

# Lección 5. Métodos físico-químicos de tratamiento de RTP.

5.1. Eliminación (*stripping*) por arrastre por aire o vapor.

5.2. Extracción por vapor del suelo (EVS).

5.3. Intercambio iónico.

5.4. Procesos con membrana.

5.5. Adsorción con carbón activo.

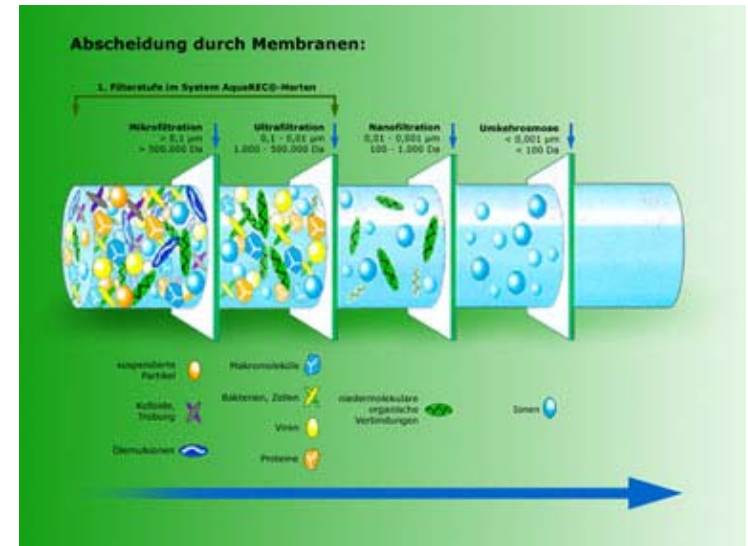
5.6. Procesos de oxidación química convencional y avanzada.

5.7. Métodos térmicos.

5.8. Reducción y Neutralización.

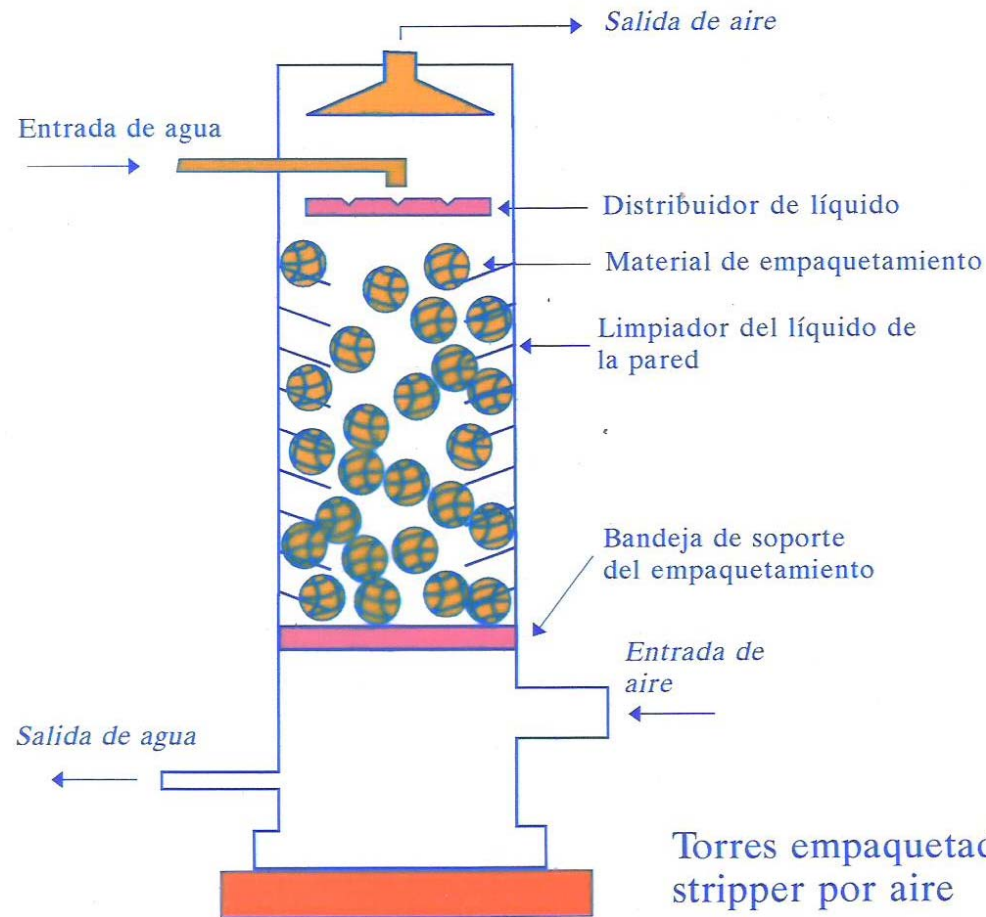
5.9. Tratamientos físico-químicos de aguas residuales industriales.

5.10. Inertización.



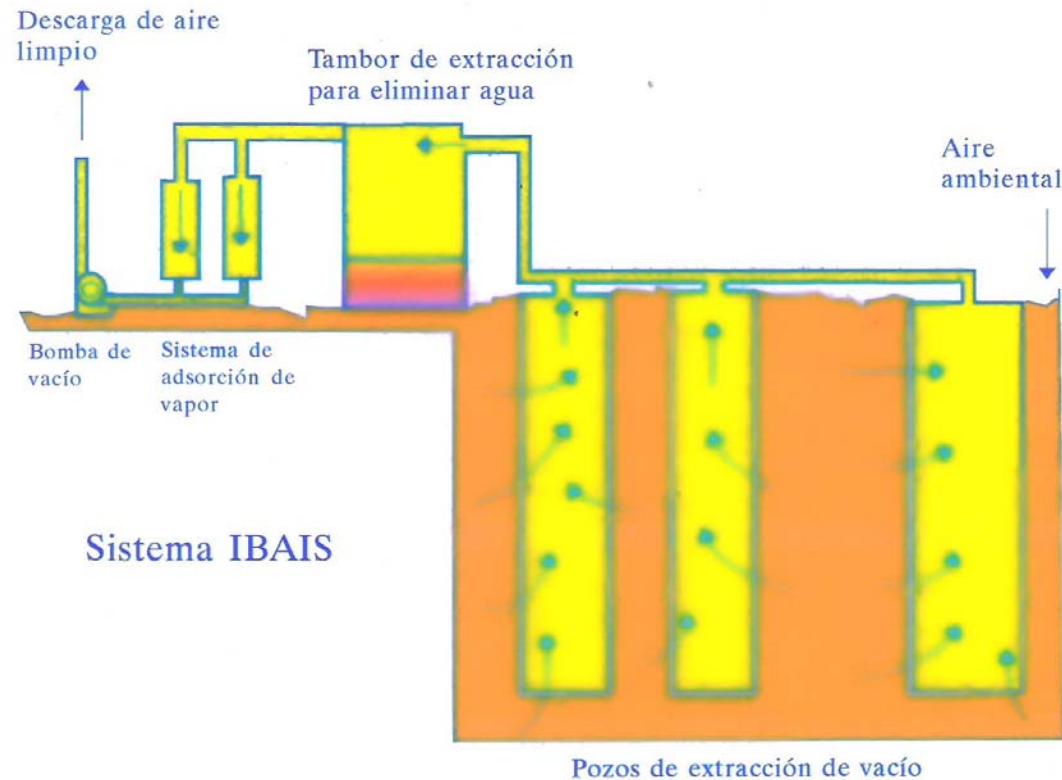
## 5.1. Stripping por aire por vapor.

- Proceso de transferencia de masa.
- Aumenta la volatilización de los componentes del agua mediante el paso de aire.
- Adecuado para eliminar COV de aguas y suelos, especialmente para bajas cargas contaminantes (< 200 mg/L).



## 5.2. Extracción por vapor del suelo, EVS.

- Sistema de eliminación de COV de la zona insaturada
- Método: una corriente de aire pasa a través del suelo  $\Rightarrow$  transferencia de los contaminantes desde la matriz (suelo o suelo/agua) al aire.
- Radios efectivos de los pozos: 6-45 m.
- Su eficiencia depende del movimiento de los gases del suelo a través de la zona contaminada.
- Entre el 40-60 % de la eliminación de contaminantes está controlada por advección y el resto por difusión.



## 5.3. Intercambio iónico.

- Intercambio reversible de iones de una disolución x los de un sorbente sólido.
- Muy empleado para "suavizar" aguas.
- Intercambiadores naturales: zeolitas (aluminosilicatos hidratados de Na y Ca).

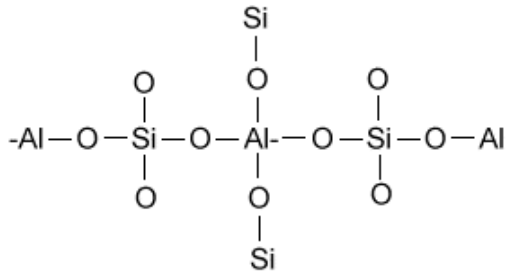
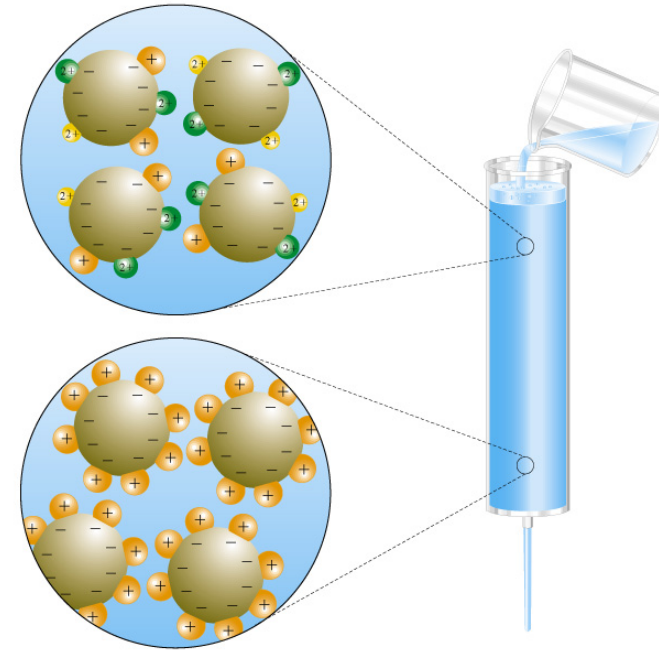
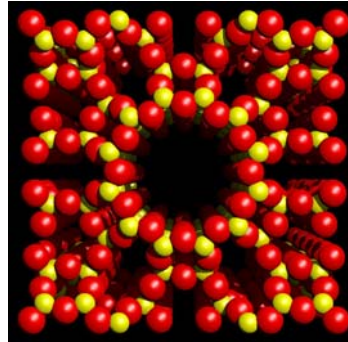


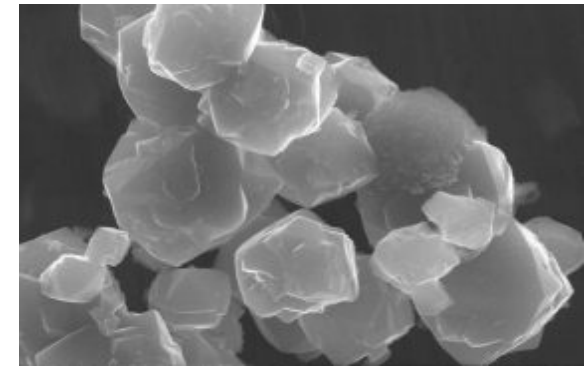
Figure 1: Basic Zeolite Structure



Proceso de intercambio iónico.

### Tipos de membranas de intercambio.

- Resinas catiónicas:
  - de ácido fuerte. Grupo funcional de intercambio: ácido sulfónico.
  - de ácido débil. Grupo funcional de intercambio: grupo carboxílico.
- Resinas aniónicas:
  - de base fuerte. Grupo funcional de intercambio: amonio cuaternario.
  - de base débil. Grupo funcional de intercambio: poliamina.

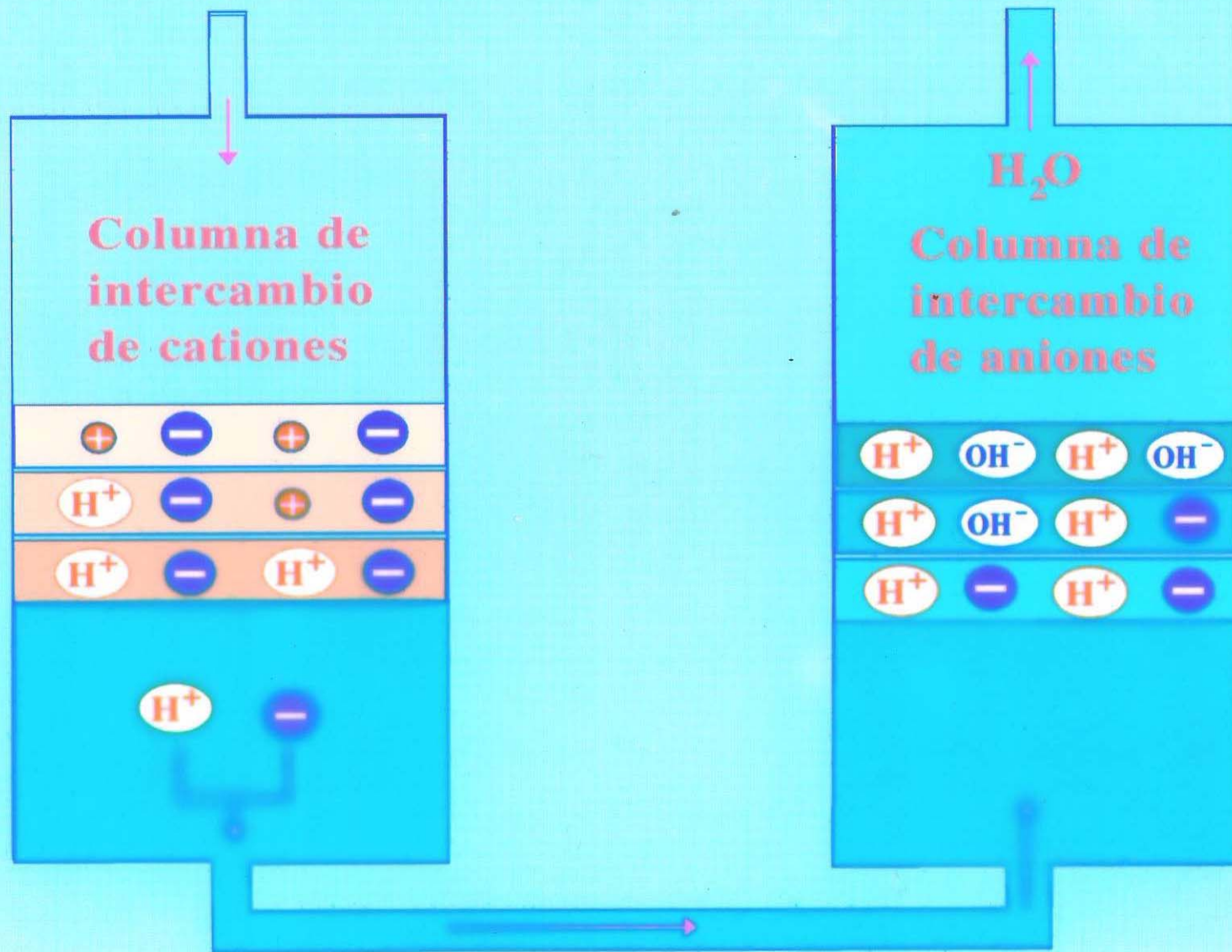


Zeolites imaged with the XL30 ESEM-FEG. Original magnification 10.000x. (click on this image for a larger format (50Kb) in a resizable popup window) [www.feic.com/products/xl30esem.htm](http://www.feic.com/products/xl30esem.htm)



Agua contaminada

Agua producto



## Resinas específicas:

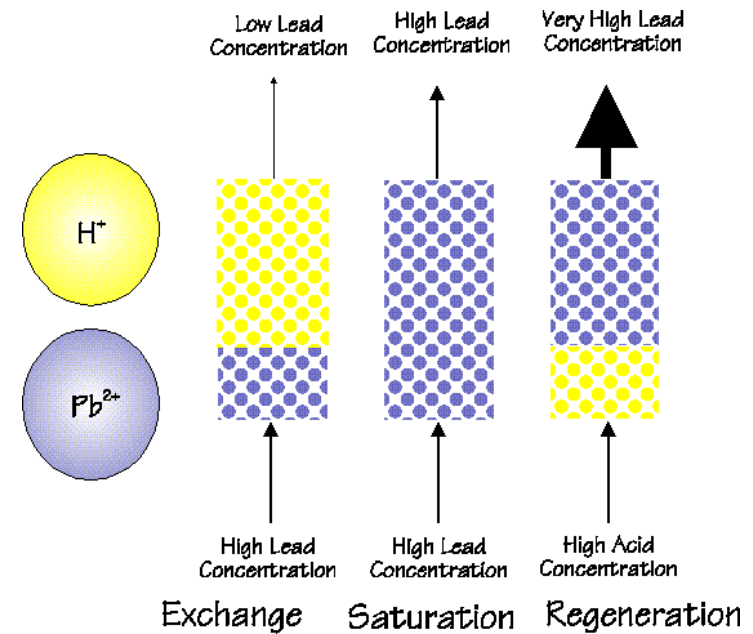
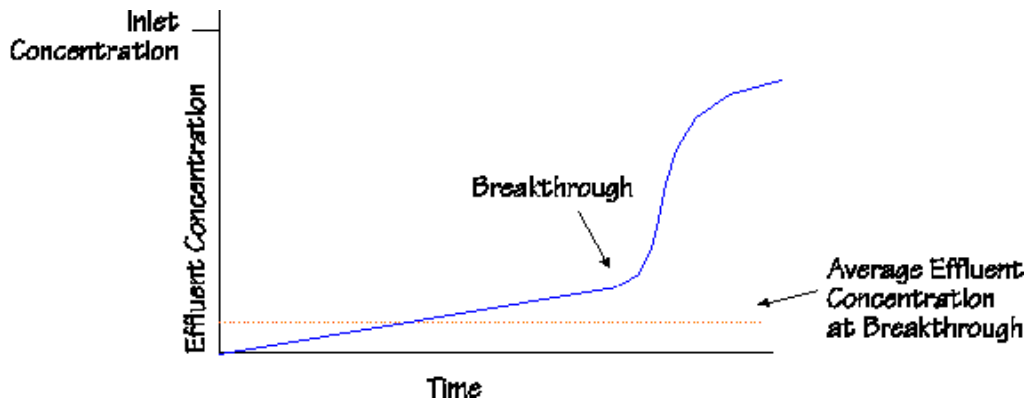
- con grupos sulfuros o tioles: eliminar metil-Hg en ambientes marinos,
- con hidroxioximas: para eliminar Cu a bajas concentraciones
- con ditiol acrilato: para eliminar As.

## Uso y regeneración de las resinas.

- Regeneración (regla gral.):
  - resina catiónica: con ácido,
  - resina aniónica: con álcali.



Columnas para intercambio iónico.

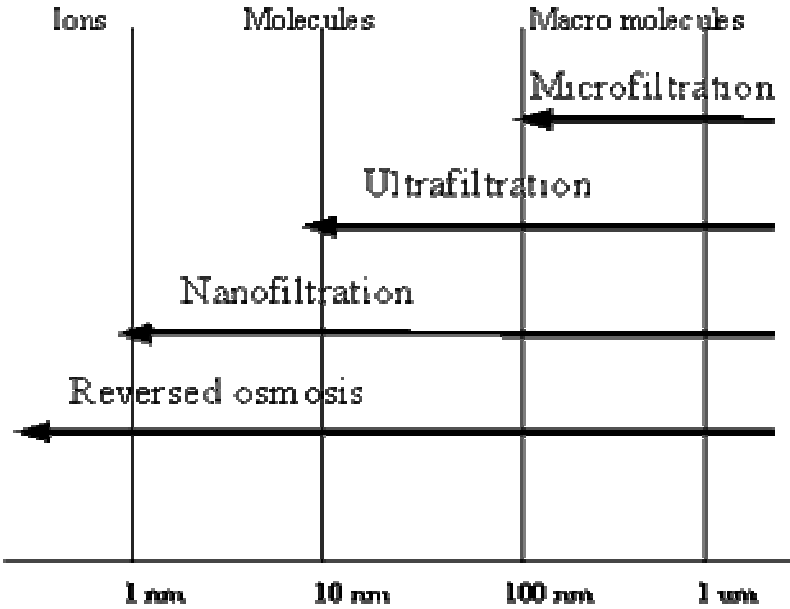
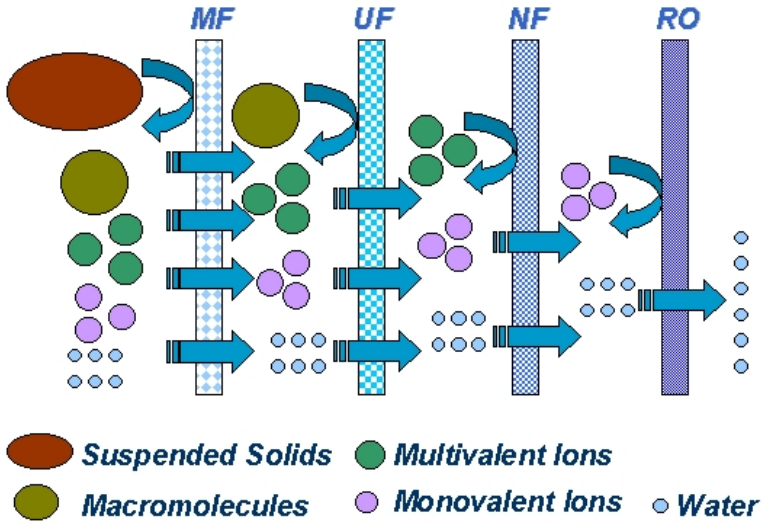


## Contaminantes eliminables:

- cationes: metales pesados, Ca, Mg ...
- aniones: haluros, sulfaos, cianuros, nitratos ...
- algunos compuestos orgánicos: ác. carboxílicos y sulfónicos, fenoles, aminas ...

