación, destacan la mejora de las depuradoras y técnicas depuradoras, evitar los vertidos contaminantes al agua y concienciar a la sociedad de no actuar de forma irresponsable con el medio ambiente, como tirar los medicamentos caducados por el inodoro".



Es necesario concienciar para actuar de forma responsable con el medio ambiente



17
votos

04-11-2009 19:24

Detectados restos de medicamentos en el agua potable de Madrid

Categoría: Salud | Tipo: Reportaje | Tags: agua agua potable cafeína contaminación medicamentos nicotina ríos Madrid | 1 Comentario

Una investigación reciente ha detectado la presencia de restos de al menos 55 medicamentos en los ríos más importantes de la Comunidad de Madrid y en el agua potable de la capital española

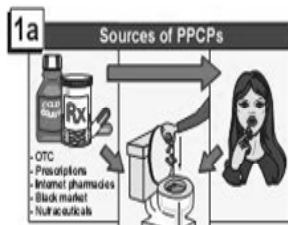


El descubrimiento se debe a un trabajo desarrollado por el grupo de investigación en Salud Pública y Ecotoxicología "ToxAmb" de la Universidad Rey Juan Carlos (URJC). En el estudio se han hallado restos de 55 medicamentos y 3 metabolitos de los principales grupos terapéuticos en los principales ríos madrileños y en el agua potable de las principales zonas de abastecimiento de la región

CONTAMINANTES EMERGENTES

Son contaminantes no reconocidos como tales, y por tanto en muchos casos no regulados, cuya presencia en el medioambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma.

- Verdaderamente nuevos:
 - Fármacos o pesticidas de nueva generación
 - Arseniuro de galio
- Sustancias ya presentes en el medioambiente, pero que han sido recientemente detectadas por:
 - Avances en el análisis químico (sensibilidad de los métodos de análisis, capacidad para detectar compuestos distintos del objetivo, etc.)
 - Análisis de materiales en los que previamente no se "buscaba", como por ejemplo los alimentos



Origins and Fate of PPCPs† in the Environment

†Pharmaceuticals and Personal Care Products



U.S. Environmental Protection Agency
Office of Research and Development
National Exposure Research Laboratory
Environmental Sciences Division
Environmental Chemistry Branch

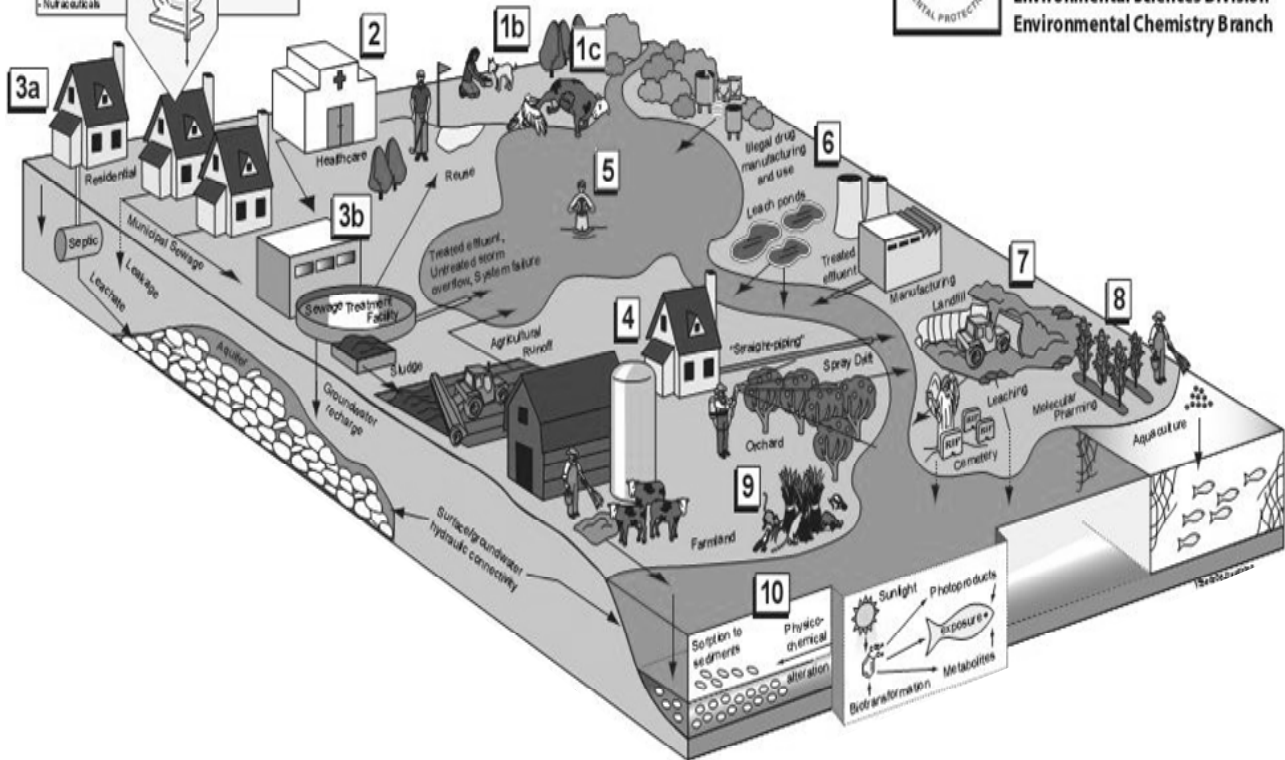


Tabla 1

Clases de compuestos emergentes (Barceló, 2003)

Clase de compuesto	Ejemplos
Productos farmacéuticos	
Antibióticos usados en veterinaria y medicina	Trimetoprim, eritromicina, lincomicina, sulfametoxazol
Medicamentos analgésicos y anti-inflamatorios	Codeína, ibuprofen, acetaminofen, ácido acetilsalicílico, diclofenac, fenoprofen
Medicamentos psiquiátricos	Diazepam
Reguladores de lípidos	Bezafibrate, ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico
β-bloqueantes	Metoprolol, propranolol, timolol
Medios de contraste de Rayos X	Iopromide, iopamidol, diatrizoato
Esteroides y hormonas (anticonceptivos)	Estradiol, estrona, estriol, dietilstilbestrol
Productos de cuidado personal	
Perfumes	Musks nitro, policíclicos y macrocíclicos
Agentes de protección solar	Benzofenona, metilbenzilidene camfor
Repelentes de insectos	N,N-dietiltoluamida
Antisépticos	Triclosan, clorofeno
Detergentes tensioactivos y sus metabolitos	Alquilfenoles etoxilados, alquilfenoles (nonilfenol y octilfenol), alquilfenol carboxilados
Retardadores de llama	Difenil éteres polibrominados (PBDEs), Tetrabromo bisfenol A, Tris(2-cloroetil)fosfato
Aditivos y agentes industriales	Agentes quelantes (EDTA), sulfonatos aromáticos
Aditivos de la gasolina	Dialquil éteres, Metil- <i>t</i> -butil éter (MTBE)
Subproductos de desinfección	Yodo-THMs, bromoácidos, bromoacetnitrilos, bromoaldehidos, cianoformaldehido, bromato, NDMA

Tratamientos Convencionales

Incluyen las operaciones encuadradas en los pretratamientos y en los niveles primario y secundario, tales como el desbaste, la sedimentación, la flotación, la coagulación-floculación y los tratamientos biológicos.

Tratamientos Específicos

Son procedimientos que permiten la eliminación de contaminantes que no pueden ser eliminados mediante los tratamientos convencionales. Pertenecen al nivel terciario de depuración.

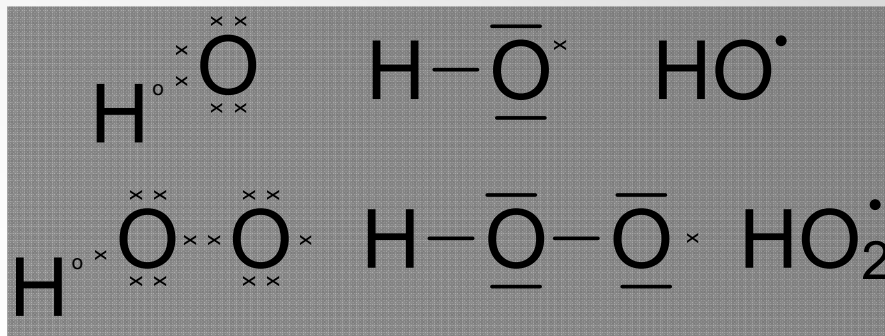
Pueden clasificarse en dos grandes grupos, en función del principio en el que se basan:

1. **Químicos:** Por medio de reacciones químicas, fundamentalmente de oxidación, se cambia la naturaleza química del contaminante para transformarlo en una sustancia inocua o que pueda ser fácilmente eliminada mediante tratamientos convencionales.
2. **Físicos:** No se modifica la estructura química del contaminante, sino que se elimina éste mediante técnicas como filtración (fundamentalmente con membranas), la adsorción o el intercambio iónico, que lo retienen y separan del agua.

Tratamientos Químicos

Oxidación

1. **Oxidación directa o química:** Utilizan un oxidante primario o directo, normalmente el oxígeno molecular, como agente oxidante.
2. **Oxidación avanzada:** Utilizan especies radicalarias (HO_2^\cdot ; HO^\cdot) como agentes oxidantes, de tal forma que se diseña el proceso para promover su formación. Esta operación es preferible a la primera, dado que la velocidad de esta reacción es más elevada que la de la oxidación directa con oxígeno o con ozono.



1. Técnicas de oxidación directa

a) Incineración:

1. Consiste en la oxidación térmica en presencia de oxígeno (es decir, en la combustión) del contaminante en fase gaseosa.
2. Resulta útil únicamente cuando se trata de pequeños caudales de agua residual, y además la concentración del contaminante a eliminar es elevada (por ejemplo, lodos de alto contenido en sólidos).
3. En caso contrario será necesario desecar previamente el residuo, utilizar combustible auxiliar o ambas cosas.

1. Técnicas de oxidación directa

b) Oxidación húmeda no catalítica (Wet Air Oxidation):

1. Se trata de la oxidación en fase líquida de la materia orgánica utilizando aire u oxígeno que es dispersado (burbujeado) en el agua residual.
2. La química del proceso es en parte radicalaria, pero a pesar de ello no se considera un proceso de oxidación avanzado, porque las condiciones no favorecen dicha vía oxidativa.
3. Se realiza a altas temperaturas y presiones (hasta 350°C y 200 bar), y su rendimiento es del 75 al 90% de la DQO.
4. Los primeros desarrollos WAO se emplearon en la industria papelera (patente 1915), pero su mayor impulso lo supuso el proceso ZIMPRO, implantado a nivel comercial en los años 60.
5. Son adecuados para tratamiento de efluentes con DBO elevada (por encima de 5000 mg/L).

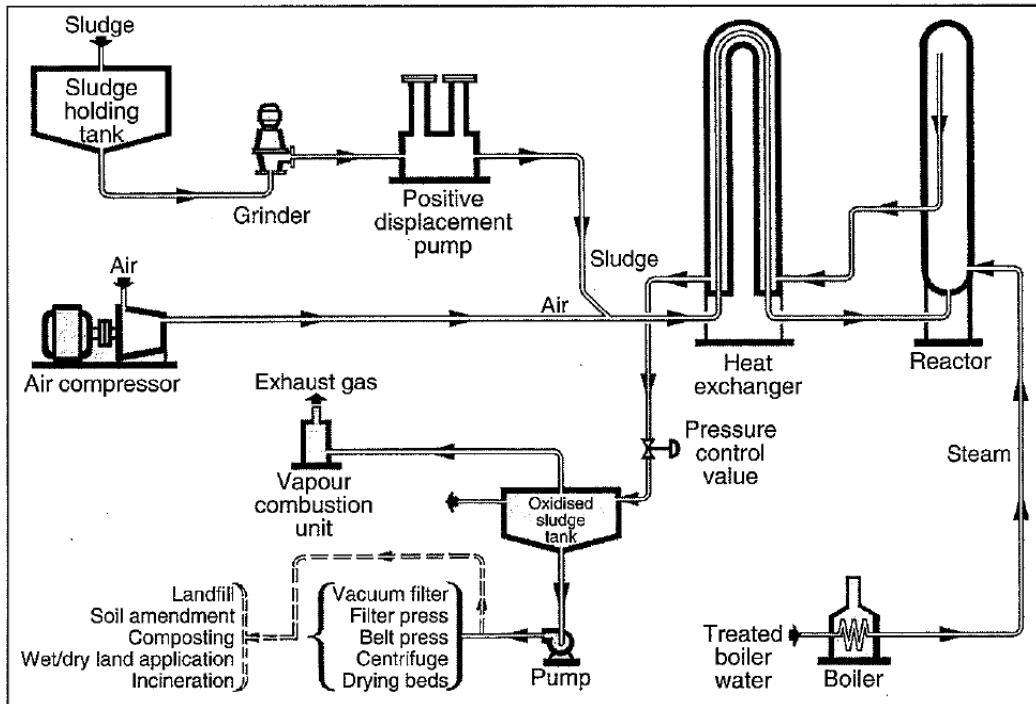
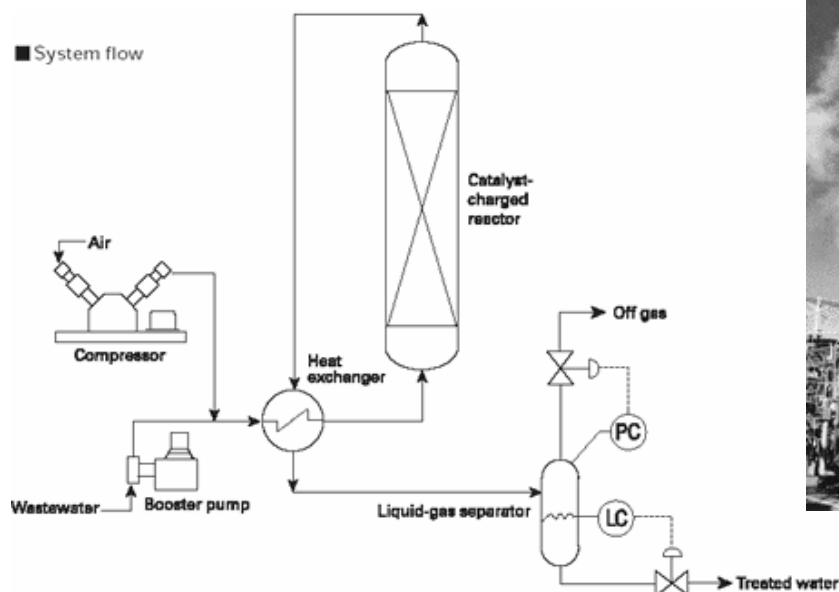


Figure 10.6 Flow diagram of the Zimpro® LPO process for TSC.

1. Técnicas de oxidación directa

c) *Oxidación húmeda catalítica (Catalytic Wet Air Oxidation):*

1. A diferencia de la WAO, utiliza catalizadores (normalmente metales u óxidos metálicos soportados).
2. Permite conseguir una mineralización más completa, de hasta el 99% de la DQO, y en condiciones más moderadas de presión (15 – 50 bar) y temperatura (120 – 250°C).
3. La CWAO se han empleado con catalizadores homogéneos, como Fe^{2+} o sales de cobre. Procesos con catalizadores heterogéneos han sido desarrollados por Dupont (1950) y varias compañías japonesas.



The catalysts which were developed entirely by Nippon Shokubai are charged into the reactor, and they are cylindrical pellets.

1. Técnicas de oxidación directa

d) Oxidación húmeda supercrítica (Supercritic Wet Air Oxidation):

1. Trabaja en condiciones supercríticas, que en el caso del agua se encuentran por encima de 647.3°C y 218.3 atm.
2. En esas condiciones la reacción transcurre en un medio homogéneo, y es capaz de oxidar completamente a una amplia variedad de contaminantes.
3. Inconvenientes: Extremas condiciones de operación, que, además del elevado coste que suponen, traen consigo alta probabilidad de corrosión y aparición de incrustaciones.
4. Se encuentra aún en fase de desarrollo precomercial

2. Procesos de oxidación avanzada

Características generales:

- 1. La alta reactividad del radical hidroxilo hace que sean técnicas poco selectivas, pero esto puede ser hasta una ventaja para el tratamiento de aguas residuales industriales.**
- 2. Se trata normalmente de procesos costosos, debido al coste de los reactivos (O_3 , H_2O_2) y en algunos casos de la energía necesaria, de modo que es necesario usarlos junto con otros métodos, tales como la adsorción o los tratamientos biológicos, para hacerlos viables.**
- 3. Están especialmente indicados para DQO por debajo de 5000 ppm, ya que para valores superiores los elevados consumos de reactivos hacen más interesantes los métodos de oxidación directa en vía húmeda.**
- 4. La aplicación industrial de los POA aún se halla, en la mayoría de los casos, en fase de desarrollo precomercial. La mayor parte de los procesos implantados a nivel comercial usan ozono, peróxido de hidrógeno o radiación UV.**

2. Procesos de oxidación avanzada

Clasificación general:

- 1. Procesos que no requieren un aporte directo de energía.**
- 2. Procesos que necesitan el aporte directo de energía para conseguir la eliminación de la materia orgánica. Dicho aporte se realiza mediante radiaciones UV, ultrasonidos o electricidad.**

2. POA – Procesos sin aporte de energía

a) Ozonización en condiciones alcalinas:

1. Estas condiciones son ideales para favorecer la reacción de oxidación por vía radicalaria, la cual es de 10^6 a 10^9 veces más rápida que la oxidación directa por el ozono.
2. Dada la poca estabilidad del ozono, es necesario generarlo "in situ", lo que aumenta el costo de los procesos de oxidación con ozono. Además los aniones carbonato y bicarbonato, presentes en las aguas naturales, pueden neutralizar los radicales.
3. Está generando preocupación al respecto de los tratamientos con ozono la formación de bromatos a partir de los bromuros presentes en el agua, ya que los bromatos están cuestionados por su posible efecto cancerígeno (esto es especialmente relevante cuando se pretende reutilizar el agua y por supuesto en los tratamientos de potabilización).
4. Todo sistema de ozonización consta de:
 - a. Suministro de gas de alimentación
 - b. Generador de ozono
 - c. Contactor agua-ozono
 - d. Sistema de destrucción del ozono sin reaccionar