# 5.4. Procesos con membrana.

## Types of Membrane



### - Microfiltración.

- elimina partículas de tamaño entre 0.02 y 10 micras,
- presiones de trabajo: ~ 5 atm,
- aplicaciones:
  - eliminación de metales precipitados en industrias de tratamiento de superficies.
  - SS, DBO, aceites y grasas,
  - metales en industrias de limpieza,
  - eliminación de partículas en industria farmacéutica y de bebidas.

## - Ultrafiltración.

- separa partículas de entre 0.001 y 0.02 micras: coloides y materias con alto PM (> 1000),
- presiones de trabajo hasta 10 atm,
- aplicaciones:
  - separación de aceites en la industria de limpieza,
  - desengrase de metales,
  - obtención de agua ultrapura en industria farmacéutica y de semiconductores,
  - recuperación de colorantes, pigmentos y pinturas electroforéticas.

## - Nanofiltración.

- elimina moléculas de relativo bajo PM (alto rendimiento con  $PM > 200$ ) y iones divalentes,
- aplicaciones: recuperación y purificación de antibióticos

## - Ósmosis inversa.

- aplicaciones:
  - efluentes de papeleras,
  - recuperación de metales valiosos, reciclado de agua en industria de galvanotecnia, fotografía, alimentaria ...
  - obtención de agua de alta calidad para centrales eléctricas, industria electrónica, farmacéutica, alimentaria, refrigeración...

# Ósmosis inversa.

- Ósmosis natural.
- Eficiencia: 90-99 %  $\Rightarrow$  agua no pura.
- P aplicada: 10-80 atm, agua de mar:  $>$  55 atm.

## - Tipos de membranas:

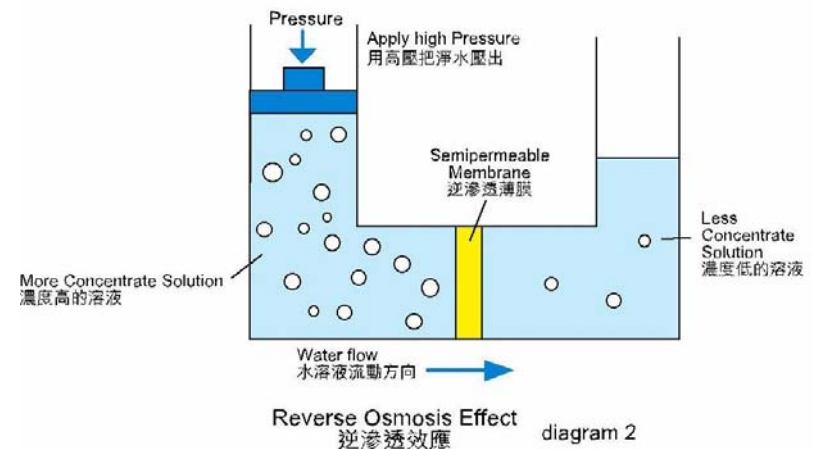
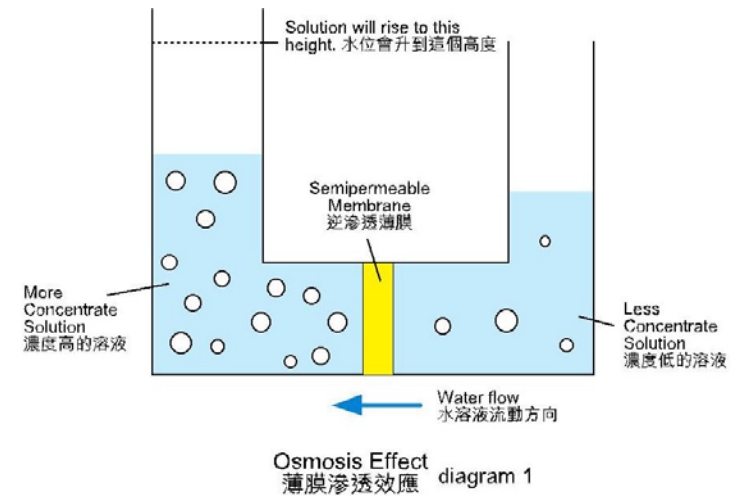
- acetato de celulosa,
- poliamidas: + resistentes y duraderas.

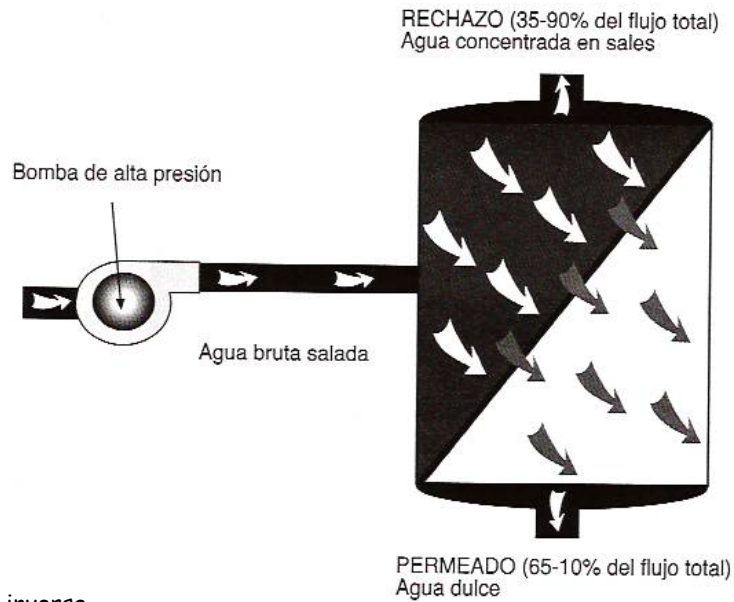
## - Configuraciones de las membranas:

- planas: con soporte circular o rectangular, pequeña capacidad productiva, pequeñas instalaciones,
- tubulares: alimentación por el interior y el permeado se obtiene por el exterior,
- de fibra hueca: haces de miles de tubos capilares dentro de tubos cilíndricos protectores,
- en espiral: membrana a cuyos lados se coloca un soporte poroso y un separador impermeable, respectivamente. Se enrolla alrededor de un tubo colector del permeado.

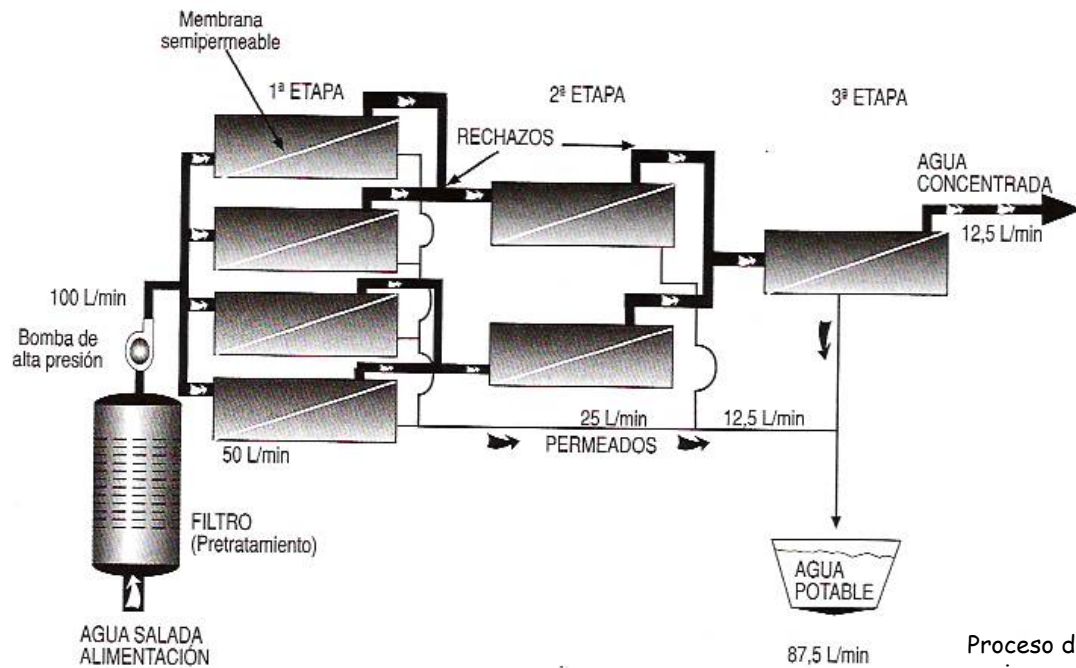
## - Características generales:

- Consumo energético relativamente bajo.
- Útil para cualquier tipo de aguas salinas.
- Elimina virus y bacterias: desinfección
- Precisa pretratamiento importante.
- Problemas de ensuciamiento y resistencia de las membranas.





Desalación de aguas por ósmosis inversa

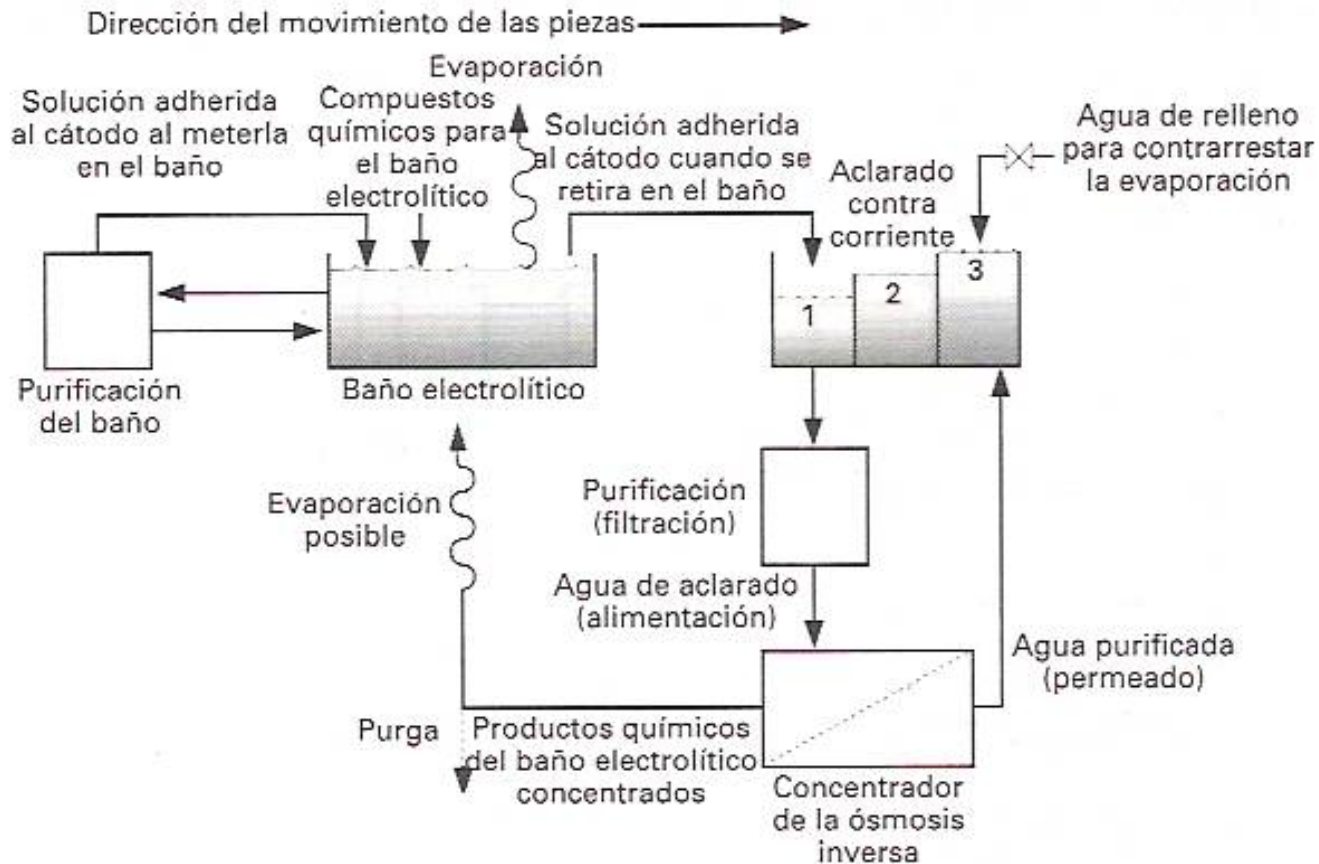


Proceso de ósmosis inversa con membranas en serie.



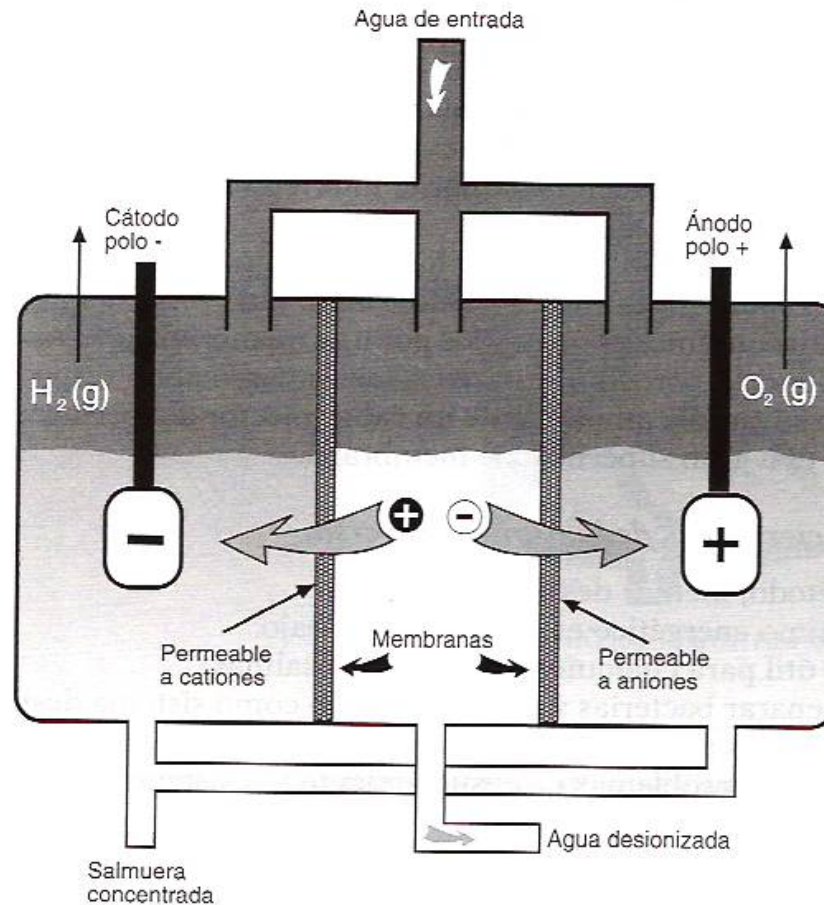
## Empleo de OI en la industria galvanoplástica.

- **Objetivo:** recuperar el agua y los metales.
- **Método:** el agua de aclarado del primer tanque atraviesa la unidad de OI:
  - la disolución concentrada de metal va al baño electrolítico, y
  - el agua purificada va al tercer tanque de aclarado.



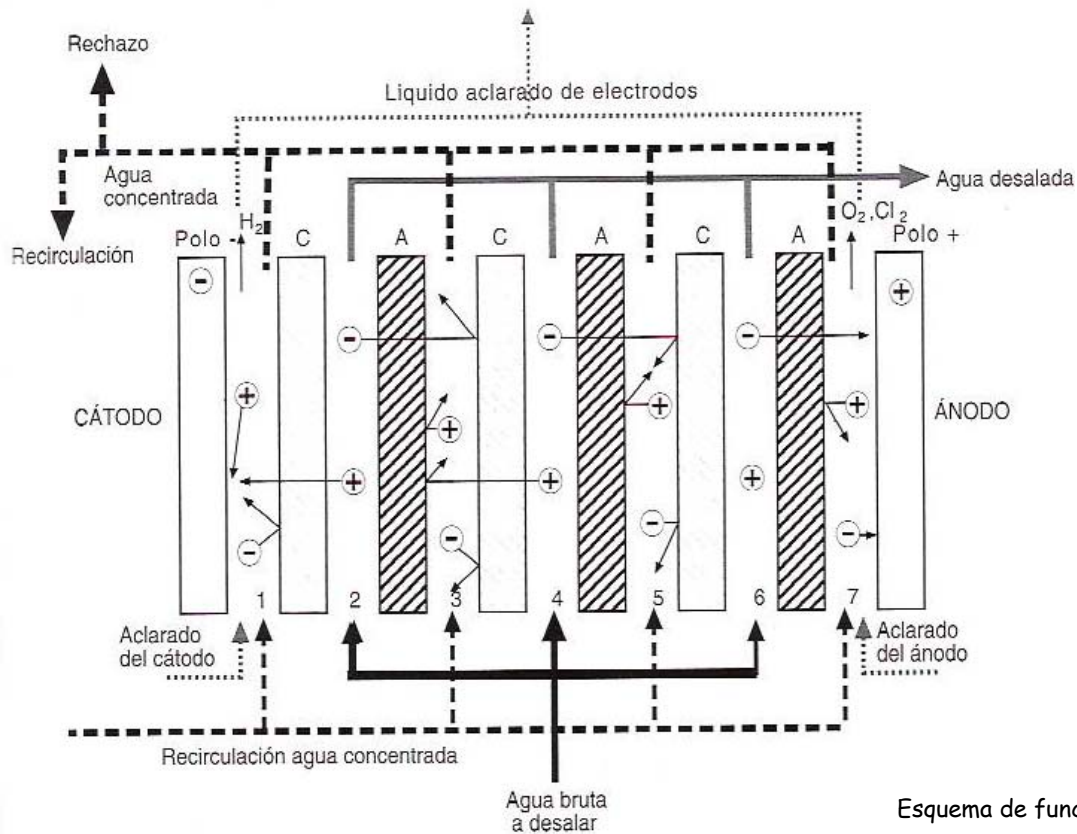
# Electrodiálisis.

- Fundamento: se aplica al agua un campo eléctrico por medio de dos electrodos entre los que se sitúan membranas permeables a cationes y aniones.



## - Características:

- se dan procesos de electrolisis, con desprendimiento de  $H_2$  (cátodo) y de  $O_2$  y/o  $Cl_2$  (ánodo),
- las membranas catiónicas tienen carga negativa: impermeables a los aniones y permeables a cationes,
- las membranas aniónicas tienen carga positiva: efecto contrario.