Ozonización en condiciones alcalinas

Reaction	Rate Constant
Initiation Reaction	
$O_3 + OH^- \xrightarrow{k_8} HO_2^- + O_2^{\bullet}$ *	$40 M^{-1}sec^{-1}$
$O_3 + HO_2^- \xrightarrow{k_{12}} HO_2^{\bullet} + O_3^-$	$2.2 \times 10^6 M^{-1}sec^{-1}$
Propagation Reactions	
$HO_2^{\bullet} \xrightarrow{k_9} O_2^{\bullet} + H^+$	$7.9 \times 10^5 sec^{-1}$ ²⁵
$O_2^{\bullet} + H^+ \xrightarrow{k_9} HO_2^{\bullet}$	$5 \times 10^{10} M^{-1}sec^{-1}$ ²⁵
$O_3 + O_2^{\bullet} \xrightarrow{k_2} O_3^- + O_2$	$1.6 \times 10^9 M^{-1}sec^{-1}$
$O_3^- + H_2O \xrightarrow{k_{10}} HO^{\bullet} + O_2 + OH^-$	$20-30 M^{-1}sec^{-1}$
$O_3^- + HO^{\bullet} \xrightarrow{k_{11}} HO_2^{\bullet} + O_2^-$	$6 \times 10^9 M^{-1}sec^{-1}$
$O_3 + HO^{\bullet} \xrightarrow{k_6} HO_2^{\bullet} + O$	$3 \times 10^9 M^{-1}sec^{-1}$
$HO_2^- + H^+ \xrightarrow{k_{12}} H_2O_2$	$5 \times 10^{10} M^{-1}sec^{-1}$ ²⁵
$H_2O_2 \xrightarrow{k_{12}} HO_2^- + H^+$	$0.25 sec^{-1}$ ²⁵
Termination Reactions	
$O_3 + HO^{\bullet} \xrightarrow{k_{T3}} O_3 + OH^-$	$2.5 \times 10^9 M^{-1}sec^{-1}$
$HO^{\bullet} + CO_3^{2-} \xrightarrow{k_{C2}} OH^- + CO_3^{\bullet}$ *	$4.2 \times 10^8 M^{-1}sec^{-1}$
$CO_3^{\bullet} + O_3 \xrightarrow{k_{T4}} (O_2 + CO_2 + O_2^-)$ *	No data given

Sistemas para Ozonización (I)

Alimentación (gas de partida)

- Se usa aire, mezclas nitrógeno/oxígeno u oxígeno puro.
- Producción con aire:
 - ✓ La presencia de N_2 ayuda a la formación de ozono, si bien también se formarán pequeñas cantidades de NO_x .
 - ✓ Al ser poca la concentración de O_2 en el aire, no es posible alcanzar grandes concentraciones de O_3
 - ✓ El aire debe estar libre de impurezas como: agua, HC, solventes y polvo.

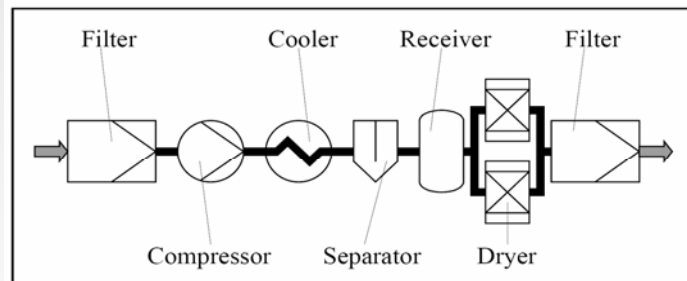


Figure 2. Typical arrangement of an air dryer system for feedgas preparation

- Producción con oxígeno:
 - ✓ El uso de oxígeno puro o aire enriquecido, permite aumentar la concentración final de ozono, por lo que resulta económicamente más favorable.
 - ✓ Cuando se usa oxígeno puro se le incorpora una pequeña cantidad de N_2 para mejorar la eficiencia.
 - ✓ Fuentes de oxígeno: generación in situ (por adsorción del N_2 del aire), oxígeno líquido, oxígeno gaseoso a alta presión.

Sistemas para Ozonización (II)

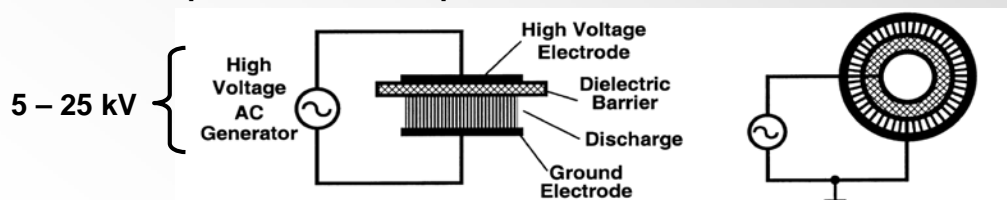
Generación de ozono:

- descarga eléctrica
- radiación:
 - UV
 - gamma
 - alfa

Methods	Energy yield (g/kWh)	Ozone concentration
Electric discharge in oxygen	Up to 150	Up to 6 vol %
Electrolysis of water	Up to 12	Up to 20%
Photochemical		
1850–2537 Å	Up to 25	Up to 0.25%
1400–1700 Å		Up to 3.5%
Radiochemical		
Using O_2 gas	220	60 ppm
Using liquid O_2	108	5 mole %
Thermal	56	0.33 mole %

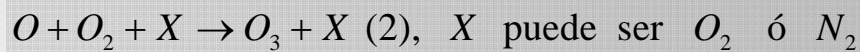
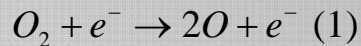
Fundamentos de la generación de ozono por descarga eléctrica

- Dos tipos: corona (CD, de Corona Discharge) o con barrera dieléctrica (DBD, de Dielectric Barrier Discharge)
- La DBD es la forma utilizada en todos los modernos generadores industriales de ozono. En ella se coloca un dieléctrico entre los dos electrodos entre los que se establece el campo eléctrico. Siempre se usa corriente alterna.

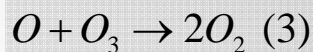


Sistemas para Ozonización (II)

- Las ventajas de la DBD estriban en que permite producir plasma (gas ionizado) a temperatura y presión atmosféricas, usando una fuente de corriente alterna.
- Reacciones implicadas en la producción de ozono por descarga eléctrica:



- La presencia de nitrógeno incrementa notablemente la eficacia de producción de O_3 , al proporcionar rutas adicionales para la disociación del O_2 .
- La descomposición del O_3 se produce al chocar las moléculas de éste con átomos de oxígeno.



- La reacción (3) implica la necesidad de controlar la formación de átomos de O, de forma que no comience a predominar la destrucción del ozono.
- El aumento de temperatura también favorece la destrucción de ozono.

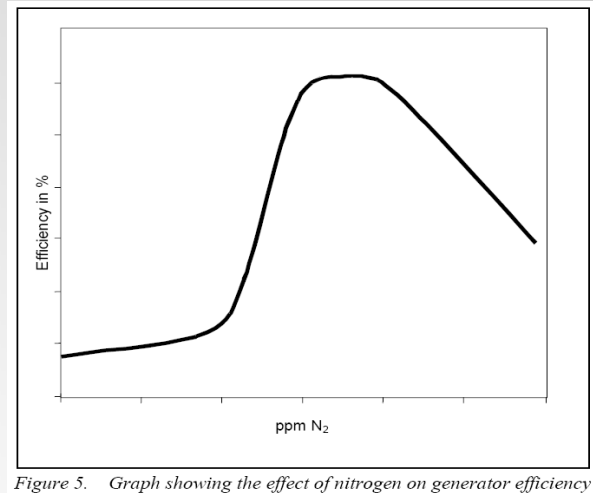


Figure 5. Graph showing the effect of nitrogen on generator efficiency

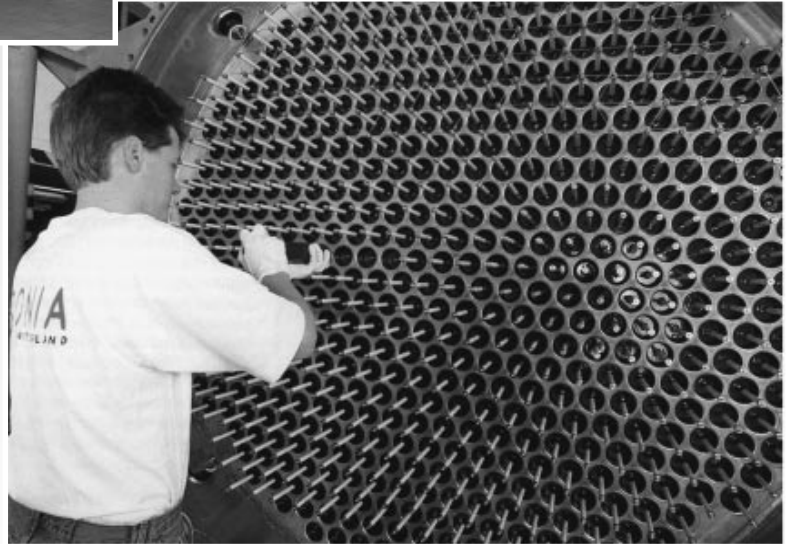
Sistemas para Ozonización (III)

Generadores industriales de ozono

- Los modernos generadores industriales usan tubos de acero inoxidable de 20 a 50 mm de \varnothing y de 1 a 3 m de longitud.
- En el interior de los mismos se montan tubos de vidrio (dieléctrico), dejando una corona circular de 0.5 a 1 mm, que es por donde circula el gas de alimentación. La cara interna de los tubos de vidrio se conecta a una fuente eléctrica de alto voltaje (5 a 20 kV). Los tubos de acero actúan como tierra.
- Actualmente se usan elevadas frecuencias, lo que permite trabajar a menor potencial (5 frente a 20 kV), y prolongar la vida del dieléctrico.
- A evitar:
 - ✓ Excesivo calentamiento, ya que favorece la descomposición del O_3 .
 - ✓ Concentraciones elevadas de átomos de O, porque favorecen la formación de O_2 (recombinación o reacción con el O_3 formado).
- Por el exterior de los tubos de acero circula agua para refrigerar (igual configuración que un cambiador de calor de carcasa y tubos)
- Los generadores modernos, permiten obtener hasta 5% de ozono con aire y 18% con oxígeno, llegando a producir 100 kg/h de ozono.