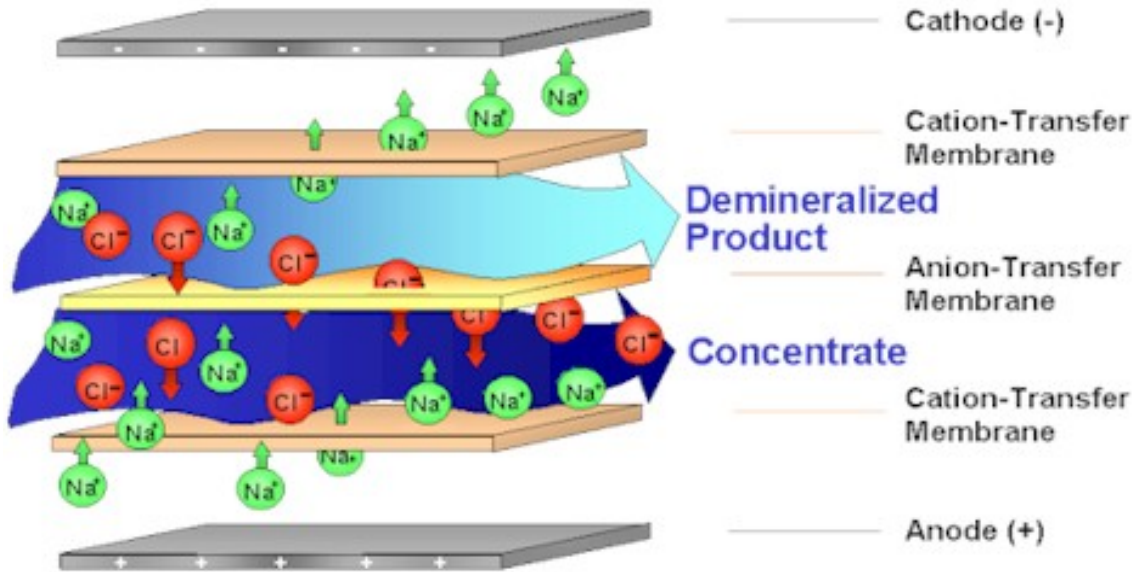
Esquema de funcionamiento de una celda de electrodiálisis.

**- Mantenimiento:**

- evitar precipitados de carbonatos y sulfatos de calcio: adición de ácidos, bases y/o agentes secuestrantes a los compartimentos concentrados,
- pretratamiento para reducir la concentración de estas sales,
- limpieza y regeneración de membranas: inversión de la polaridad de los electrodos y desmontaje de la batería.

## - Características generales:

- elimina sólo iones,
- se emplea para aguas de  $S < 3$  g/L, salinidad media,
- eficacia: 50 %: aplicación de varias etapas,
- pre-tratamientos: eliminar turbidez, mat. org., sales incrustantes.



Over forty years ago, Ionics invented and introduced ion-exchange membranes and the electro dialysis (ED) process which incorporates such membranes. ED is a process in which solutions are desalted or concentrated electrically. Salts in water dissociate into positively and negatively charged ions. The key to the ED process is a semi-permeable barrier which allows passage of either positively charged ions (cations) or negatively charged ions (anions) while excluding passage of ions of the opposite charge. These semi-permeable barriers are commonly known as ion-exchange, ion-selective or electro dialysis membranes.

One of the problems in water desalination processes is that membranes and other active surfaces tend to become "fouled" or "scaled" over time by organic and inorganic substances present in the water. The electro dialysis reversal (EDR) process was developed and introduced by Ionics in the early 1970's to deal with this problem. By reversing the electrical current and exchanging the fresh product water and the concentrate wastewater streams within the membrane stack several times per hour, fouling and scaling constituents that build up on the membrane surface in one cycle are removed in the next reversing cycle.  
<http://www.ionics.com/toolbox/edr.htm>

## - Pervaporación.

- Implica un cambio de fase de la sustancia que atraviesa la membrana.
- Se aplica vacío a un lado de la membrana y la diferencia de presión de vapor a ambos lados permite el paso a través de la membrana en fase gaseosa.
- Aplicaciones:
  - recuperación de disolventes orgánicos en efluentes líquidos,
  - en investigación: eliminación de COVs de aguas, THM en aguas potabilizadas.

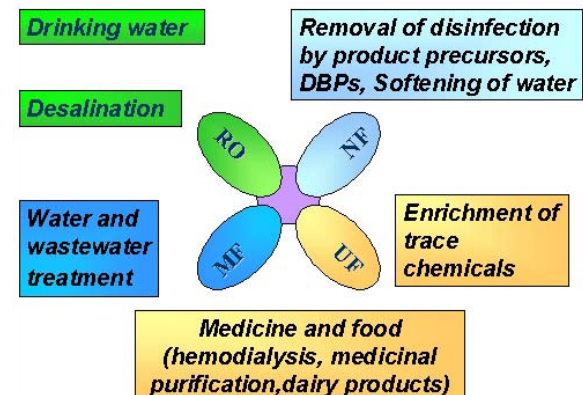
## - Electrodiálisis.

- Aplicaciones efluentes de la industria de galvanotecnia: reciclando el agua pura para lavado y la concentrada para los baños de deposición.

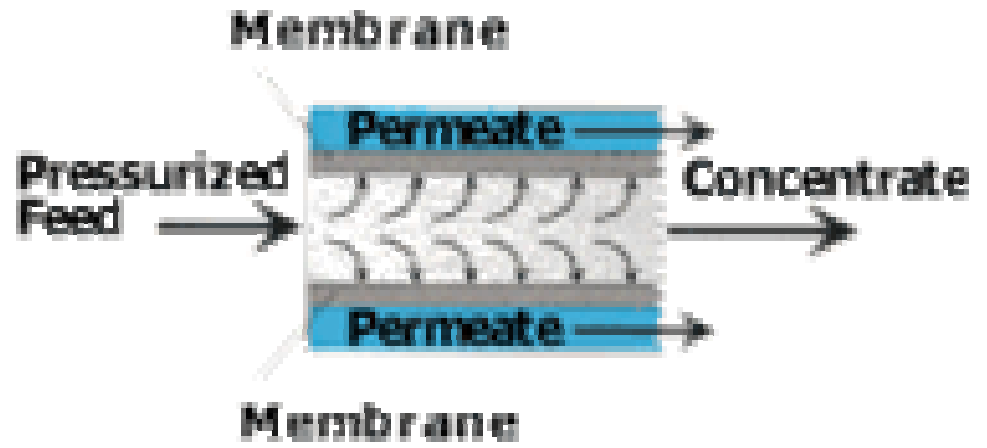
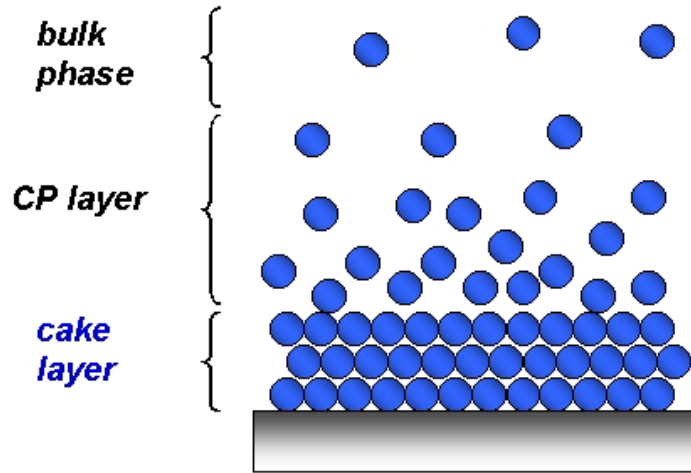
## Resumen de las aplicaciones generales de las membranas:

- Microfiltración: microorganismos y SS.
- Ultrafiltración: coloides y material disuelto de alto PM, ej: proteínas, enzimas...
- Nanofiltración, ósmosis inversa y electrodiálisis: hasta iones di y monovalentes.
- Pervaporación: separación de líquidos orgánicos volátiles.

## Applications

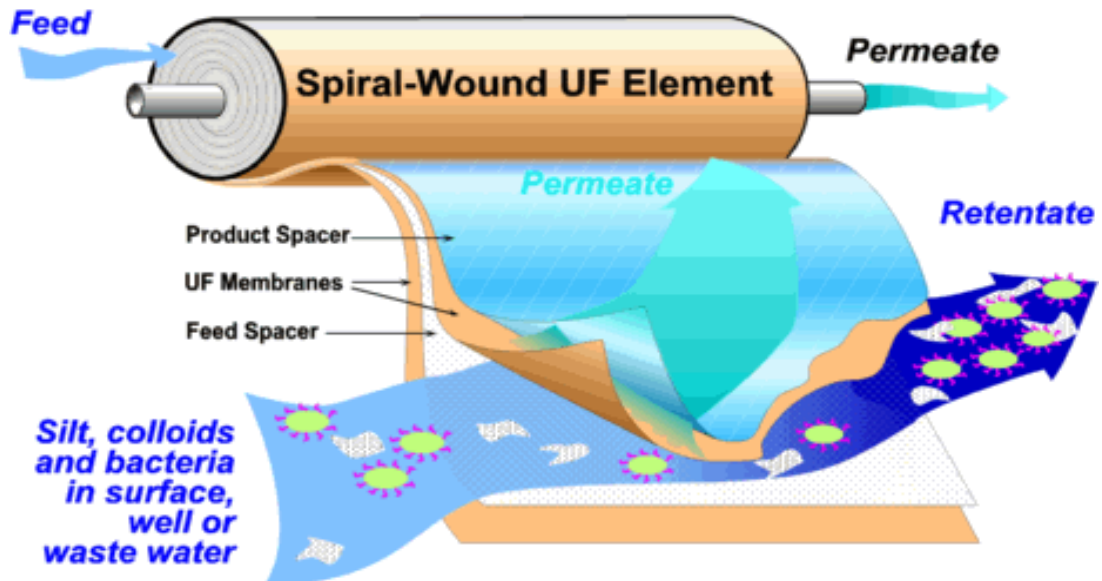


# Cake Formation



Esquema de filtración con flujo tangencial.

Obtención del filtro por "formación de queque".

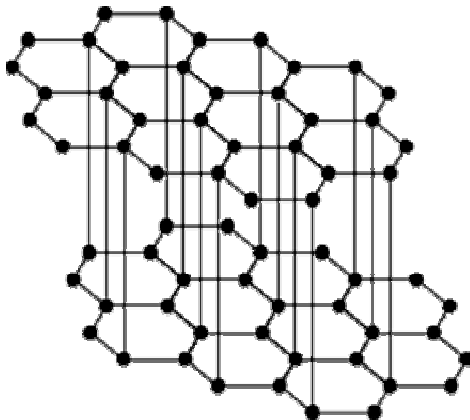


Membrana de ultrafiltración.

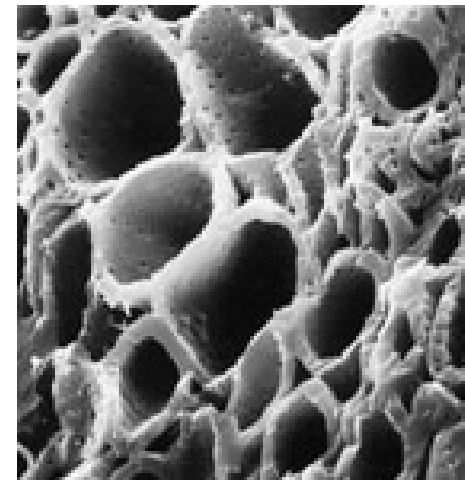


## 5.5. Adsorción sobre carbón activo.

- Proceso superficial complejo: interacciones físicas y/o químicas adsorbato-superficie.
  - Otros adsorbentes: sílices (tierra de diatomeas), arcillas (bentonita, caolinita, zeolita...), alúmina activada, cenizas volátiles...
- Naturaleza del carbón activado, CA.
- Materiales carbonáceos tratados para aumentar su superficie específica (500-1000 m<sup>2</sup>/g) y porosidad.
  - Ad. contiene oxígeno (6 %) en grupos funcionales: carbonilos, carboxilos, fenoles, lactonas, éteres..., hidrógeno (0.5 %) y materia mineral.
  - Estructura: similar al grafito: capas de anillos hexagonales de C, superpuestos de forma irregular, formando poros.
  - Tipos de CA:
    - polvo: 0.5 <  $\varnothing$  < 3 mm,
    - grano: 10 <  $\varnothing$  < 15 mm.



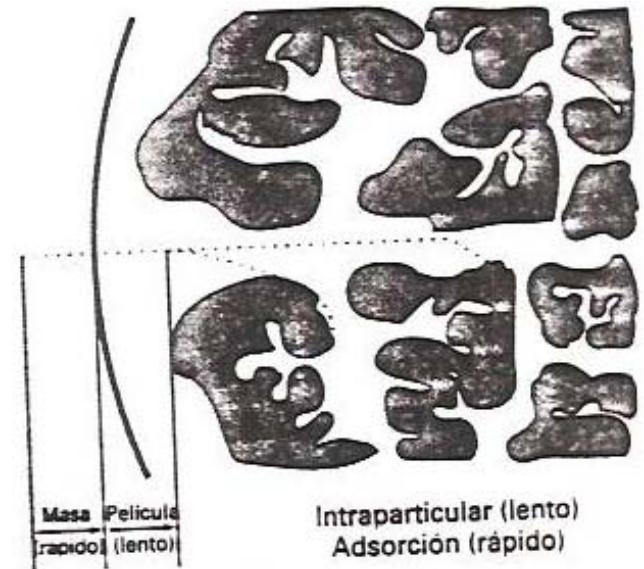
Estructura del grafito.



Microfotografía de una partícula de carbón activado.

## -Preparación del CA.

- Métodos de activación químico o físico.
- Material original: vegetal (madera, turba...) o mineral (hulla...).
- Activación física (para material mineral):
  - descomposición a 800-1000 °C sin aire,
  - aplicación de gas oxidante (vapor de agua) a 800-950 °C.
- Activación química (para material vegetal):
  - ttmt. con reactivos químicos ( $ZnCl_2$  ó ác. fosfórico),
  - carbonización a 500 °C, y
  - lavado con agentes activantes.



## - Capacidad de adsorción.

- Muy alta para compuestos orgánicos.
- Depende de: tipo de carbón (granulometría, porosidad, activación...), del adsorbato, tiempo de contacto...
- Ley gral.:
  - son más retenidas las sustancias menos hidrosolubles,
  - de baja polaridad y grado de ionización,
  - de alto PM,
  - a igual PM: aromáticos más que alifáticos..

## - Contaminantes retenidos:

- orgánicos: colorantes, fenoles y derivados, pesticidas, nitrobenzenos, HA, sust. húmicas...
- inorgánicos: ácido hipocloroso, amoníaco, cianuros...

## - Tratamiento matemático de la adsorción: isothermas.

- Tipos: lineal, de Freundlich, de Langmuir, B.E.T., ...

### - Isooterma de Freundlich.

- Representa la distribución del adsorbato entre el adsorbente y el agua.

- Expresión:  $x/M = K c^{1/n}$

donde:

- $x/M$ : cantidad de adsorbato ( $x$ ) adsorbido por un peso de adsorbente det. ( $M$ ).
- $c$ : concentración de la sustancia que queda en disolución en el equilibrio.
- $k$  y  $n$ : ctes. empíricas a determinar.

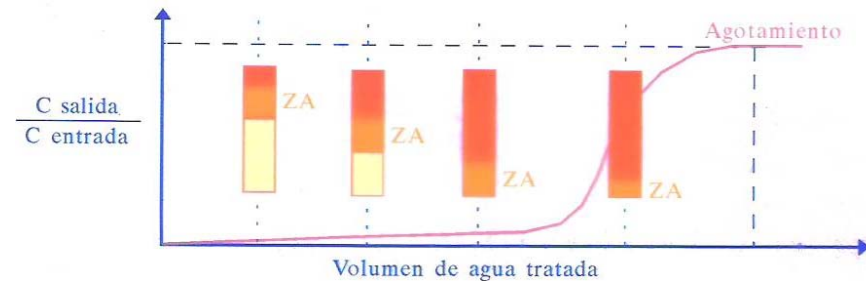
## - Técnicas de uso y aplicaciones.

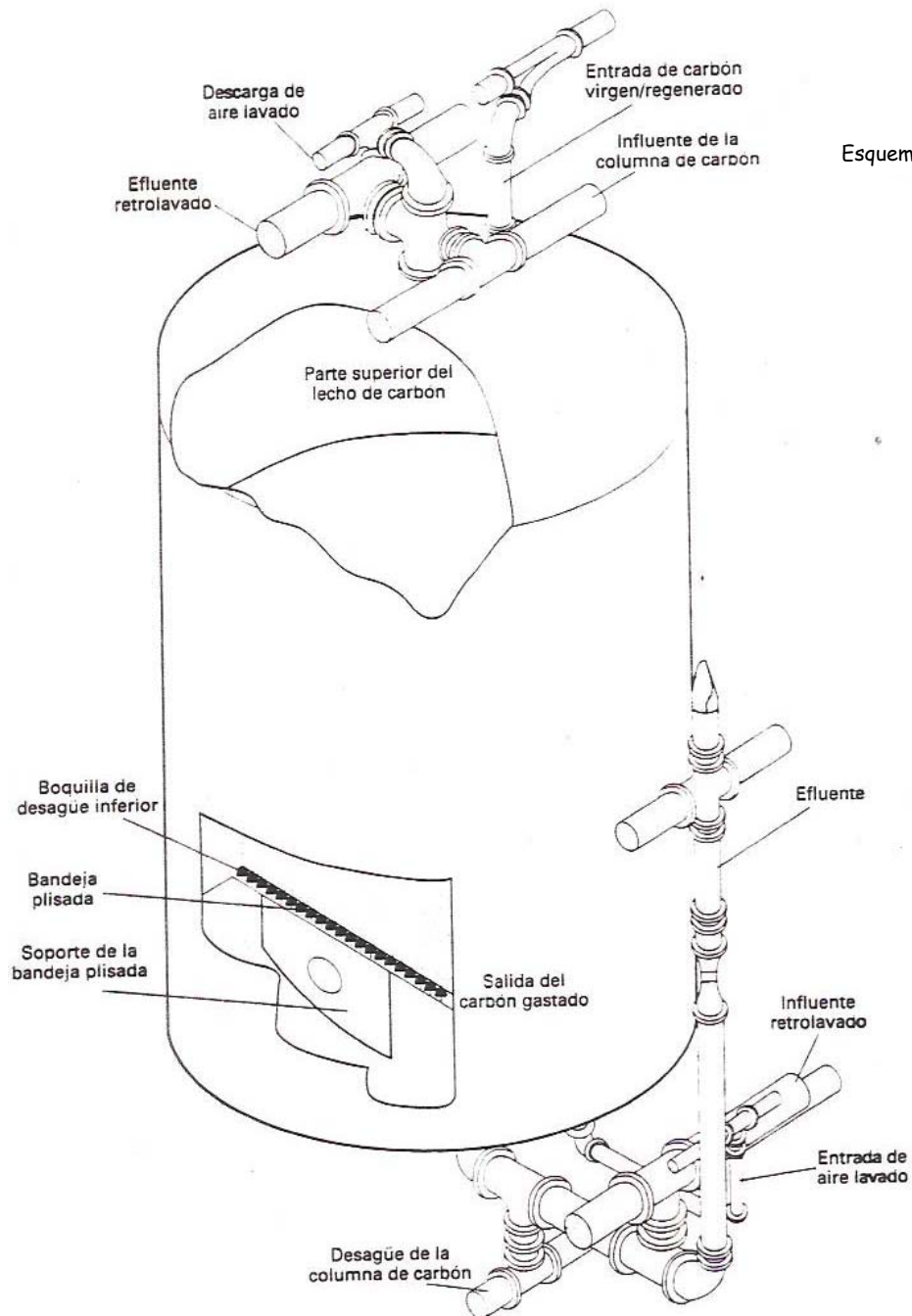
- CA en polvo: mezcla por agitación, sedimentación y filtrado.

- CAG: percolación en columnas.

### - Usos:

- control de sabores y olores,
- eliminación de m.o. en exceso,  $\mu$ cont. orgánicos, exceso de desinfectante (cloro, ozono)
- pretratamiento para protección de resinas de intercambio iónico y/o membranas de tratamiento (ósmosis inversa...)





Esquema de un contactor de carbón activado

## 5.6. Procesos de oxidación química convencional y avanzada.

- Objetivo: adición de un oxidante químico para:  $m.o. + oxidante \Rightarrow CO_2 + H_2O + iones + intermedios$

Intermedios: pueden ser + ó - tóxicos que el compuesto original.

- Tipos de procesos de oxidación química:

- convencionales, empleando  $H_2O_2$ ,  $O_3$ , etc., a P y T ambiente o moderadas,
- avanzadas, empleando condiciones extremas de P y T, o combinando métodos convencionales.

- Características básicas de los procesos oxidativos:

- inespecíficos: eliminan mat. org. biodegradable y no-biodegradable,
- + caros que los biológicos.

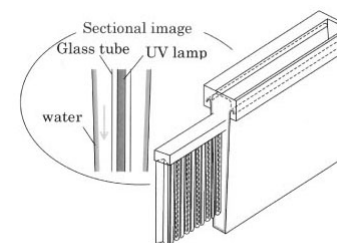
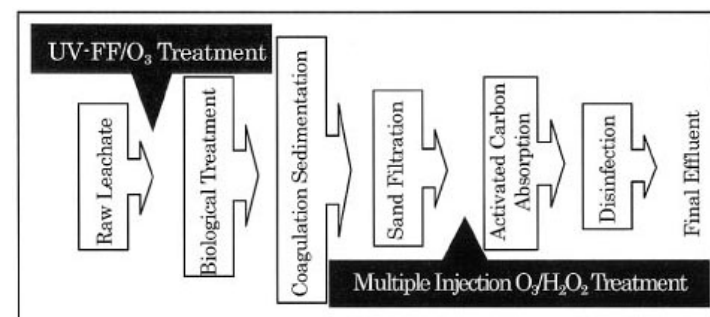
- Factores termodinámico y cinético.

- Aplicabilidad.

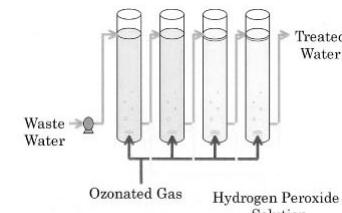
- Pretratamiento, antes de un biológico (toxicidad).
- Postratamiento, después de un biológico (recalcitrantes).
- Etapa principal.

- Características técnicas.

- Se da en tanques reactores.
- Entrada y salida, opuestas. Minimización de cortocircuitos.
- Dosificación del oxidante: en la entrada del tanque o en el interior.
- Fuerte mezcla agua-oxidante: bombas, agitación mecánica...



▲ Schematic diagram of UV-FF/O<sub>3</sub> treatment



▲ Schematic diagram of multiple injection O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment system

### Takuma Advanced Oxidation Processes -Dioxins Decomposition Equipment- 1. Outline of equipment

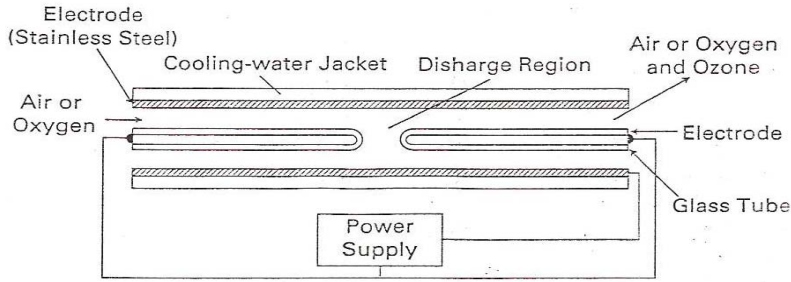
Dioxins have become a very serious social issue in recent years. Its further reduction in every phase of our lives is urgently demanded. Landfill site receives all sorts of wastes, and any of these wastes may contain traces of toxic substances such as dioxins.

[http://nett21.gec.jp/JSIM\\_DATA/WASTE/WASTE\\_4/html/D oc\\_485.html](http://nett21.gec.jp/JSIM_DATA/WASTE/WASTE_4/html/D oc_485.html)

-Oxidantes químicos.

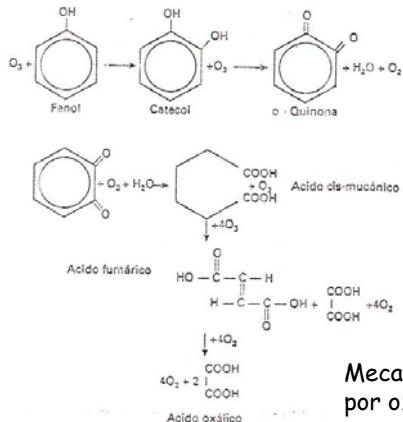


- Clorados: poco empleados como oxidantes.
- $O_2$ : poder oxidante bajo (excepto en cond. sub y supercríticas).
- $O_3$ : caro, alto poder oxidante, baja solubilidad en agua.
- $KMnO_4$ : + barato, fácil manejo, buen poder oxidante, pero genera  $MnO_2$  (filtrar).

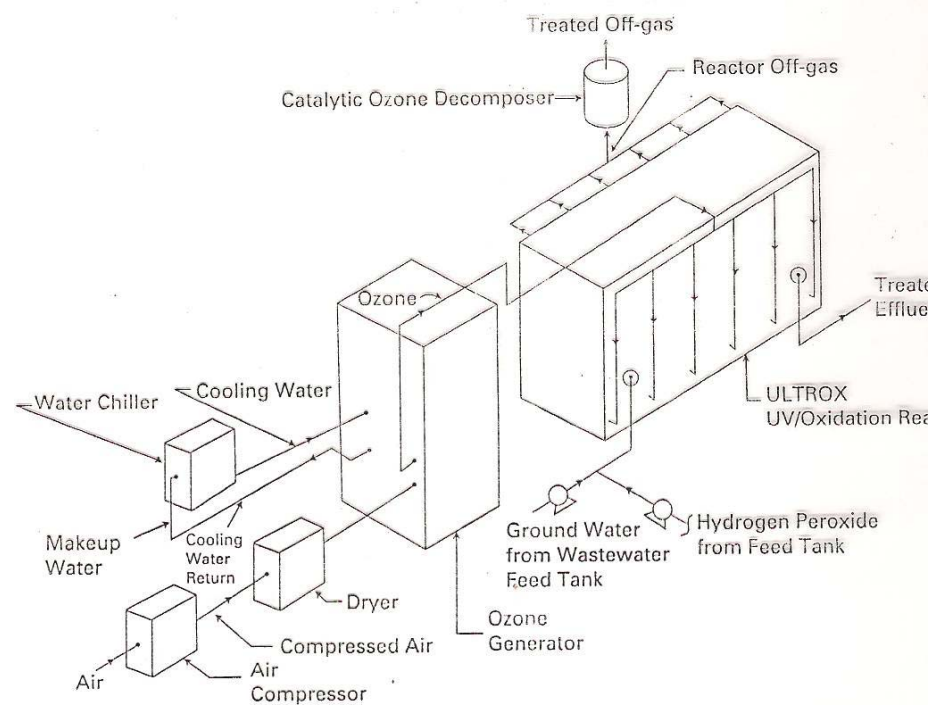


Double-tube ozone generator. (W.H. Glaze, "Drinking Water Treatment with Ozone," *Environmental Science and Technology*, Vol. 21, No. 3, 1987, p. 226, reprinted with permission from the American Chemical Society. Copyright 1987, American Chemical Society.)

Esquema de un sistema de generación eléctrica de ozono.

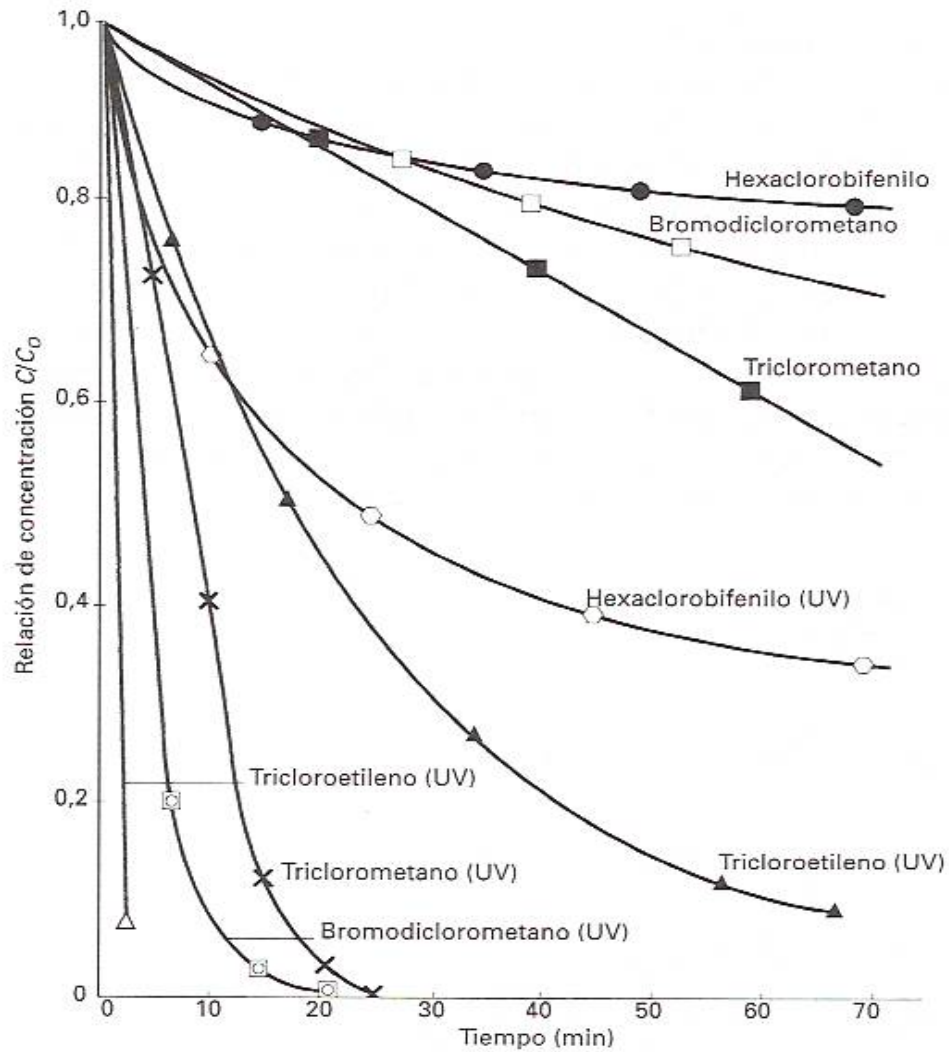


Mecanismo de degradación del fenol por ozono.



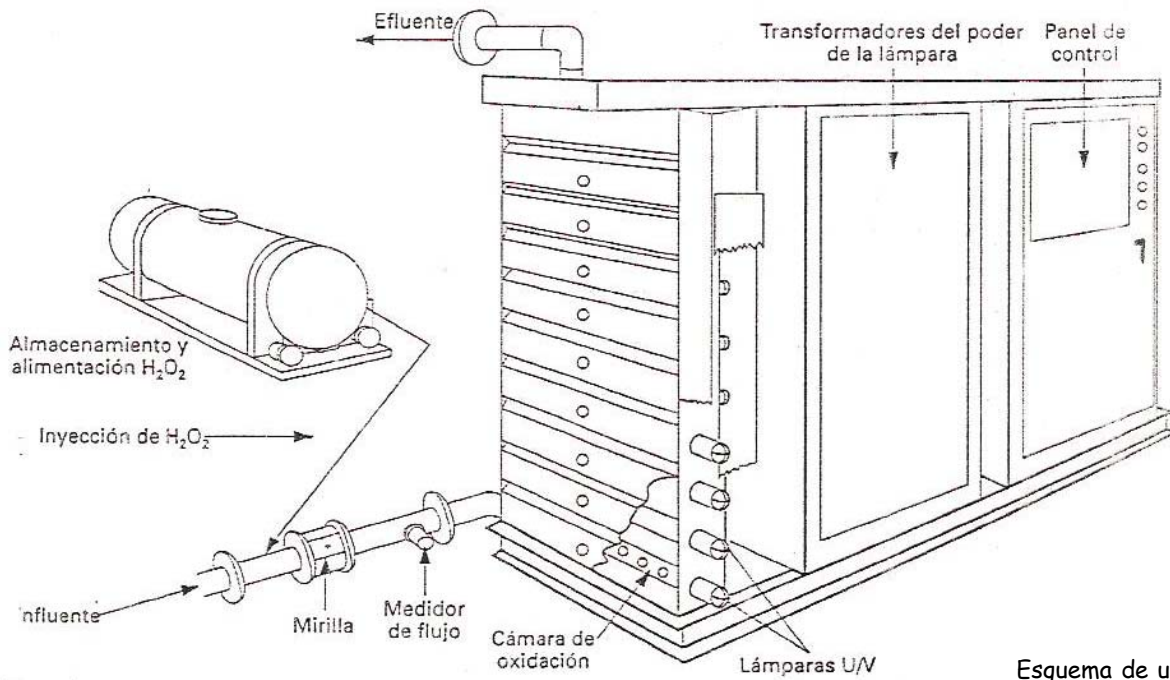
Isometric view of ULTRON System. (U.S. EPA, *Ultraviolet Radiation/Oxidation Technology: Applications Analysis Report*, EPA/540/A5-89/012, September, 1990, p. 7.)



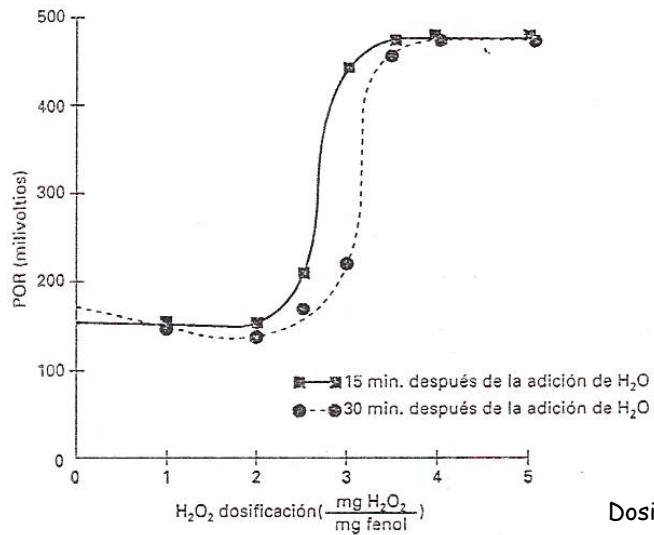


\*A pH 6-7, la dosis del ozono = 1,0-1,4 mg/l min: La frecuencia de UV es de 254 nm para una lámpara de mercurio de baja presión, con un flujo de 0,42 W/l.

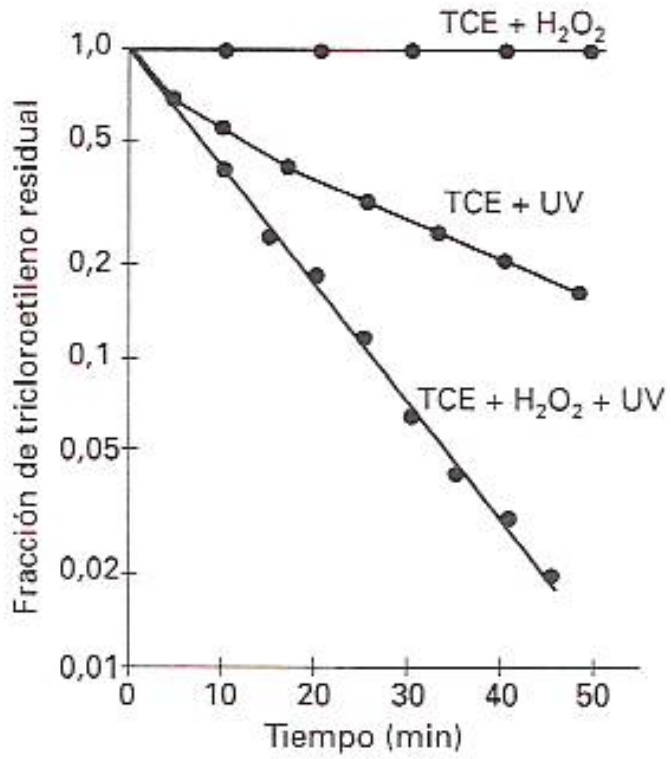
**Destrucción de compuestos orgánicos clorados por el ozono con y sin UV.**



Esquema de un sistema de tratamiento de aguas residuales combinando peróxido de hidrógeno y luz UV.

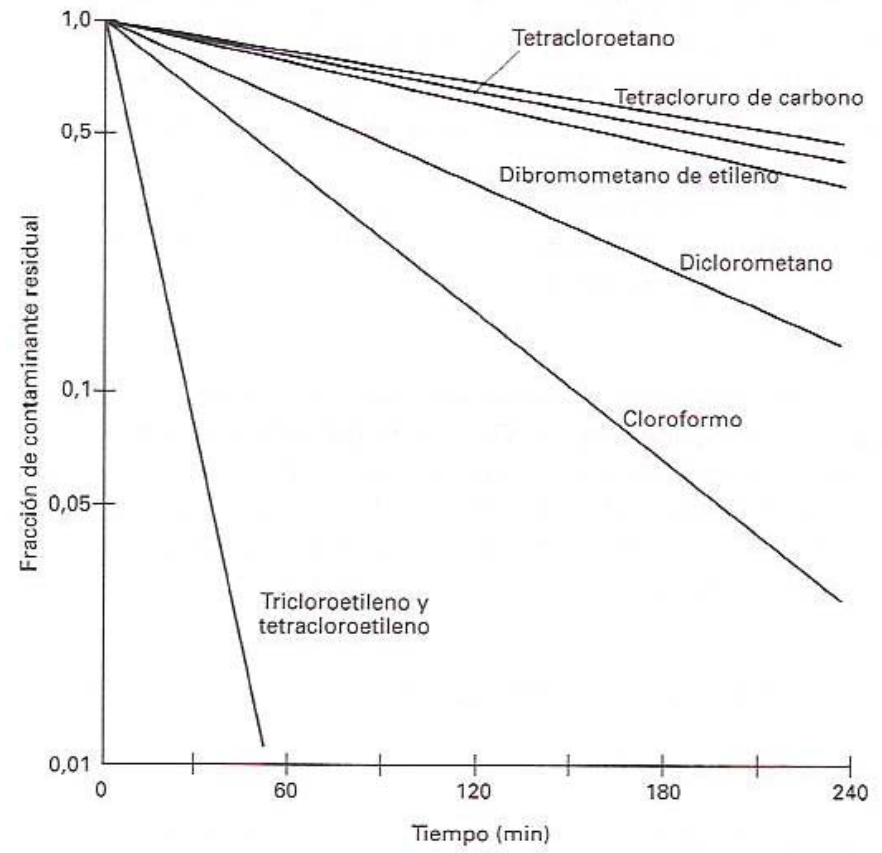


Dosificación del  $H_2O_2$  por medida del potencial redox.



$H_2O_2/TCE$  inicial = 58 ppm  
 Inicial  $H_2O_2/TCE$  = 4,5 mol/mol  
 Potencia de la lámpara UV = 2,5 vatios @ 254 nm

Descomposición de tricloroetileno con  $H_2O_2$ , UV y  $H_2O_2 + UV$ .