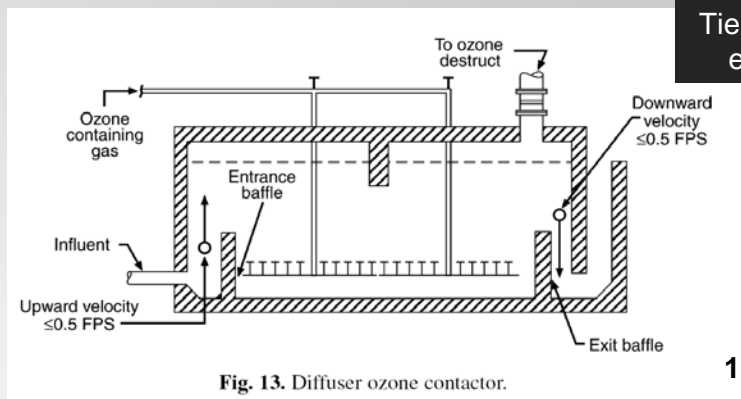


Generadores de ozono para tratamiento de agua (Ozonía Ltd.)

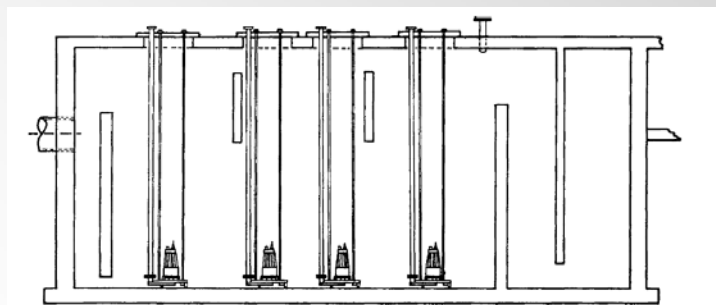


Interior de un generador para 60 kg/h de ozono (Ozonía Ltd.)

Sistemas para Ozonización (II): Contactores Gas-Sustrato



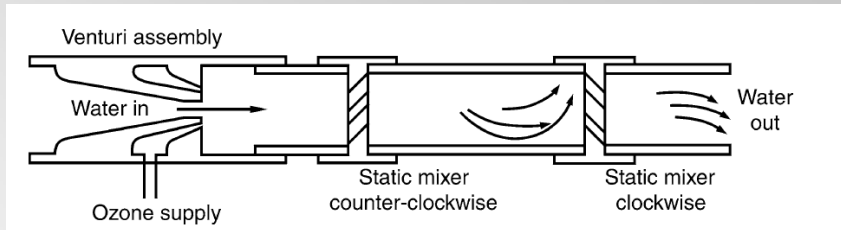
Reactor de Burbujeo



2 Fig. 12. Multicompartiment turbine ozone contactor.

Contactador con turbinas

Sistemas para Ozonización (II): Contactores Ozono - Agua

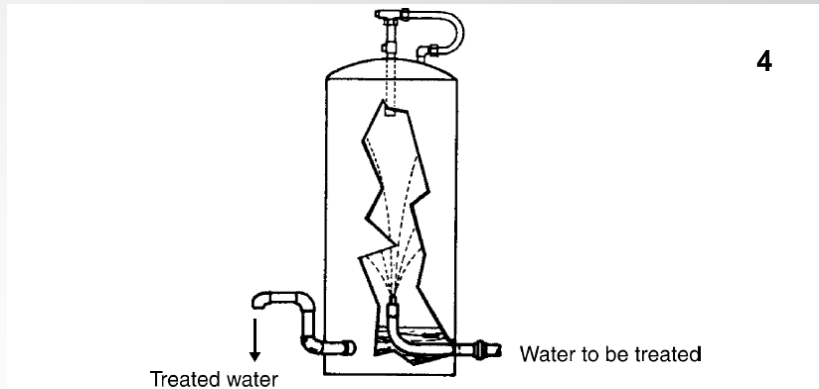


3

Fig. 10. In-line ozone contactor.

¡Pérdidas de carga elevadas!

Contactor "en línea"



4

Fig. 11. Film layer purifying chamber (FLPC) ozone contactor.

Cámara de pulverización

Sistemas para Ozonización (II): Contactores Gas-Sustrato

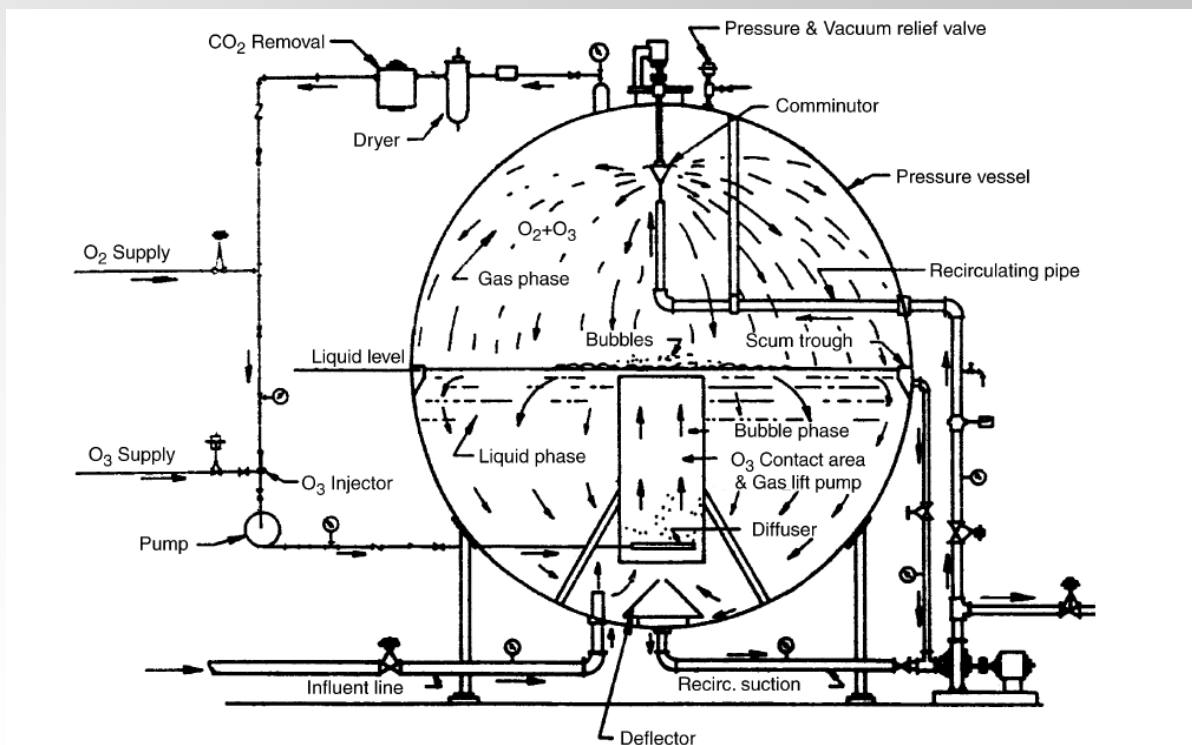


Fig. 14. Pressurized oxygen-ozone contactor (hyperbaric reactor vessel).

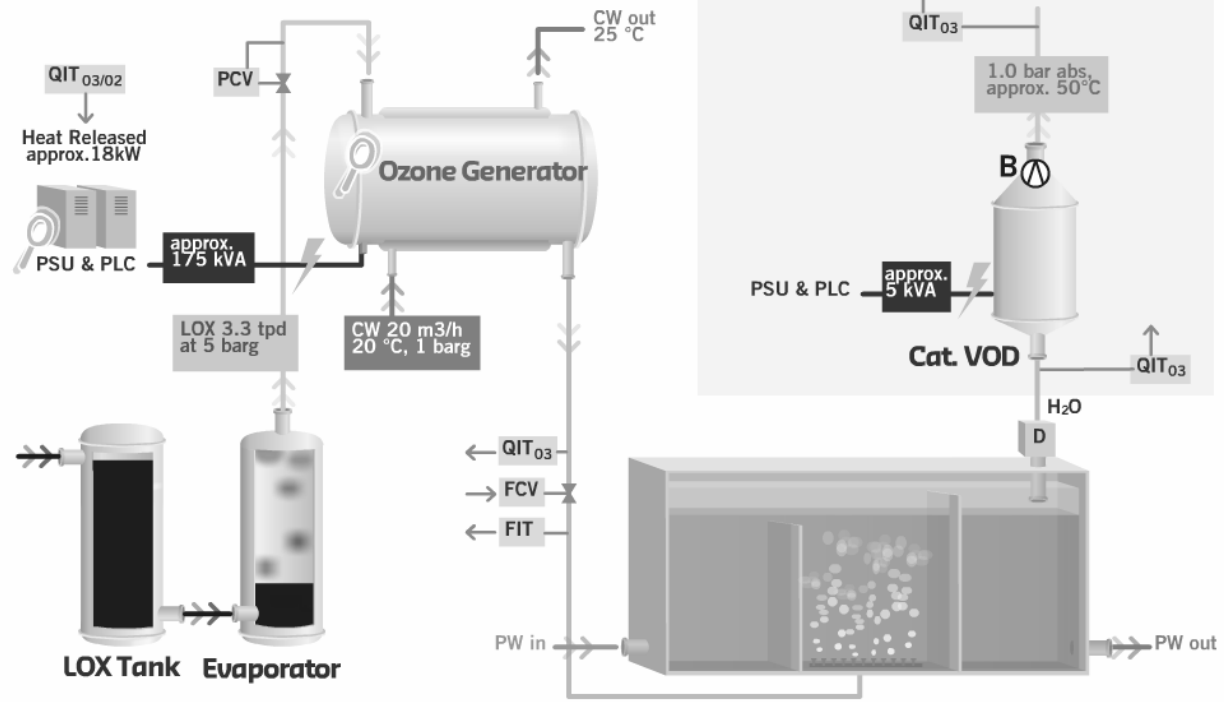
5

Reactor a presión

Ejemplo de planta completa (Degremont Technologies, Ozonia)

Ozone Plant for Potable Water Treatment

15 kgO₃/h at 11 % by Weight / Diffusion with Porous Diffusers



- C = Compressor
- B = Blower Process & Ambient
- D = Demister
- LOX = Liquid Oxygen
- PLC = Programmable Logic Controller
- Cat.VOD = Catalytic Vent Ozone Destructor
- PW = Potable Water
- PSU = Power Supply Unit
- CW = Cooling Water
- QIT = Ozone & Oxygen Monitor
- FCV = Automatic Flow Control Valve
- FIT = Flow Indicator Transmitter
- PCV = Pressure Control Valve

Procesos para Ozonización

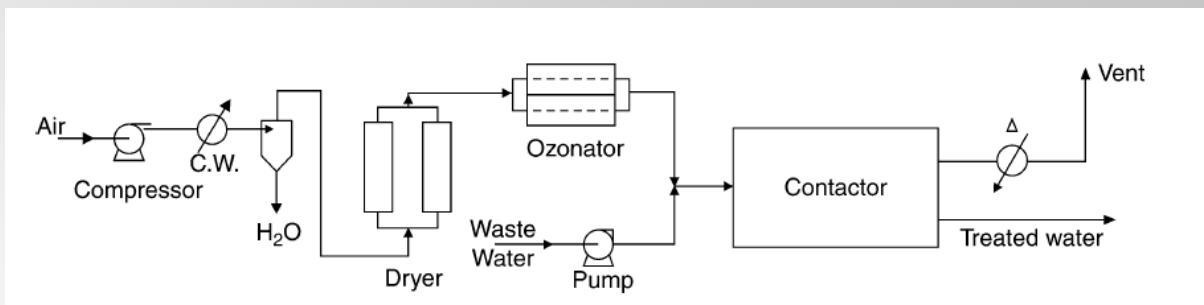


Fig. 20. Open-loop ozonation system using air (Source: W. R. Grace & Co.).

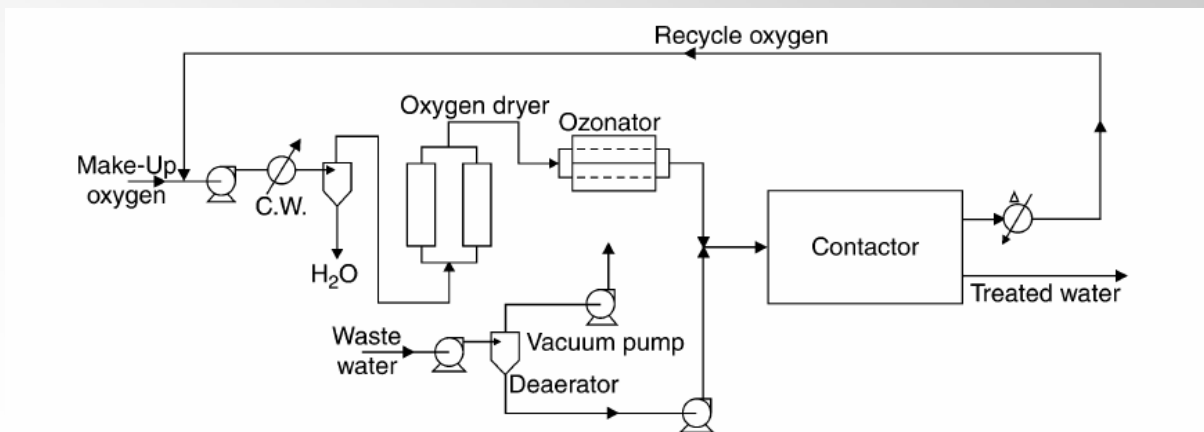
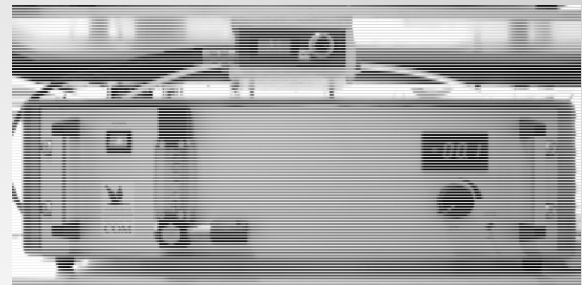
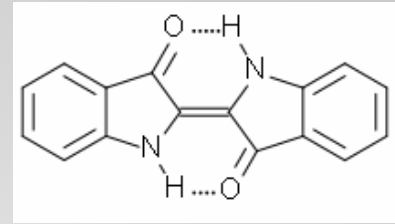


Fig. 22. Closed-loop ozonation system using oxygen (Source: W. R. Grace & Co.).

Eliminación de índigo mediante ozonización en medio alcalino

- Es el colorante azul de tipo azoico, usado en las prendas vaqueras (“blue jeans”)
- Originalmente extraído de las plantas, hoy día es sintético.
- Su toxicidad oral es baja
- Es poco biodegradable



2. POA – Procesos sin aporte de energía

b) Ozonización con peróxido de hidrógeno:

1. En este caso se aprovecha la reacción entre el O_3 y el H_2O_2 para la formación de radicales hidroxilo:

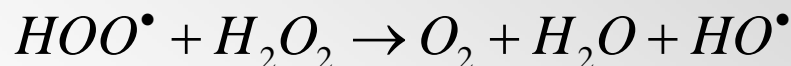


2. La dosis de H_2O_2 debe ser precisada mediante experimentos previos.

2. POA – Procesos sin aporte de energía

c) *Oxidación con peróxido de hidrógeno y catalizador (Proceso Fenton)*

1. Estos métodos aprovechan la reacción entre el H_2O_2 y el catión ferroso (Fe^{2+}) para formar radicales hidroxilo.



2. La regeneración del hierro en forma ferrosa se produce normalmente por la reacción:



2. POA – Procesos sin aporte de energía

c) *Proceso Fenton (continuación):*

3. La velocidad de generación de radicales depende de la concentración de hierro (II), al ser la reacción de éste con el H_2O_2 la que determina su formación.
4. Inconvenientes de la técnica: Los productos de la reacción, como los ácidos orgánicos, retiran al Fe^{2+} del ciclo catalítico; presenta alta sensibilidad al pH, siendo el intervalo óptimo el comprendido entre 3 y 6; requiere de la posterior eliminación del catalizador, lo que se puede hacer mediante floculación con cal.
5. Es adecuado como pretratamiento cuando la carga orgánica del agua es superior a 500 ppm de DQO.
6. Puede llegar a eliminar un 80% de la DQO inicial.