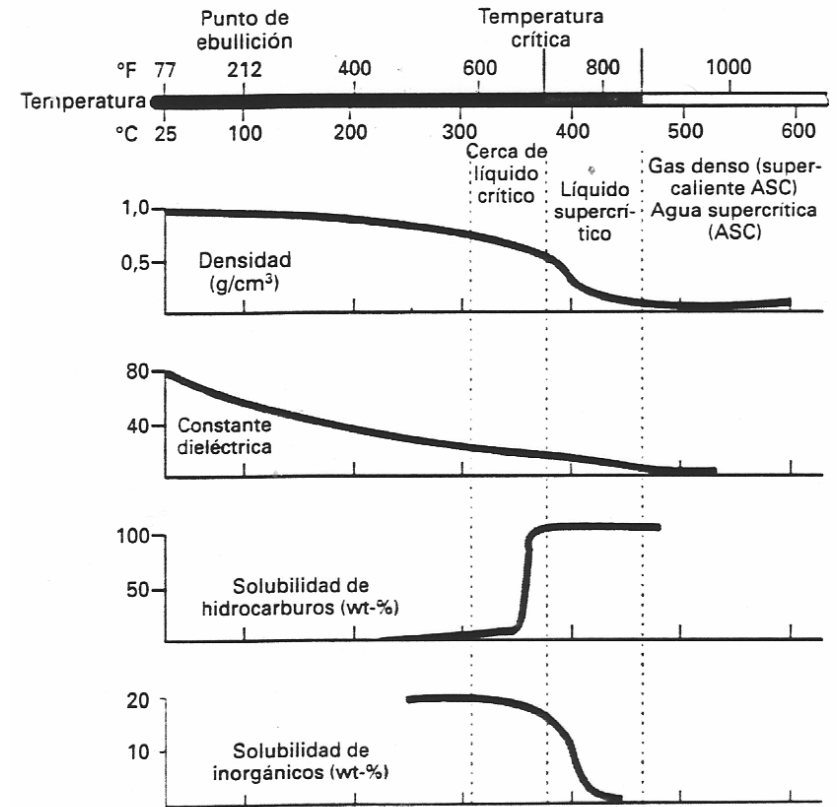
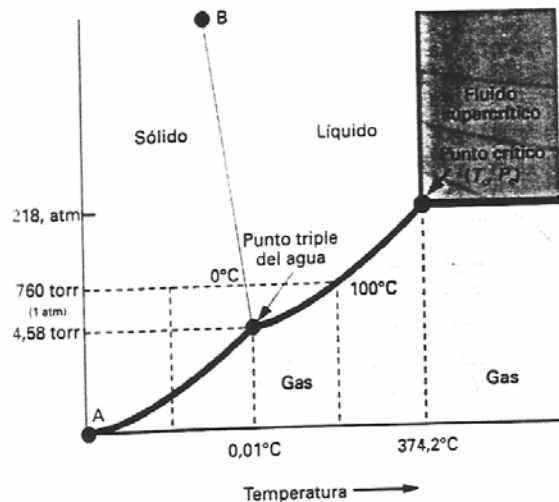
Descomposición de compuestos alifáticos halogenados mediante  $H_2O_2 + UV$  a 20°C

## -Técnicas avanzadas de oxidación.

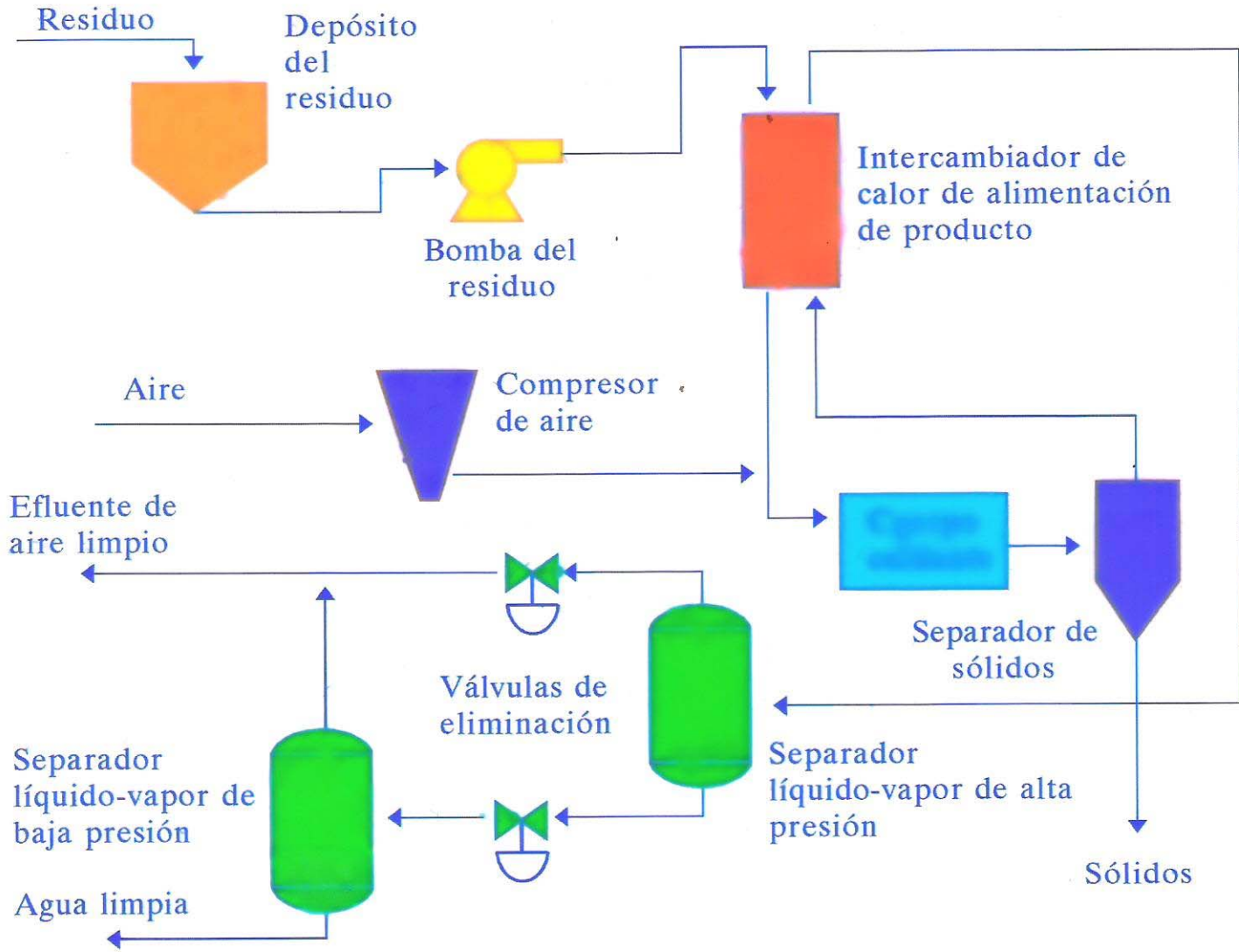
- Objetivo: producción de radicales altamente oxidantes como el  $\cdot\text{OH}$ .
- Tipos:
  - Oxidación húmeda (sub y supercrítica).
  - Fotocatálisis.
  - Descarga de microondas o radiación gamma.

### Oxidación supercrítica.

- altas eficiencias: 99.9 % en 1-5 min.,
- alto coste energético,
- reactores especiales,
- tecnología experimental.

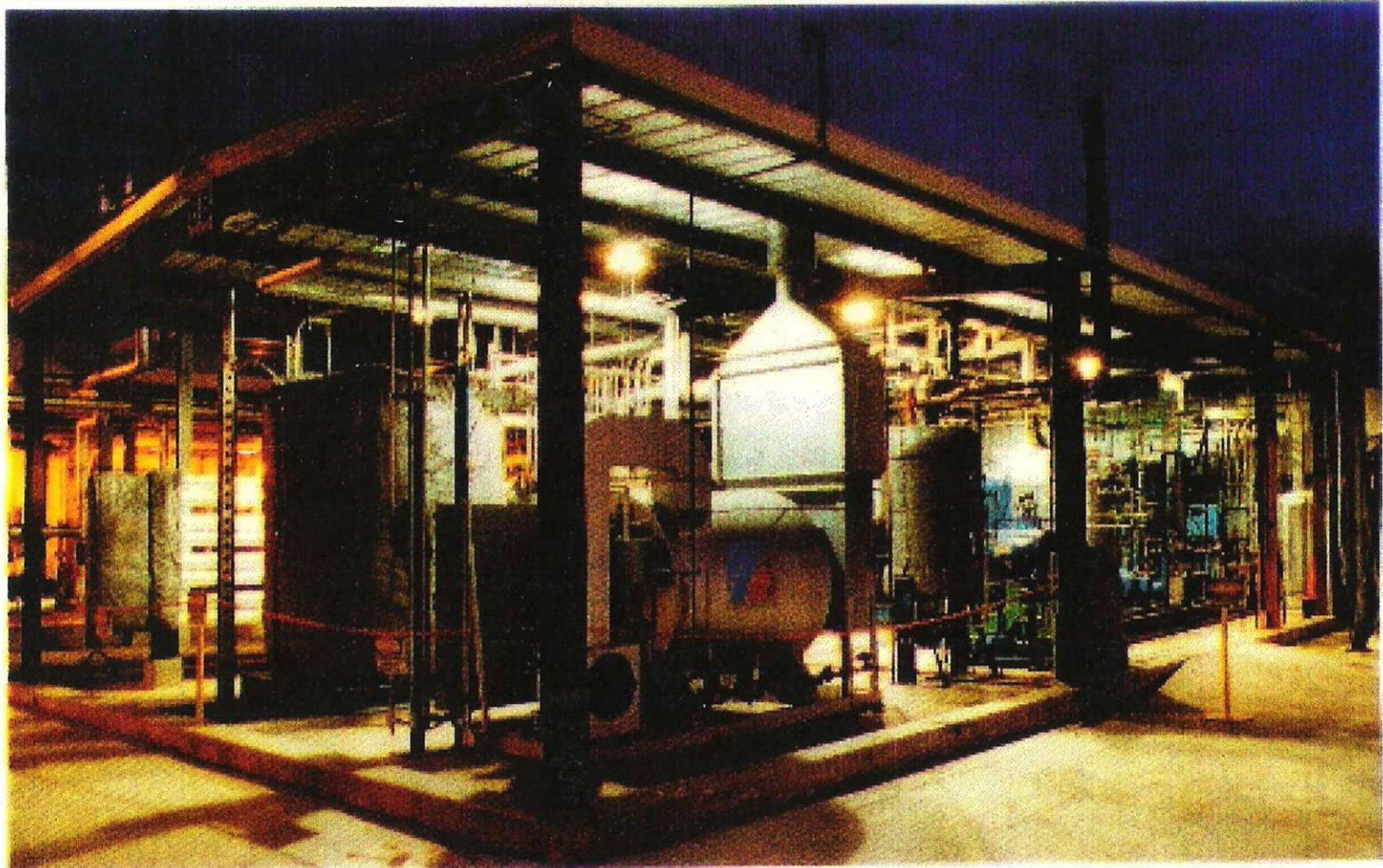


Propiedades del agua a 250 atm





## *Tecnologías Avanzadas de Oxidación*



The world's first commercial supercritical water oxidation plant in Austin, Texas, processes organic waste. Treating the waste on-site avoids the cost of transport and off-site destruction, and the processed wastewater can be discharged directly to the municipal wastewater system (photo: Charles Tischler/University of Texas)



Componentes	Temp. (°C)	Tiempo (min)	Rendimiento de destrucción %	Referencias
Hidrocarburos alifáticos				
Ciclohexano	445	7,0	99,97	126
Hidrocarburos aromáticos				
Bifenil	450	7,0	99,97	127
o-Xileno	495	3,6	99,93	128
Alifáticos halogenados				
1,1,1-Tricloroetano	495	3,6	99,99	129
1,2-Dicloro etileno	495	3,6	99,99	130
1,1,2,2-Tetracloroetileno	495	3,6	99,99	131
Aromáticos halogenados				
O-Clorotolueno	495	3,6	99,99	132
Hexaclorociclopentadieno	488	3,5	99,99	133
1,2,4-Triclorobenceno	495	3,6	99,99	134
4,4-Diclorobifenil	500	4,4	99,993	135
DDT	505	3,7	99,997	136
PCB 1234	510	3,7	99,99	137
PCB 1254	510	3,7	99,99	138
Compuestos oxigenados				
Metil etil cetona	460	3,2	99,96	139
Metil etil cetona	505	3,7	99,993	140
Dextrosa	440	7,0	99,6	141
Componentes orgánicos de nitrógeno				
2,4-Dinitrotolueno	457	0,5	99,7	142
2,4-Dinitrotolueno	513	0,5	99,992	143
2,4-Dinitrotolueno	574	0,5	99,9998	144

Resultados experimentales con FSC a escala experimental. LaGraga y col., pág. 614.

# Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Technologies

J. Herrera Melián (Jherrera@dqui.ulpgc.es), E. Tello Rendón, J. Doña Rodríguez, C. Valdés do Campo, J. Araña Mesa, O. González Díaz, M. Miranda Saracho and J. Pérez Peña

Departamento de Química, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Campus de Tafira, 35017. Spain.

## 1. *Introduction.*

Numerous hazardous organic compounds can be introduced into the environment as a result of industrial and agricultural activities. General classes of compounds of interest are: solvents, volatile organics, dioxins, dibenzofurans, pesticides, PCB's and chlorophenols.

Conventional technologies include biological treatment, adsorption over activated carbon, air stripping and incineration. Activated carbon and air stripping are phase transfer processes. Due to the non-destruction of the organics, a post-treatment is necessary to remove them from the newly contaminated environment. The destruction of organics by incineration faces considerable social pressure which tends to avoid the emission of hazardous compounds such as dioxin and furan (1).

Very promising are the **advanced oxidation technologies** (AOTs). In most cases, AOTs rely on the combination of ultraviolet radiation and oxidants ( $H_2O_2$ ,  $O_3$ , etc.) to generate reactive intermediates, mainly hydroxyl radicals ( $\cdot OH$ ) (2), which are considered to initiate the oxidative degradation of target pollutants (3). In water remediation, a number of OH-radical generating systems are currently in use, or under study for potential use:  $O_3/H_2O_2$ , UV/ $H_2O$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2$ , UV/ $O_3$ , UV/ $TiO_2$ , ionizing radiation (electron beam).

From the DESAR (decentralised sanitation and reuse) point of view the most interesting AOTs are those that can use sunlight as an energy source. These are mainly  $TiO_2$ -photocatalysis and PhotoFenton.

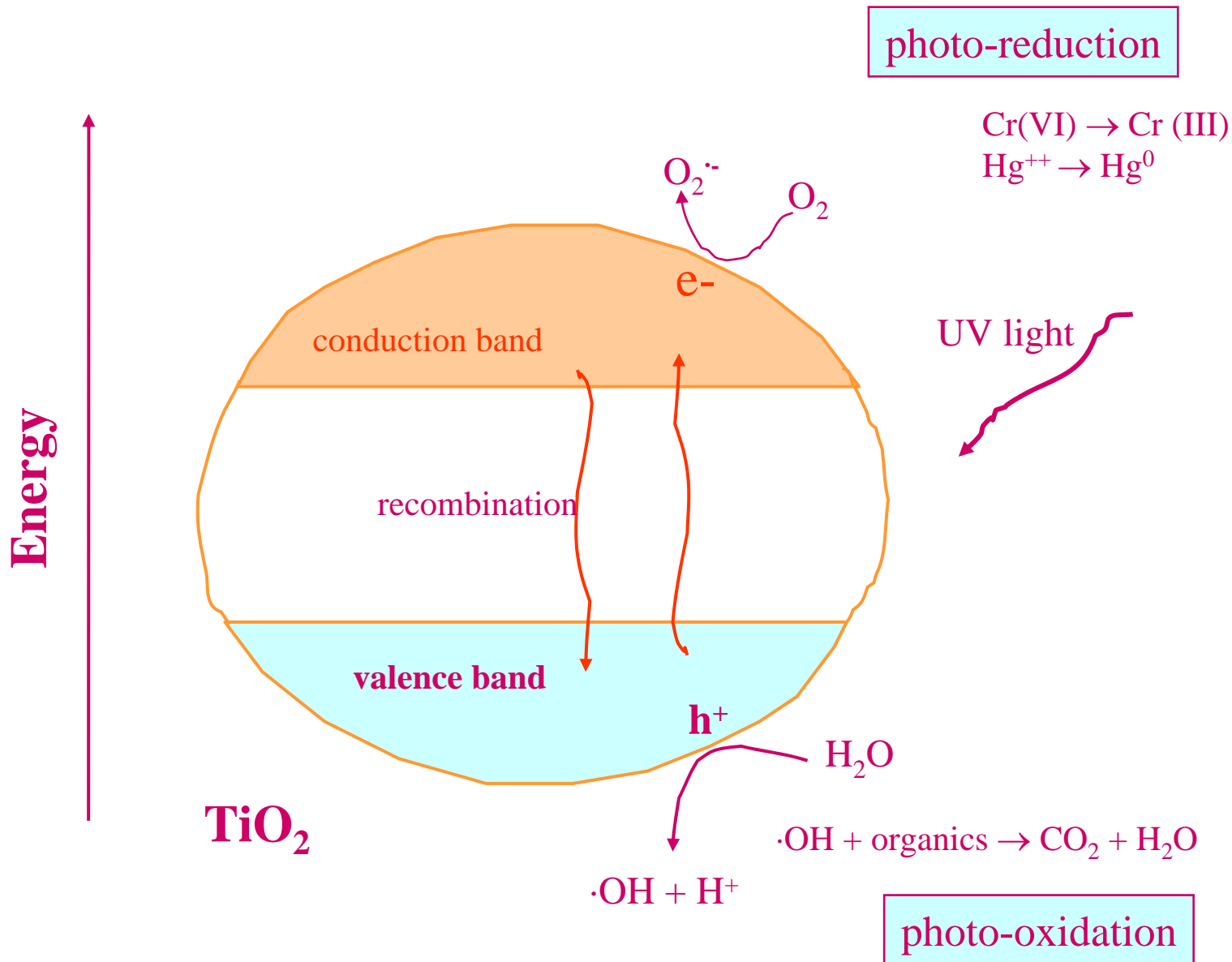
## 2. $TiO_2$ -photocatalysis ( $TiO_2 + UV$ ).

When  $TiO_2$  (a semiconductor) is irradiated with photons having an energy equal or greater than the semiconductor band gap, radiation is absorbed and electrons are moved from the valence band to the conduction band giving rise to the formation of electron-hole pairs (Fig. 1). Hydroxyl and other radicals may be generated by the reaction of holes with adsorbed water molecules or hydroxide ions:



These charge carriers can participate in redox reactions that can **completely destroy** many **organic substances**, and transform them into  $H_2O$ ,  $CO_2$  and a mineral acids (4). The process may be followed by Total Organic Carbon (TOC) measurements.

**Fig. 1. Formation of electron-hole in TiO<sub>2</sub>-photocatalysis.**



### 3. *TiO<sub>2</sub>-photocatalysis for DESAR applications.*

#### *Main advantages:*

- Complete mineralization has been obtained for many organic pollutants in water.
- Low energy requirements.
- Sunlight can be used as energy source.
- Easy technology.

#### *Main drawbacks:*

- Only 3-4% of the solar flux arriving to the earth surface is useful for activating unmodified TiO<sub>2</sub> (absorption starts at 380/390 nm, but is becoming significant below 350-360 nm).
- TiO<sub>2</sub> particles must be kept in suspension during water treatment and removed at the end. Filtering may be a complex task.
- pH control is usually required.

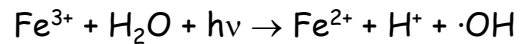
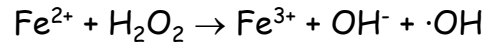
#### *7. References.*

1. Jardim W. F.; Moraes S.G. and M.M.K. Takayima.(1997) *Wat. Res.* Vol. 31, No. 7, 1728-1732.
2. Legrini O.; Oliveros E. and Braun, A. M. (1993). *Chem. Rev.*, 93, 671-689
3. Braun, A.M.; Jakob, L. and Olivero, E. (1993) *J. Water SRT-Aqua*, 42(3), 166-173.
4. E. E. Cassano and O. M. Alfano (2000). *Catalysis Today*, 58, 167-197.
5. J. A. Herrera Melián, J. A.; J. M. Doña Rodríguez, A. Viera Suárez, E. Tello Rendón, C. Valdés do Campo and J. Pérez Peña (2000). *Chemosphere*, 41, 323-327.

#### 4. *PhotoFenton reaction (Fe<sup>2+</sup> + UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).*

Analogous to the photocatalytic process the key step of the Fenton reaction is the formation of ·OH radicals.

During the PhotoFenton reaction Fe<sup>2+</sup> ions are oxidized by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> while ·OH are formed. The reaction is continued by the generated Fe<sup>3+</sup> ion that acts as a light absorbing species and produces another radical while restoring the Fe<sup>2+</sup> ion:



#### 5. *Photo-Fenton reaction for DESAR applications.*

##### *Main advantages:*

- In addition to those above mentioned for solar TiO<sub>2</sub>-photocatalysis Photo-Fenton reaction takes advantage of a lower energy part of solar radiation up to a wavelength of 600 nm.
- It is suitable to treat higher contaminant concentrations particularly in industrial waters.

##### *Main drawbacks:*

- The reaction only takes place at low pH (< 3).
- Iron must be removed from the water after treatment.