Tratamiento “in-situ” de aguas contaminadas mediante proceso Fenton (fuente: Geo-Cleanse International, Inc., www.geocleanse.com)

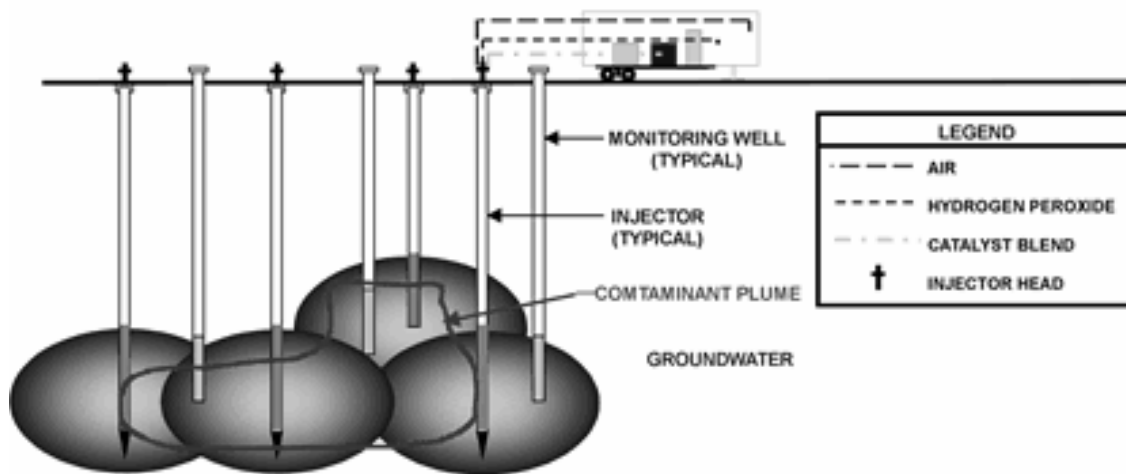
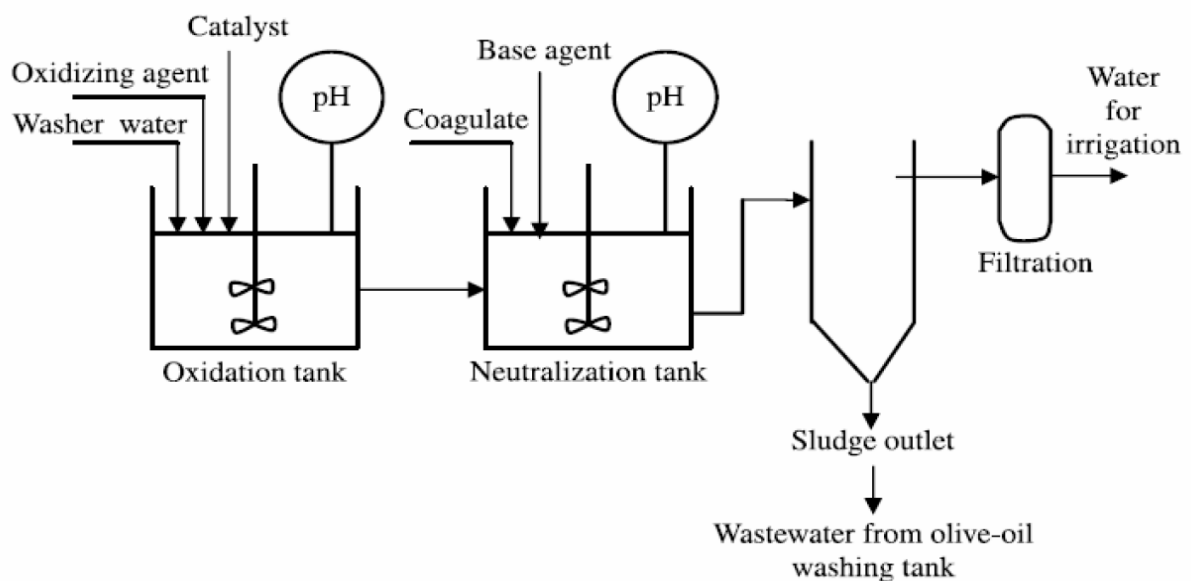


Diagrama de flujo de un Sistema Fenton para el tratamiento de aguas residuales de la producción de aceite de oliva y su reutilización como aguas de riego. El proceso se encuentra funcionando a semi-industrial (3-5 m³/h) en una almazara situada en Baeza (Jaén).



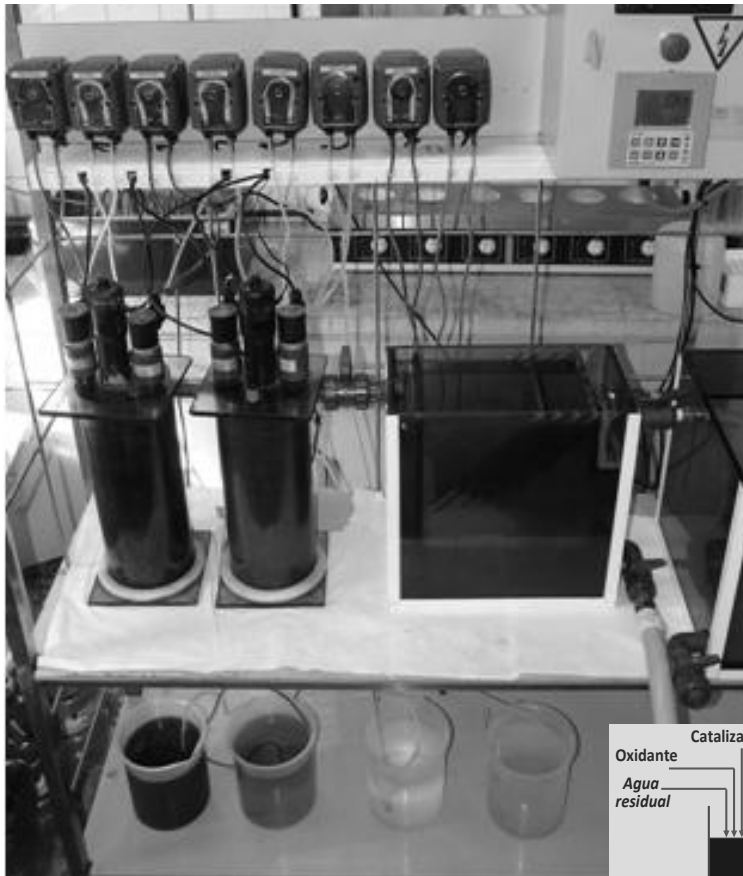
Sistema Fenton para el tratamiento de aguas residuales de la producción de aceite de oliva



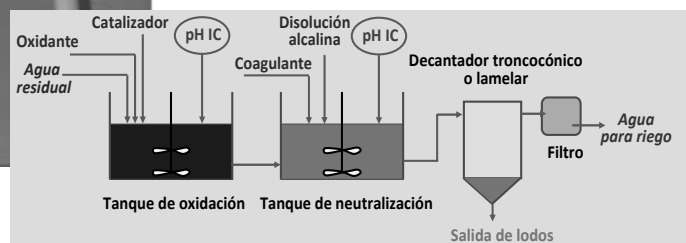
Balsa de aguas de lavado de aceitunas



Balsa de aguas de lavado de aceite.



Planta piloto para la depuración de aguas residuales de la producción de aceite de oliva y del lavado de la aceituna mediante proceso Fenton.





Planta semi-industrial situada en Baeza (Jaén) para la depuración de aguas residuales de la producción de aceite de oliva y del lavado de la aceituna mediante proceso Fenton.

2. POA – Procesos sin aporte de energía

d) Ozonización catalítica heterogénea:

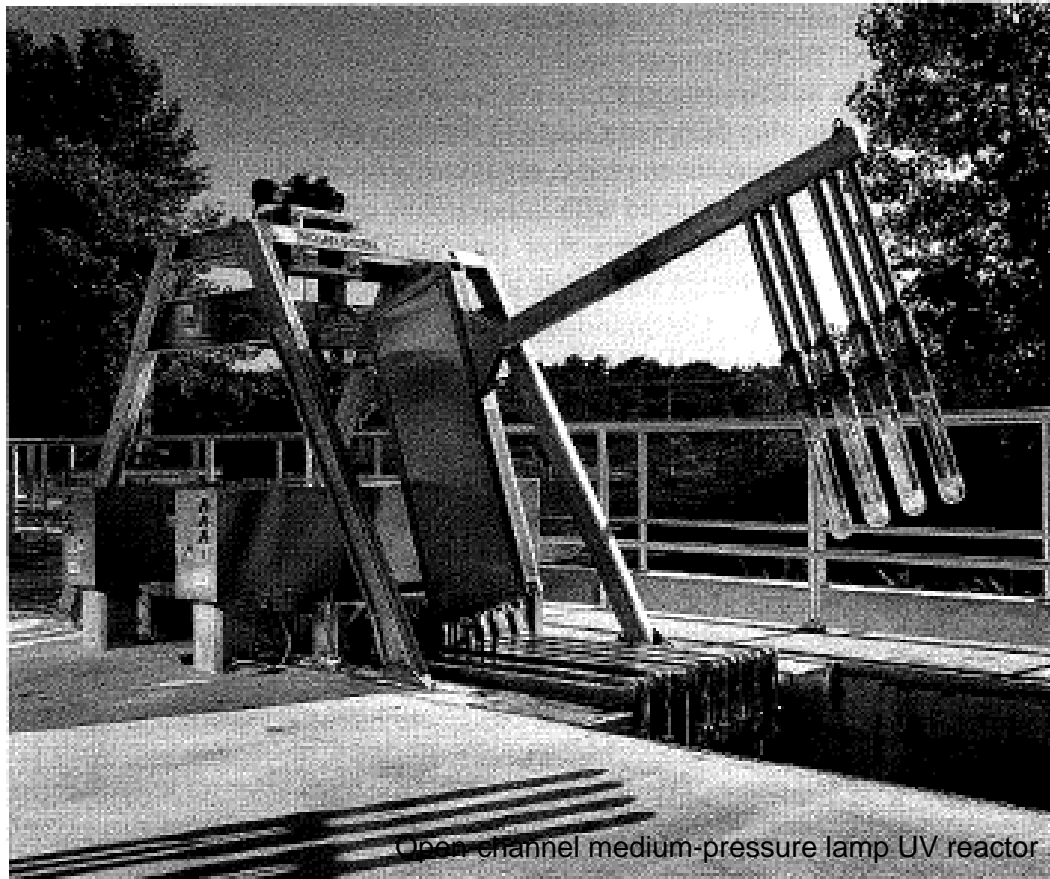
- 1. Usa como catalizadores metales u óxidos de metales soportados, carbón activo granular o sistemas mesoporosos.**
- 2. El catalizador ayuda a la descomposición del ozono, y por tanto a la generación de radicales.**
- 3. El carbón activado está especialmente indicado en sistemas con contaminantes complejos y diluidos, tales como pesticidas.**
- 4. Los resultados obtenidos con este sistema son más satisfactorios que los que se consiguen con el ozono alcalino.**

2. POA – Procesos con aporte de energía

a) Radiación ultravioleta:

1. La foto-oxidación directa sólo es posible con sustancias que presentan absorbancia a estas longitudes de onda, y en general forma mezclas complejas de productos intermedios. Por eso se suele acompañar de otros oxidantes que ayuden a mejorar el proceso, ya que tanto el ozono como el peróxido de hidrógeno, absorben la radiación UV y forman radicales.
2. Posibles combinaciones: O_3+UV , H_2O_2+UV , $O_3+H_2O_2+UV$ ó $Fe^{2+}+H_2O_2+UV$ (Foto-Fenton)
3. En cuanto al proceso Foto-Fenton, la radiación UV contribuye a acelerar notablemente la velocidad del proceso Fenton convencional, al favorecer la regeneración de la forma reducida del hierro.