## 6. Our results.

We have tested TiO<sub>2</sub>-photocatalysis and Photo-Fenton for :

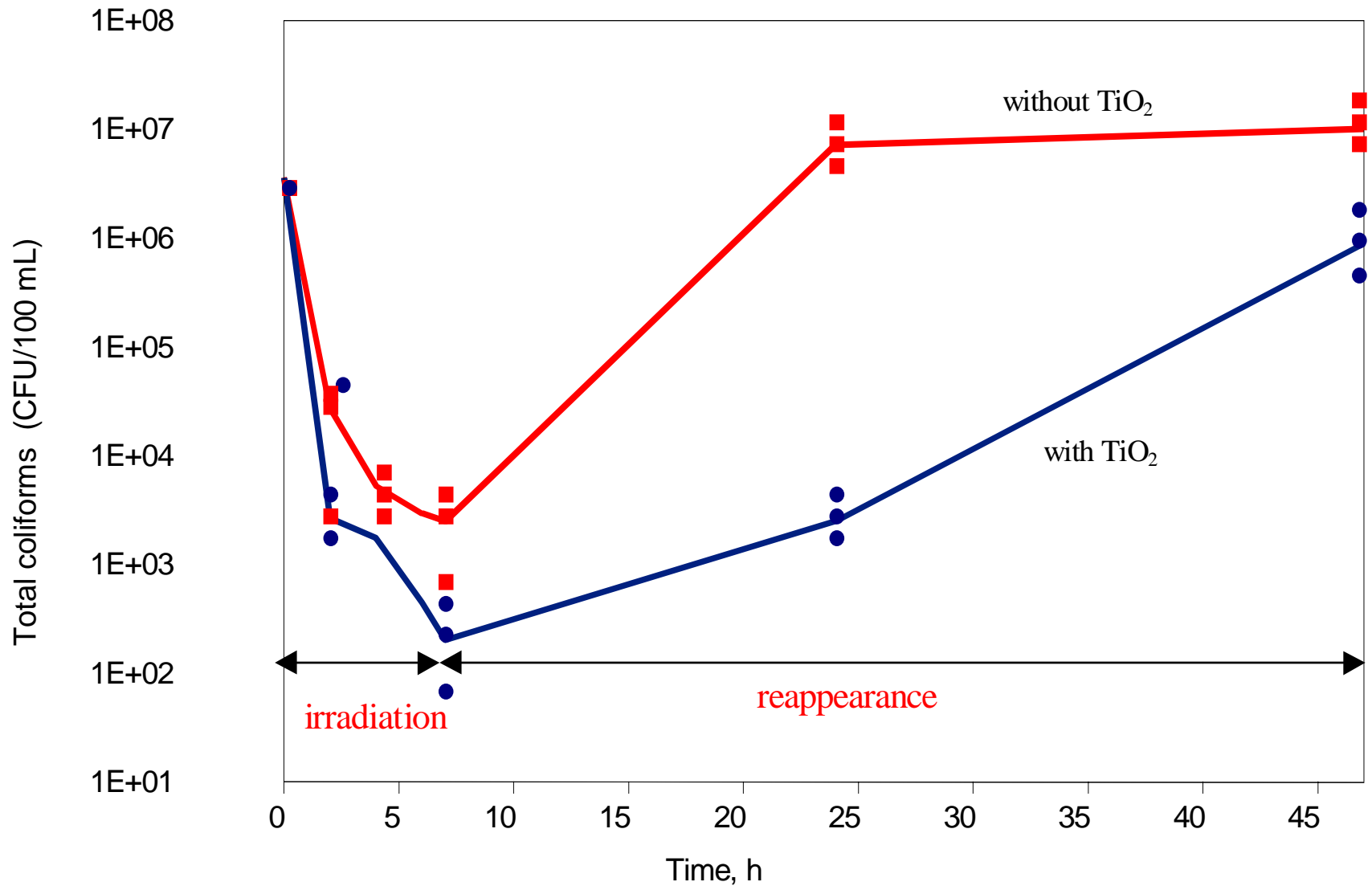
- **mineralization** of many water dissolved organic pollutants (Table 1),
- **detoxification** of lab aqueous wastes in combination with KMnO<sub>4</sub> pretreatment,
- **disinfection** of urban waste waters (Fig. 2). In contrast with other authors we did not find any photocatalytic activity: disinfection was given only by UV-light (solar and lamp) (5).

**Table 1. Degradation (as TOC reduction) of some organic pollutants.**

<b>Pollutant</b>	<b>TiO<sub>2</sub>-photocatalysis</b>	<b>PhotoFenton</b>
Ethylene-glycol	100 % in 45'	65 % in 60'
Propanoamide	33.5 % in 60'	12 % in 60'
1,2 diaminopropane	42.7 % in 60'	0.0 % in 60'
Phenol	100 % in 60'	100 % in 45'
Hydroquinone	100 % in 60'	100 % in 45'
Resorcinol	100 % in 45'	100 % in 30'
Cathecol	100 % in 60'	100 % in 30'
<i>o</i> -Cresol	100 % in 60'	100 % in 45'
<i>m</i> -Cresol	89.7 % in 60'	100 % in 45'
<i>p</i> -Cresol	87.3 % in 60'	100 % in 60'
<i>p</i> -Nitrophenol	80.2 % in 60'	85.3 % in 60'

Initial TOC = 18 ppm. Light source: 800 W UV lamp (Solarium Facial UV-A, 8068, ENCO, 210-380 nm)

Fig. 2. Total coliforms photocatalytic deactivation and reappearance

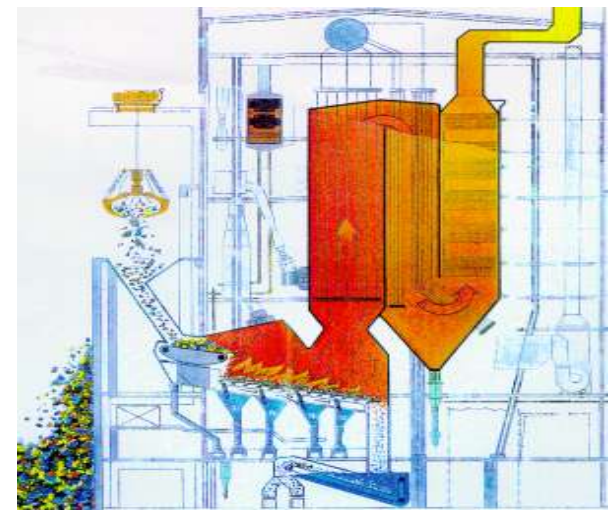


Solar TiO<sub>2</sub>-photocatalysis.

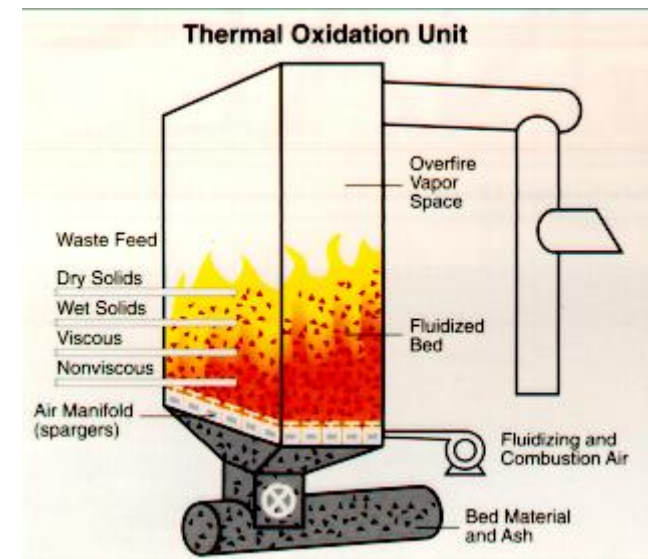


## 5.7. Métodos térmicos.

- Pirólisis o calentamiento en ausencia de oxígeno.
  - obtención de 3 fracciones:
    - gaseosa:  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y otros gases minoritarios,
    - líquida: aceite y/o alquitrán,
    - carbón casi puro + materia inerte del fango.
- Combustión incompleta o pirólisis parcial.
  - Combustión con defecto de oxígeno.
  - Características intermedias entre combustión completa y pirólisis.
  - Mismos productos que la pirólisis.
- Oxidación por vía húmeda.
  - Altas temperaturas y presiones.
  - Fango en estado líquido y aporte de aire comprimido.
  - Combustión incompleta: 80-90 %.
  - Productos: materia orgánica, amoníaco...
  - Empleado para lodos industriales, ej: fábrica de pasta de papel.



In a waste incineration plant, a crane continuously delivers waste from the bunker to the belt running through the burning zone. The exhaust gases are cooled and cleaned. [http://www.fuzzytech.com/e/e\\_a\\_plc.html](http://www.fuzzytech.com/e/e_a_plc.html)



Often used for sewage sludge also plastics and pharmaceutical industry wastes. Cylindrical vessel containing an inert bed of granular material which is fluidised by an air feed. Waste is pumped into or above the bed. Simple design and low capital costs. Good combustion efficiency. But operating costs relatively high and not suitable for irregular, bulky or tarry wastes. Figure 1 shows a general diagram of a fluidised bed incinerator. [http://www.scu.edu.au/staff\\_pages/mcullen/wt\\_lec10.html](http://www.scu.edu.au/staff_pages/mcullen/wt_lec10.html)

## Incineración.

- Proceso térmico de transformación de R. mediante oxidación química en presencia de aire.

### - Ventajas:

- Gran reducción de la masa y el volumen de los R: 85-95.
- Posibilidad de recuperar la energía de los R.
- Aplicable a gran número de R, más cuanto mayor es el Pci de éstos.
- Baja utilización de terrenos.
- Posibilidad de implantación cerca del núcleo urbano.

### - Desventajas:

- No elimina totalmente los R  $\Rightarrow$  necesita un vertedero de rechazos.
- Se generan gases contaminantes que deben ser tratados.
- Pueden precisar aporte de energía exterior.
- Baja flexibilidad para adaptarse a las variaciones estacionales de la composición de los R.
- Alta inversión económica y altos costes de mantenimiento.
- Requiere un sistema alternativo en caso de paros y averías.

## - Principio de las 3T:

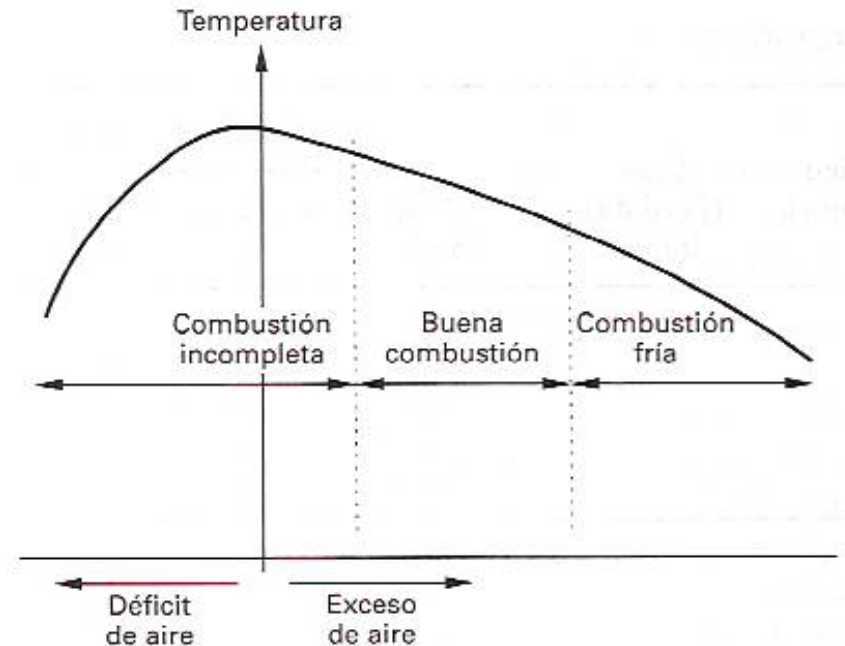
- Tiempo de residencia de los R en contacto con el oxígeno dentro de la cámara de incineración.
- Temperatura. A  $T < 790\text{ }^{\circ}\text{C}$  se pueden producir olores y a  $T > 980\text{ }^{\circ}\text{C}$  se reducen los contaminantes gaseosos.
- Turbulencia: relación R-oxígeno.

## - Uso de combustible.

- Depende del Pci de los R.
- Se emplean siempre para la ignición del residuo.
- Tipos: gas natural , propano, fuel oil ligero o pesado o incluso R., tales como mezclas de disolventes usados

## - Aire en exceso:

- Combustión perfecta: empleo de cantidades estequiométricas de oxígeno: no hay  $\text{O}_2$  en los productos de combustión.





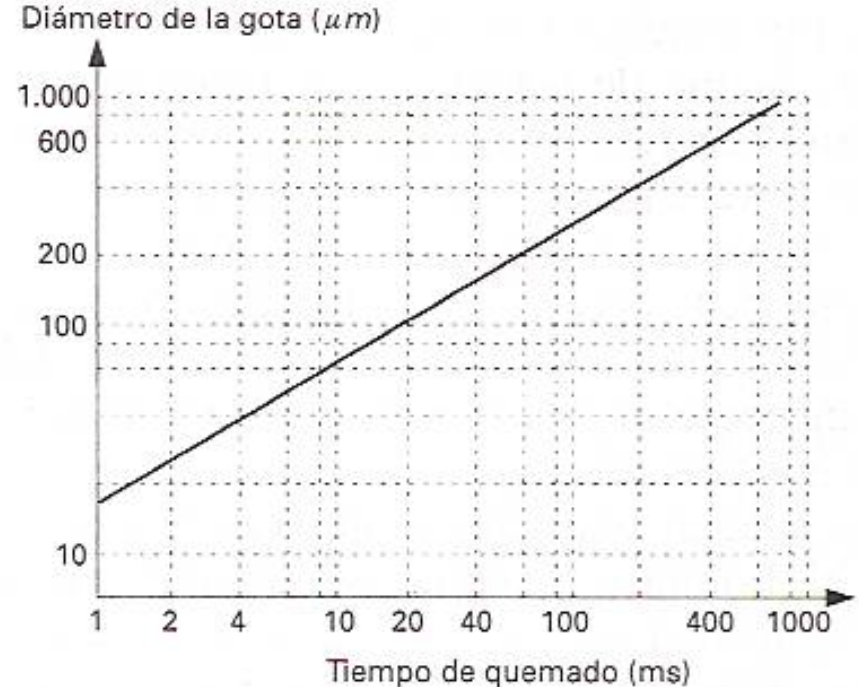
## Incineradoras de inyección líquida.

- Son cámaras revestidas de material refractario + quemador primario.
- Intervalos de T: 1000-1700 °C.
- Tiempos de retención: desde milisegundos hasta 2.5 s.
- Importante: alta atomización del residuo, depende de su viscosidad.

## Atomizadores.

### - Objetivos:

- romper el líquido en pequeñas gotas,
- controlar el caudal del líquido vertido al sistema de combustión,
- controlar el movimiento, tiempo de quemado, penetración... del R. en el sistema.



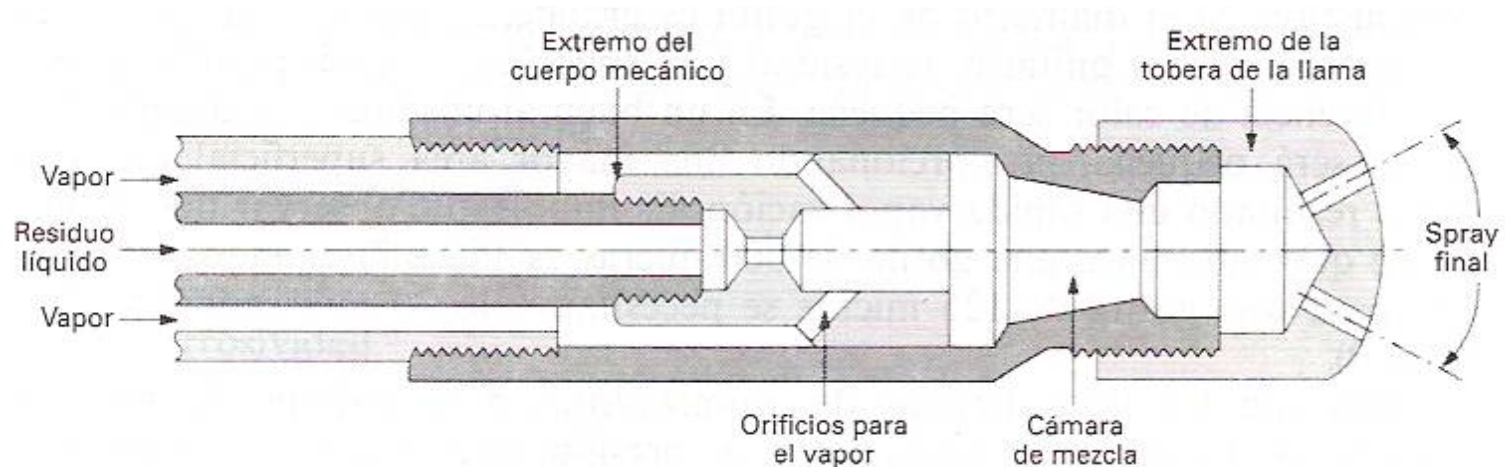
## - Tipos de atomizadores:

### - atomizador mecánico o de presión:

- pequeño orificio a través del cual se expande el líquido a alta presión,
- obtiene tamaños de gota entre 100-150  $\mu\text{m}$ ,
- de fácil construcción,
- pero sufre incrustaciones y taponamiento por partículas, y la atomización depende mucho de la presión.

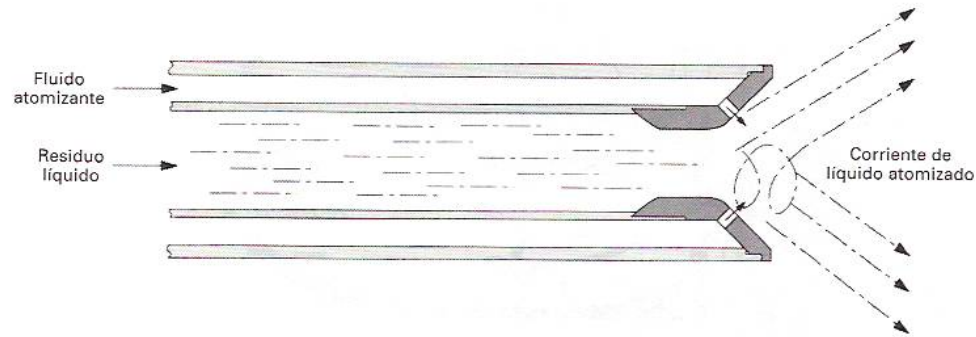
### - atomizador de mezcla interna:

- se mezcla el R con vapor en el interior del atomizador,
- obtiene tamaños inferiores a 50  $\mu\text{m}$ ,
- el R debe estar libre de partículas debido a que tiene orificios pequeños,



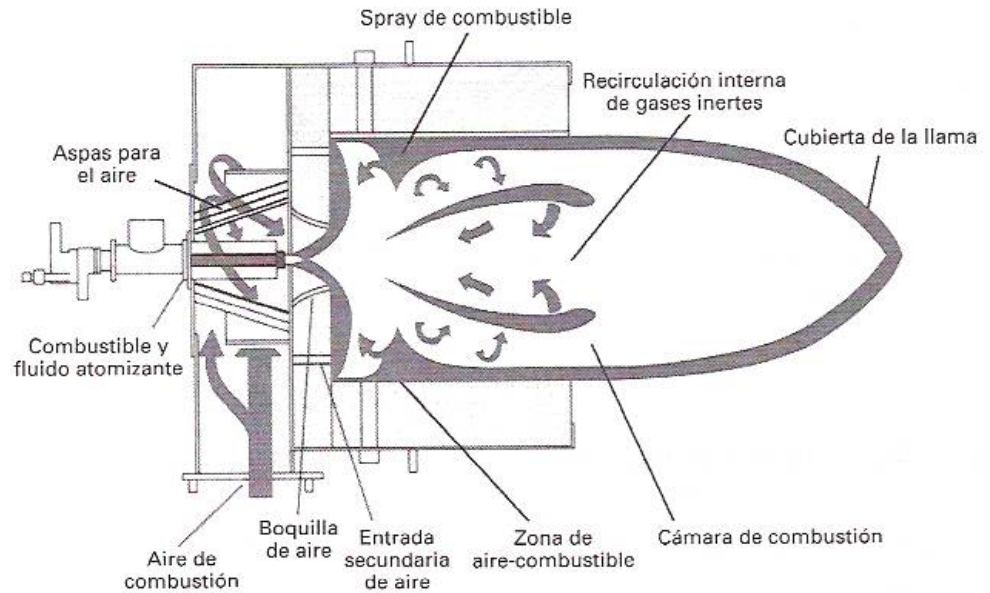
- atomizador de mezcla externa:

- el más empleado debido a la existencia de partículas en los R,
- no suele sufrir atascos, y
- obtiene tamaños más pequeños que el atomizador mecánico.



- Quemadores de aire.

- Importancia de la turbulencia.



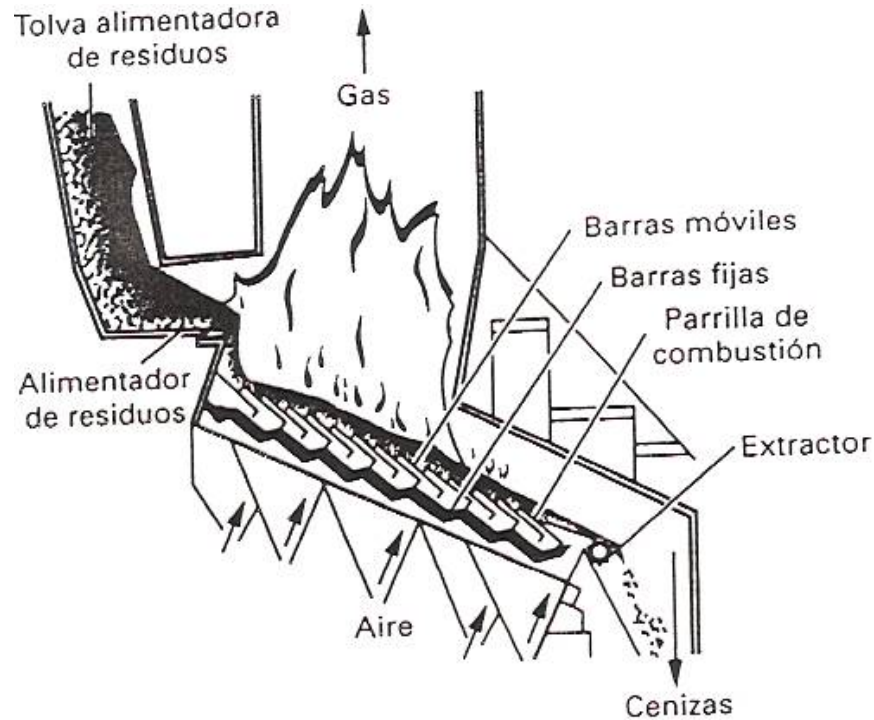
**Quemador de alta intensidad**

## Incineradoras de R.S.

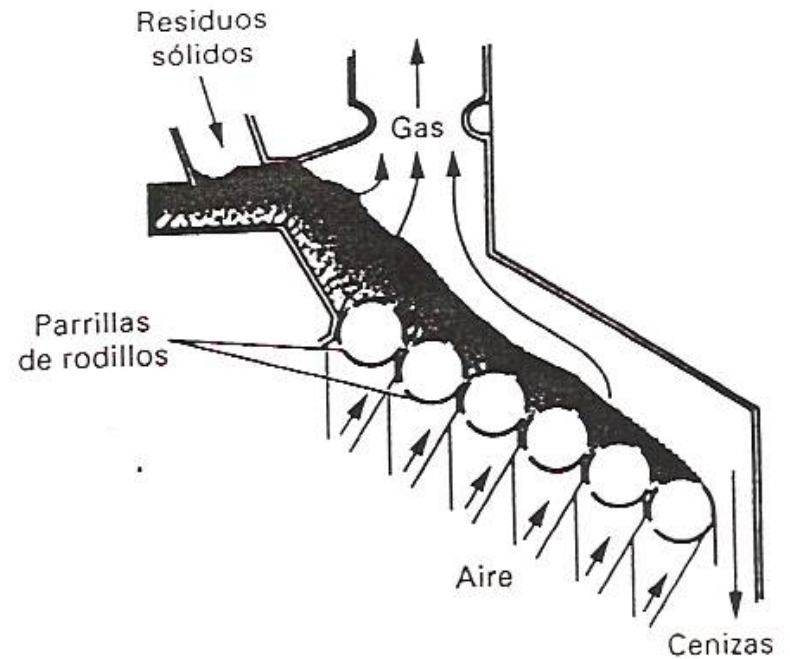
- Existen 3 sistemas básicos: en suspensión, de parrilla y hornos.

### Incineradoras de parrillas.

- Poco empleadas para RP, más para RS.
- Las altas T que se alcanzan con RP pueden destruir las parrillas.



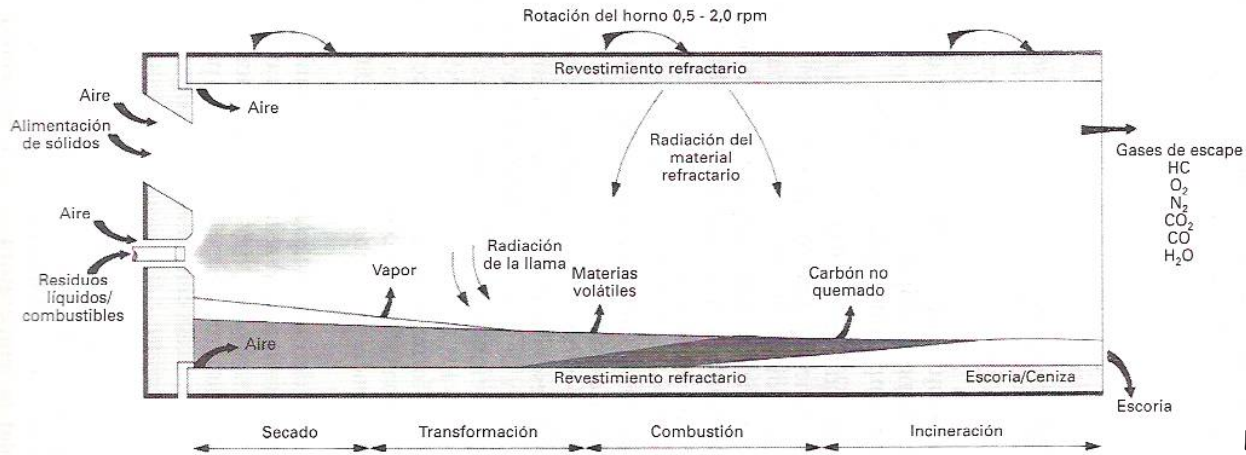
Parrilla Martin



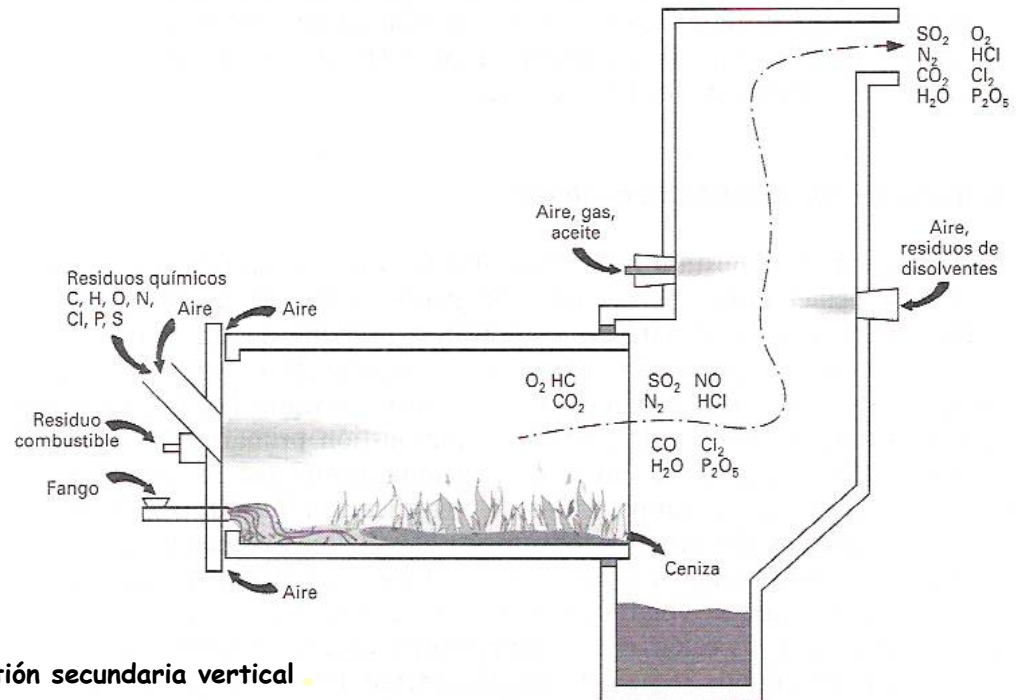
Parrilla Düsseldorf

# Incineradoras de horno.

## - Horno rotatorio.



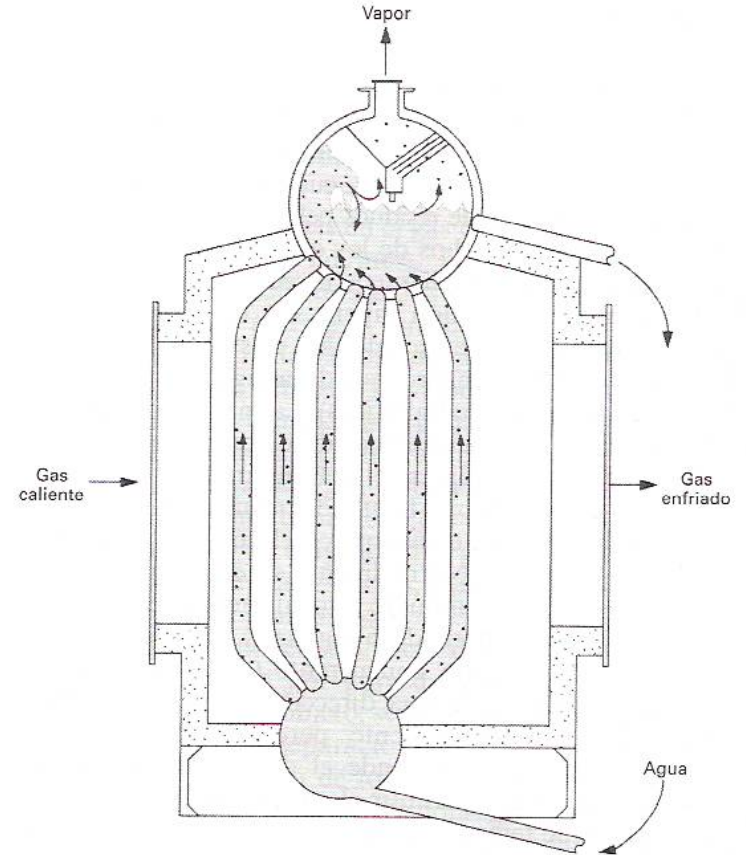
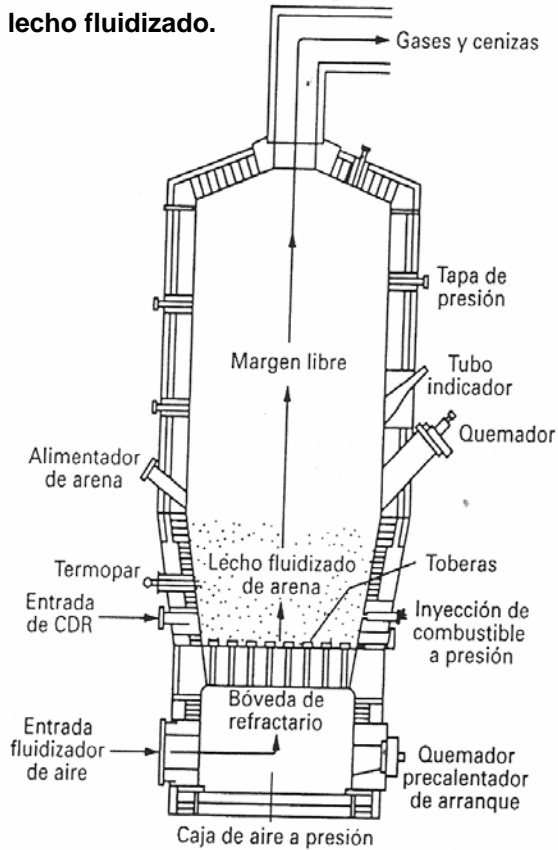
Horno rotatorio



Horno rotatorio con cámara de combustión secundaria vertical

# Incineradoras de lecho fluidizado.

## Incineradora de lecho fluidizado.



Caldera recuperadora de calor.

## - Recuperación de calor.

- Objetivo doble: económico y reducir la T del gas de combustión.

## - Opciones:

- generar agua caliente o vapor,

- precalentar el aire de combustión de la chimenea...



## Contaminantes atmosféricos generados por la incineración de RSU:

- NO<sub>x</sub>, participan en el smog fotoquímico y la lluvia ácida.
- CO, por combustión incompleta. Tóxico a altas concentraciones: desplaza el O<sub>2</sub> de la hemoglobina.
- SO<sub>2</sub>: gas irritante, lluvia ácida.
- Partículas.
- Metales. Grupos:
  - Grupo 1. Con elevados puntos de ebullición, no se volatilizan en la combustión, se encuentran en la matriz de las cenizas.  
Ej: Al, Ba, Be, CA, Co...
  - Grupo 2. Se volatilizan durante la combustión pero condensan rápidamente cuando los gases se enfrían, se encuentran en la superficie de las cenizas.
  - Grupo 3. Forma sólo por el Hg que se volatiliza y no condensa. Más probabilidades de escapar a la atmósfera.
- Gases ácidos. Cl de los plásticos y F como aditivo común se convierten en HCl y FH.
- Dioxinas y furanos. En forma gaseosa o adsorbidos sobre partículas. Su formación es máxima entre 250-400 °C, máxima a 300°C ⇒ conviene reducir la T rápidamente en las zonas de postcombustión. Se aplica C.A. en polvo.

## Depuración de gases.

### - Métodos de absorción:

- Empleo de un absorbente húmedo o una disolución en contracorriente con el gas.
- Procesos: disolución y/o reacciones químicas.
- Regeneración periódica del absorbente por desorción de los contaminantes absorbidos.
- Ej: torres de relleno, torres de platos, absorbedores de dispersión hidráulica o mecánica y lechos fluidizados.

### - Métodos de adsorción:

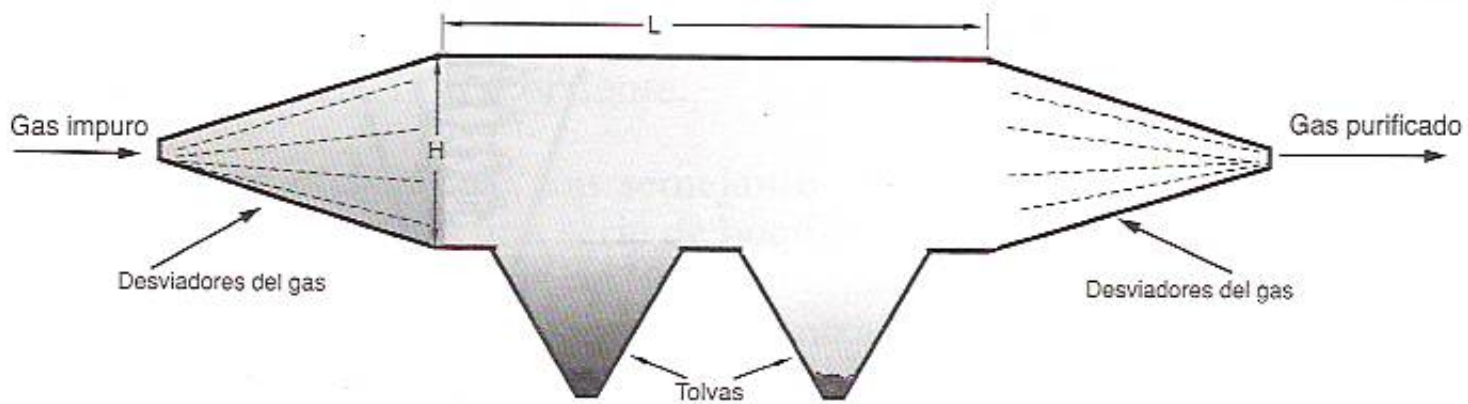
- Retención de gases sobre sólidos por fenómenos de tipo superficial.
- Procesos: retención por fuerzas superficiales y/o reacciones químicas.
- Medios absorbentes más adecuados: alta porosidad y área superficial.
- Sustitución o regeneración periódica del adsorbente.
- Ej. de adsorbedores: carbón activo, alúmina activa, silicagel, bauxita, óxido de magnesio, dolomita y tamices moleculares.

### - Eliminación de partículas.

- Métodos húmedos, secos y eléctricos.
- Tipos: cámaras de sedimentación, ciclones, colectores húmedos, filtros y precipitadores electrostáticos.

## - Cámaras de sedimentación por gravedad.

- Principio: hacer entrar el gas en una cámara de gran sección para que disminuya su velocidad y las partículas caigan.
- Aplicación: partículas con velocidad de sedimentación  $> 13 \text{ cm/s}$ , es decir, tamaño grande:  $10\text{-}50 \mu\text{m}$ , según la densidad.
- Eficiencia: no más del 50 %.
- Ventajas:
  - fácil diseño y mantenimiento,
  - bajos coste energético y pérdida de carga,
- Desventajas:
  - alto volumen requerido,
  - eficiencia media-baja.



## - Ciclones.

- Principio: generar torbellinos de forma que las partículas pierdan energía por choques con las paredes y se depositen.

### - Eficiencia:

- depende de la fuerza que actúa sobre las partículas, que es función de:

- la masa de las partículas,
- la velocidad del gas que las transporta,
- del diámetro del ciclón.

- se retienen partículas de  $\varnothing > 20 \mu\text{m}$ , en algunos casos:  $\varnothing > 5 \mu\text{m}$ .

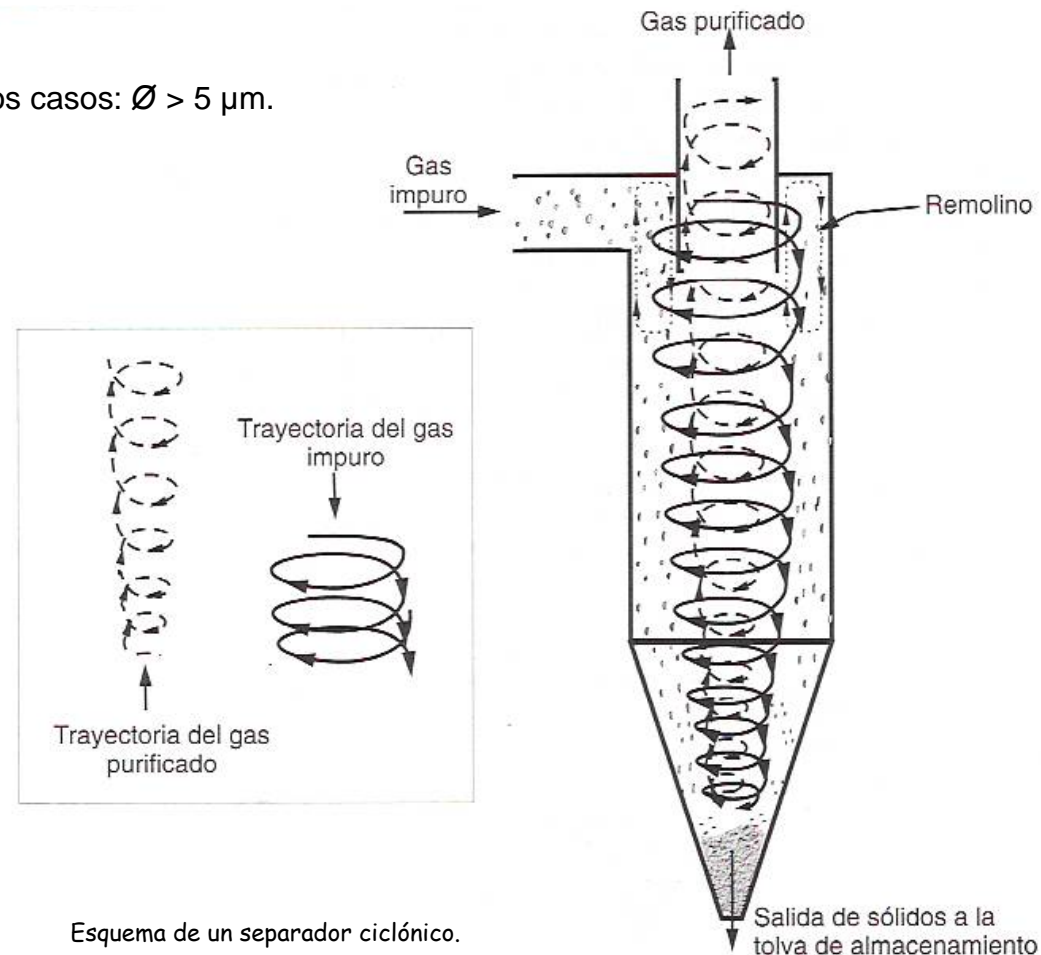
- rendimiento: hasta el 80 %.

### - Ventajas:

- fácil de diseñar y mantener,
- no presenta pérdidas de carga importantes,
- puede trabajar a cualquier temperatura.

### - Desventajas:

- requiere mucho espacio vertical,
- alta sensibilidad a variaciones de carga del contaminante y del flujo del gas.



## - Colectores húmedos.

### - Principio:

- inyección en contracorriente de líquido de lavado,
- importante: optimizar el contacto líquido-gas: buena atomización de las gotas de líquido.