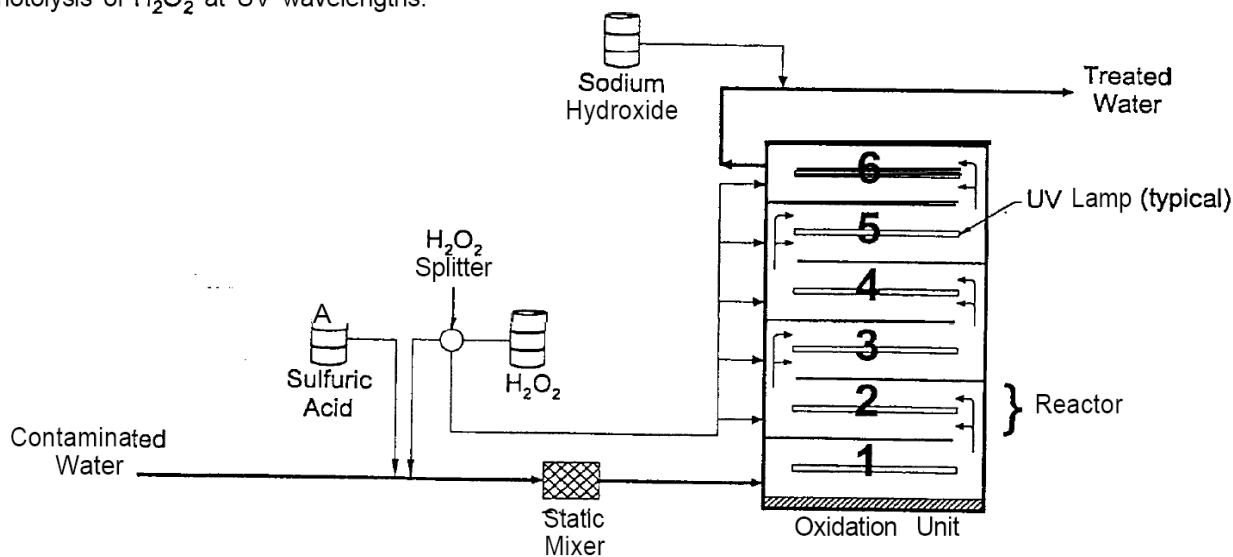
Reactor abierto para el tratamiento de aguas residuales con radiación UV



Open channel medium-pressure lamp UV reactor

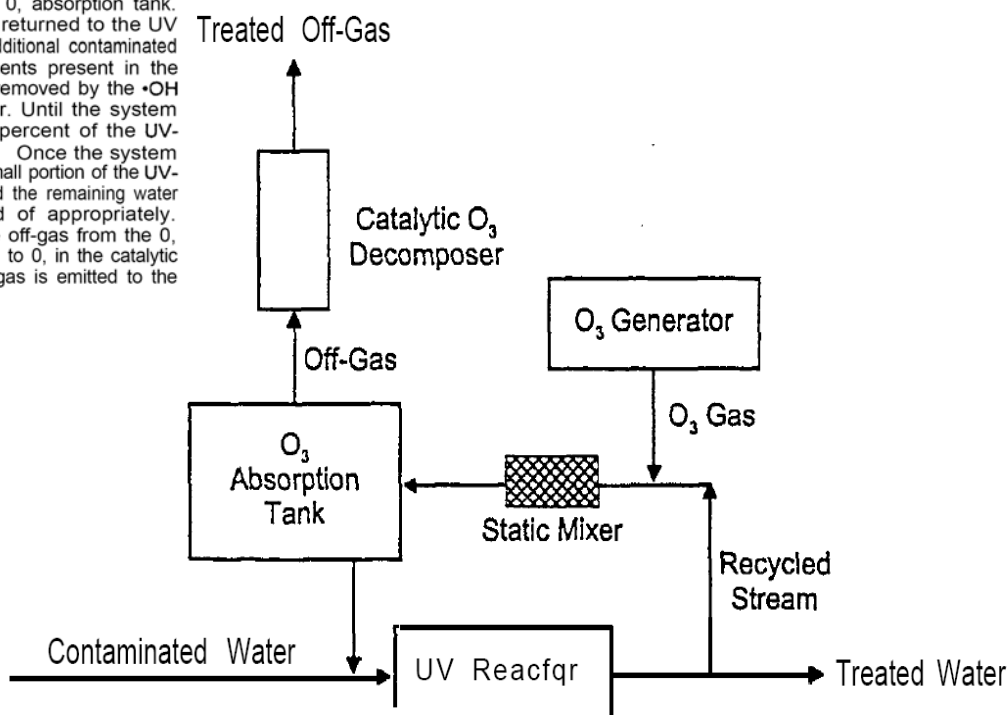
The Calgon perox-pure™ and Rayox® UV/H₂O₂ treatment systems are designed to remove organic contaminants dissolved in water. These systems use UV radiation and H₂O₂ to oxidize organic compounds present in water at milligram per liter (mg/L) levels or less. These systems produce no air emissions and generate no sludge or spent media that require further processing, handling, or disposal. The systems use medium-pressure mercury vapor lamps to generate UV radiation. The principal oxidants in the systems, *OH, are produced by direct photolysis of H₂O₂ at UV wavelengths.

Sistema Calgon para el tratamiento de aguas residuales con radiación UV y H₂O₂



WEDECO commercial-scale UV/O₃ system designs vary depending on the application. Figure 2-6 shows a system designed to remove chlorinated VOCs in water. This system consists of a UV reactor, an O₃ generator, an O₃ absorption tank, and a catalytic O₃ decomposer. In a typical application, contaminated water first enters a UV reactor containing several UV-C lamps. The UV-irradiated water is recycled through the system for in-line O₃ gas addition and then for O₃ absorption in the O₃ absorption tank. The ozonated water is then returned to the UV reactor after it is mixed with additional contaminated water. The chlorinated solvents present in the combined waste stream are removed by the •OH generated in the UV reactor. Until the system reaches steady state, 100 percent of the UV-irradiated water is recycled. Once the system reaches steady state, only a small portion of the UV-irradiated water is recycled, and the remaining water (treated water) is disposed of appropriately. Undissolved O₃, present in the off-gas from the O₃ absorption tank is decomposed to O₂ in the catalytic O₃ decomposer before the off-gas is emitted to the atmosphere.

Sistema Wadeco para el tratamiento de aguas residuales con radiación UV y O₃



2. POA – Procesos con aporte de energía

b) *Ultrasonidos:*

1. La aplicación de ultrasonidos provoca la formación de burbujas de cavitación, que van creciendo hasta implosionar, liberando mucha energía.
2. En el interior de estas burbujas las condiciones pueden ser muy extremas (5000°C y 1000 bar), con lo que se puede producir la ruptura homolítica de la molécula de agua, liberando radicales OH• y H•.
3. Funcionan mejor si hay moléculas que formen fácilmente radicales en el medio, tales como ozono o peróxido de hidrógeno.
4. El mayor inconveniente de estas técnicas es el elevado coste de la generación de ultrasonidos. Se encuentran aún en fase desarrollo.

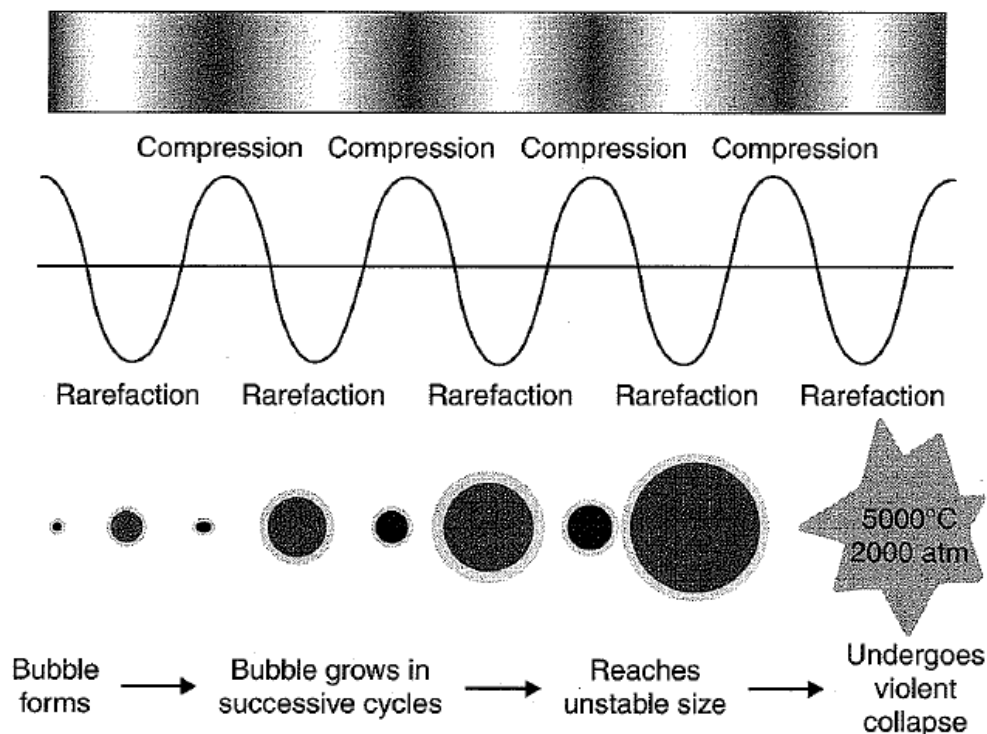


Figure 8.2 The acoustic generation of a cavitation bubble.

2. POA – Procesos con aporte de energía

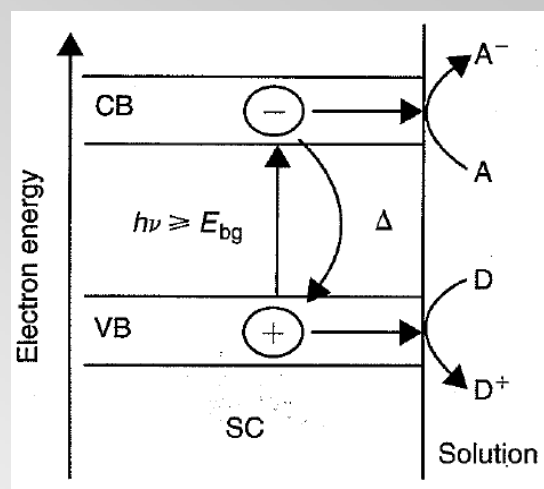
c) Métodos electroquímicos:

1. Usan energía eléctrica para romper los enlaces de las moléculas. Las reacciones de oxidación de la materia orgánica tiene lugar en los electrodos, donde además se forman radicales que contribuyen a los procesos de oxidación.
2. En el ánodo, la elevada concentración de agua favorece su descomposición, por encima de la de la propia materia orgánica. En el cátodo, sin embargo, se produce peróxido de hidrógeno a partir del oxígeno disuelto en el agua.
3. A veces se incorpora Fe^{2+} para incrementar la capacidad oxidante del H_2O_2 (proceso Electro-Fenton).
4. Son también de elevado coste, y además si el agua no es conductora, obligaría a añadir sales.

2. POA – Procesos con aporte de energía

d) Procesos fotocatalíticos:

1. Se emplean sólidos semiconductores, que como absorben radiación electromagnética, generándose huecos electrónicos de elevado poder oxidante en su superficie.
2. Pueden oxidar tanto a la materia orgánica presente, como a la propia agua, generando radicales que también contribuyen a la oxidación de la primera.
3. El principal fotocatalizador que se utiliza es el dióxido de titanio (TiO_2), que puede activarse mediante la radiación solar. Los mejores resultados se obtienen a pH ligeramente ácido y en combinación con otros generadores de hidroxilos, tales como ozono o peróxido de hidrógeno.



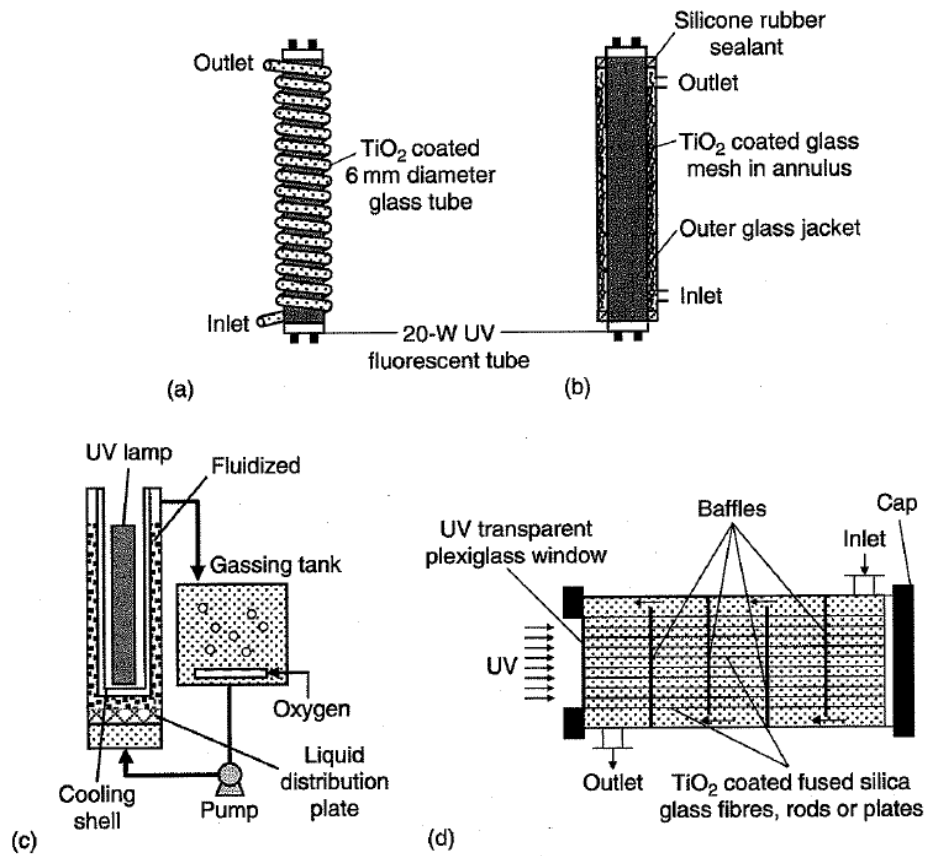


Figure 6.9 Fixed (including supported) photocatalyst film reactors including (a) spiral, (b) annular, (c) fluidized bed and (d) light distribution reactors.

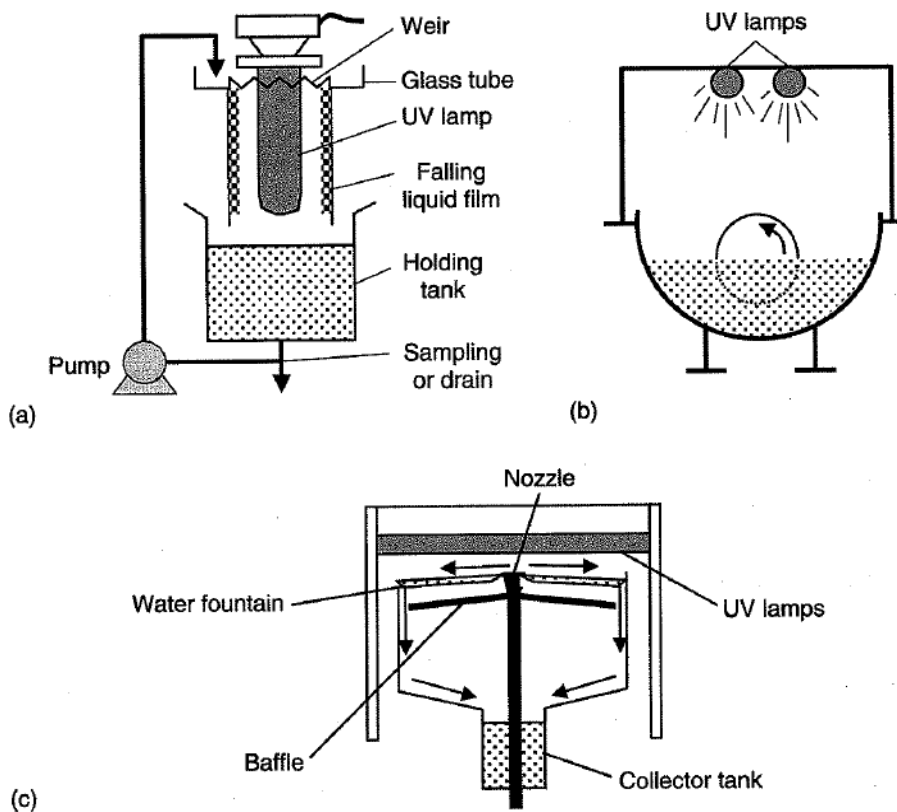


Figure 6.10 Examples of thin falling-film photocatalytic reactors including (a) classic tubular, (b) rotating drum and (c) fountain photoreactors. Note: all can be used with the photocatalyst fixed to the reactor walls (fixed bed) or as a dispersion (moving bed) in the reaction solution.

Fotorreactor instalado en la PSA usado para la depuración de aguas de lavado de recipientes de pesticidas