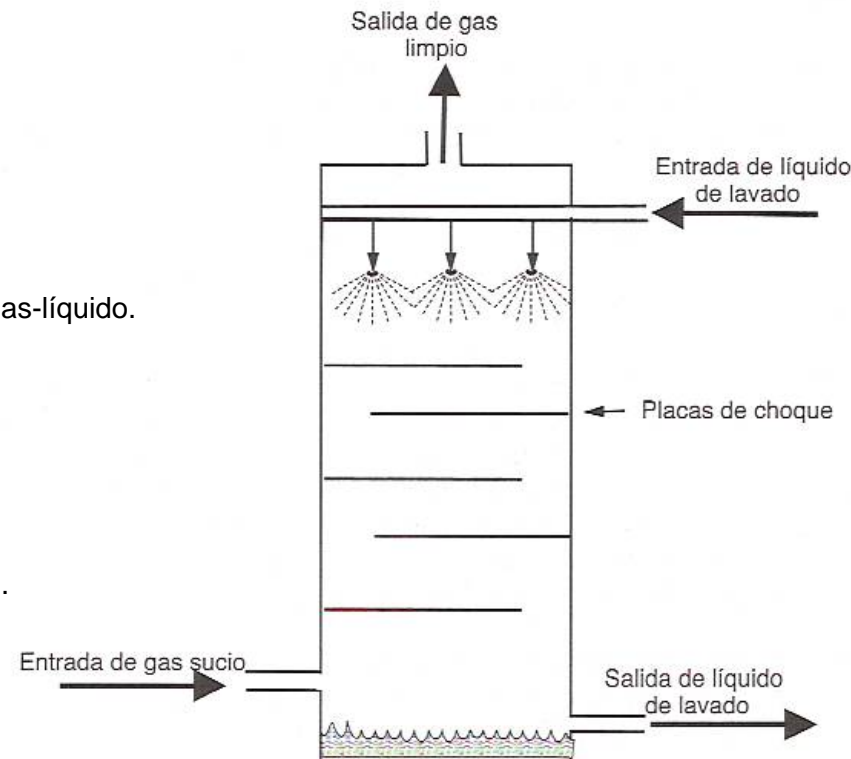
### - Efecto: eliminación de partículas y parcialmente gases.

### - Desventajas:

- problemas de corrosión y formación de deposiciones,
- transferencia de contaminantes aire-agua: necesidad de tratamiento del agua: generación de lodos,
- consumo energético medio-alto.

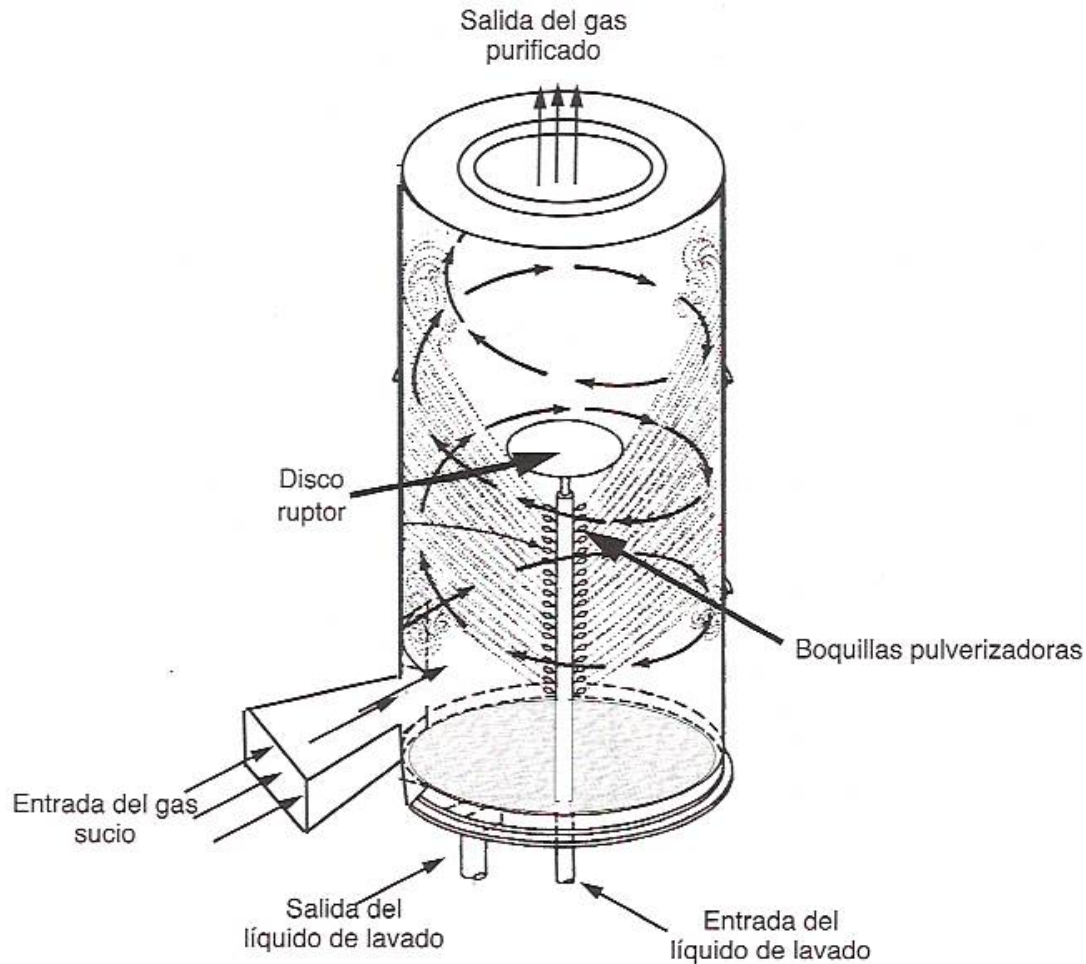
## - Lavadores de cámara.

- El gas entra en la cámara y choca con las gotas de líquido de lavado.
- Puede llevar placas de choque para aumentar el tiempo de contacto gas-líquido.
- Altos rendimientos (80-99 %) con partículas  $\text{Ø} > 10 \mu\text{m}$ .
- Consumo de líquido: 3-16 L por cada  $10 \text{ m}^3$  gas.
- Ventajas: alta capacidad para enfriar, lavar y neutralizar gases,
- Desventajas: bajo rendimiento para partículas muy pequeñas ( $< 1 \mu\text{m}$ )...



## - Lavadores ciclónicos.

- Similares a los ciclones secos pero con inyección de agua pulverizada.
- Las partículas son lanzadas contra las paredes del recipiente por donde resbalan hacia abajo.
- Consumo de agua: 1.5-13 L por cada 10 m<sup>3</sup> de gas.
- Rendimientos altos (80 %) por encima de  $\varnothing > 2.5 \mu\text{m}$





- Lavadores por inercia.

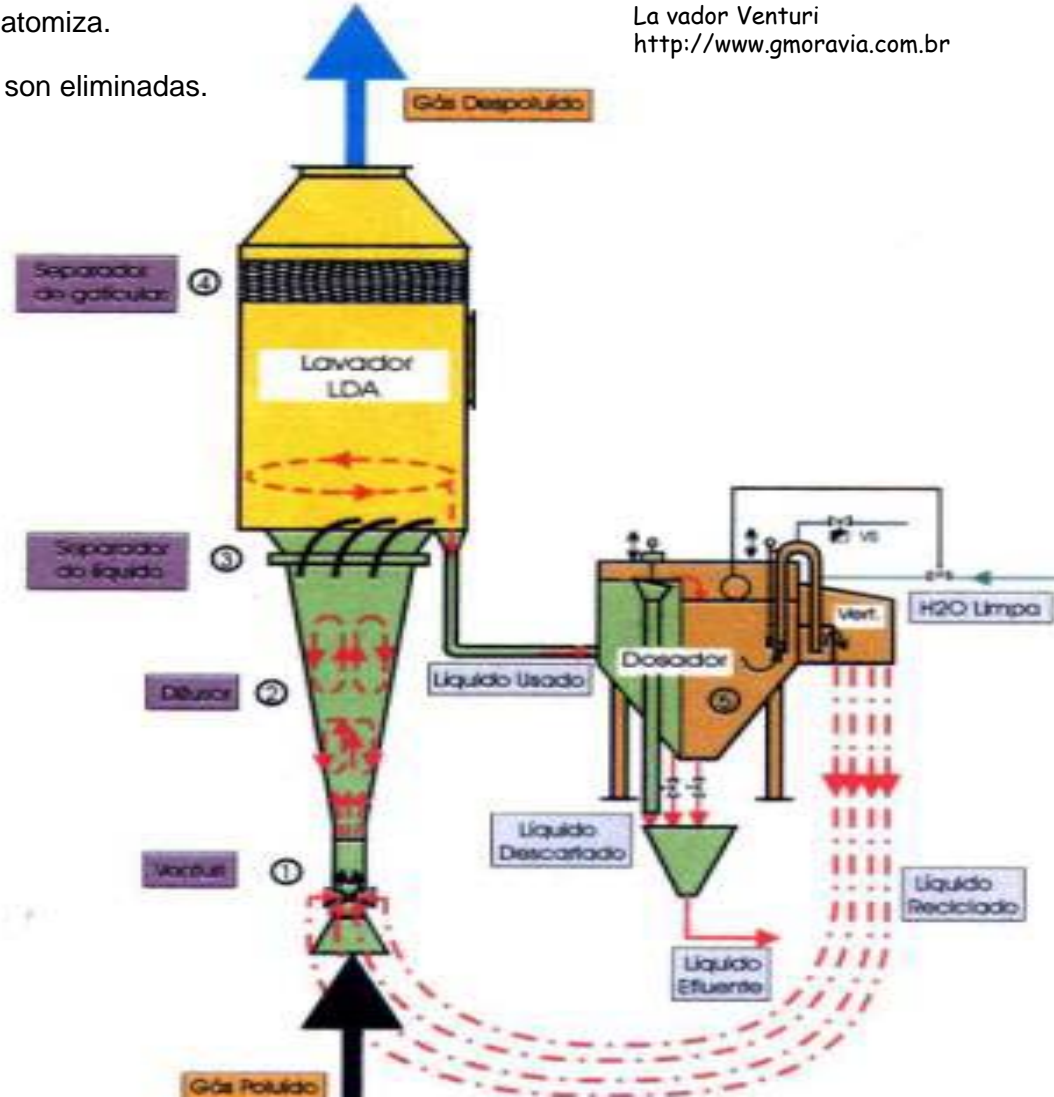
- Aprovechan la energía del gas a tratar para pulverizar el líquido de lavado.

- Lavadores Venturi:

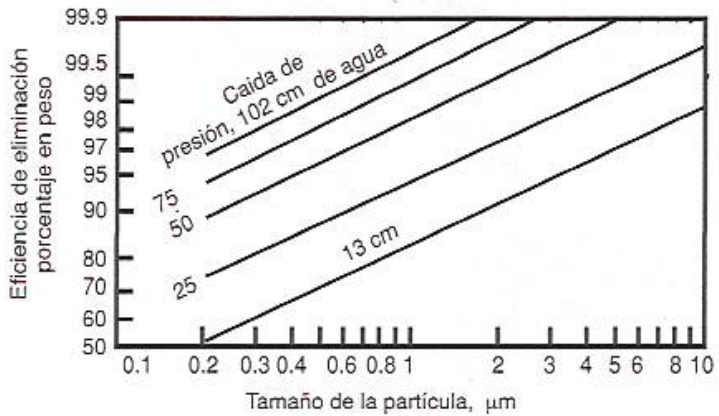
- el líquido entra en el Venturi a velocidad relativamente baja,
- se encuentra con el gas que entra a gran velocidad, y lo atomiza.
- las partículas finas impactan con las gotas del líquido y son eliminadas.

- Altas eficiencias (100 %) con partículas  $\varnothing < 5$  micras.
- Mayor eficiencia con una alta velocidad del gas.
- Desventaja: fuerte caída de presión.

La vador Venturi  
<http://www.gmoravia.com.br>



Relación eficiencia-tamaño partícula para lavadores Venturi.



## - Filtros.

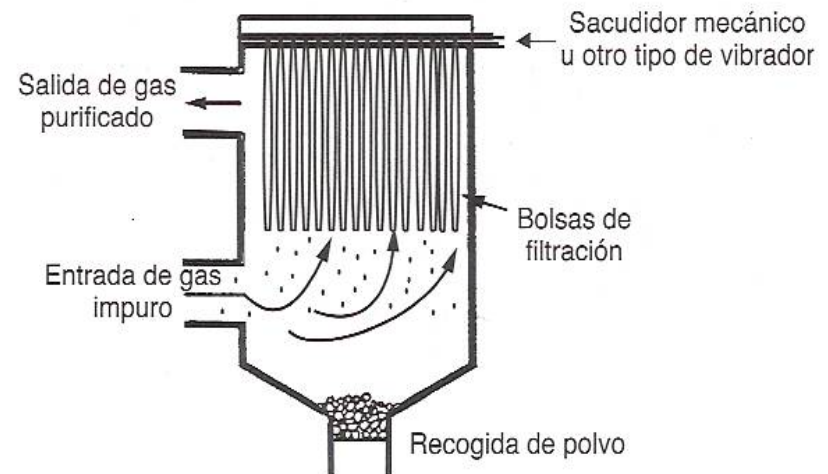
- Cualquier material poroso que retiene las partículas del gas.
- Filtros de telas o bolsas.
  - Los más comunes.
  - Se disponen en forma de bolsas cilíndricas que cuelgan en hileras para conseguir altas áreas superficiales
  - Altos rendimientos, ej: 99 % para partículas mayores a 0.5 micras.
  - Importante pérdida de carga a medida que se colmata el filtro: mecanismo de limpieza.
  - Telas: poliésteres, poliamidas (ej: nylon), fibra de vidrio, lana...

### - Ventajas:

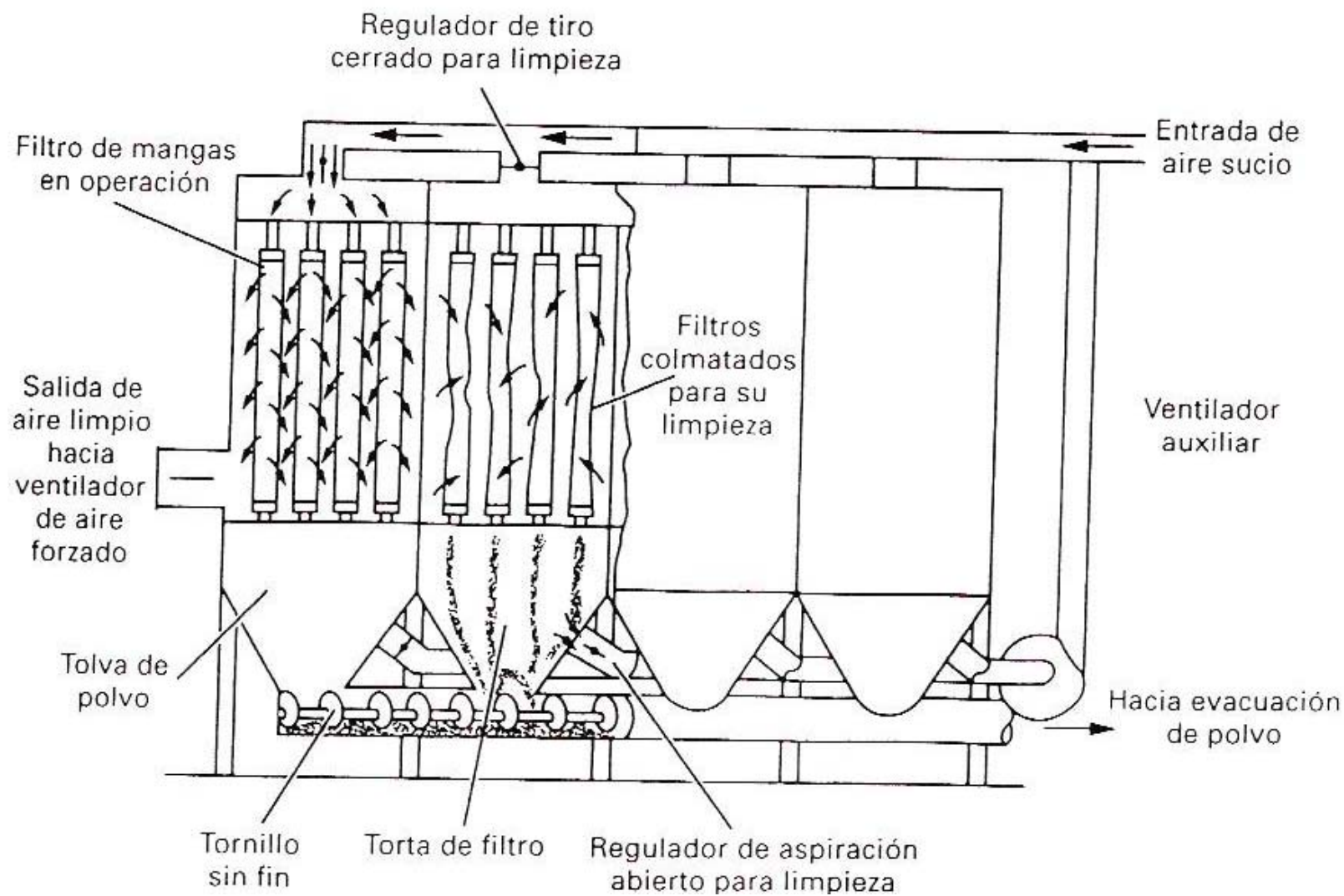
- buen rendimiento para un amplio espectro de tamaños,
- capacidad para manejar diversos sólidos,
- disponibilidad de distintos métodos de limpieza y medios filtrantes.

### - Desventajas:

- requieren enfriamiento de los gases antes de su paso por los filtros,
- vulnerabilidad de los tejidos a los ataques químicos
- imposibilidad de tratar gases húmedos que puedan formar costras sobre el tejido.



Esquema de un filtro de bolsas.

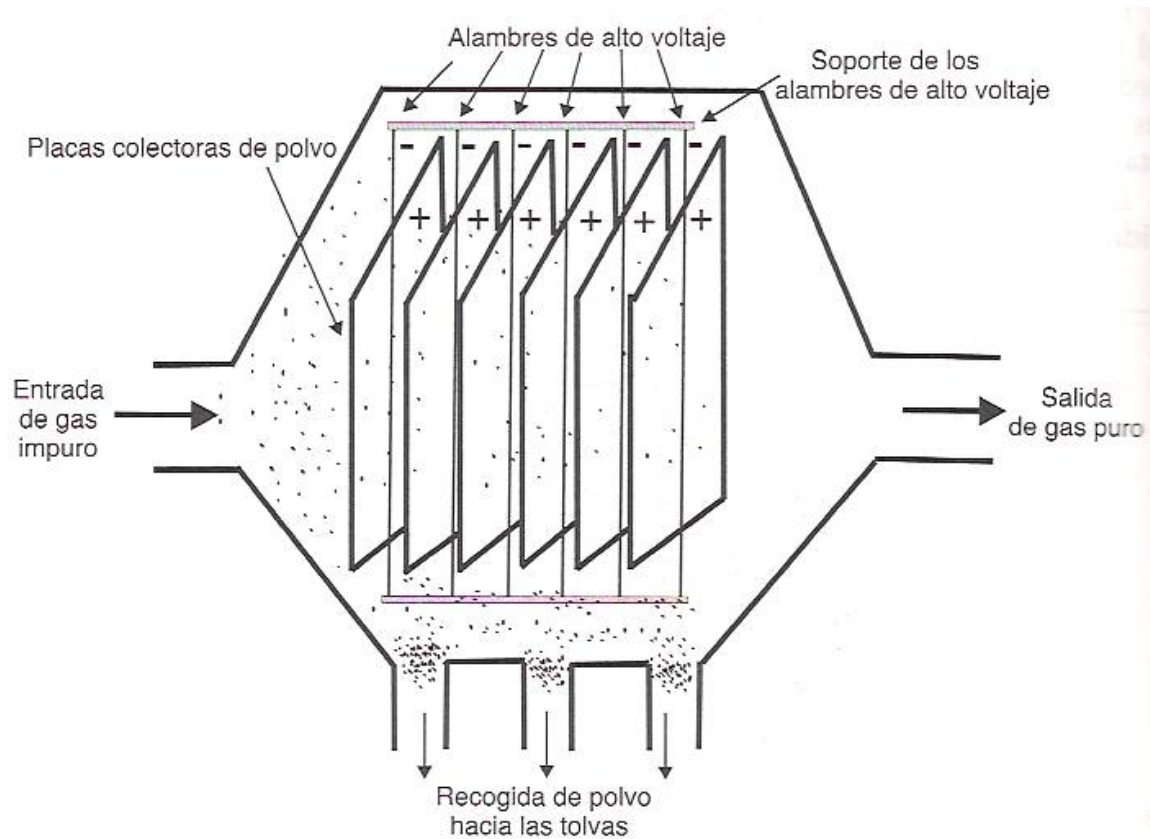


Filtro de mangas.

## - Precipitadores electrostáticos.

### - Proceso:

- Ionización de las partículas por descarga eléctrica.
- Migración hacia los electrodos colectores de carga opuesta.
- Lavado de los electrodos colectores: golpes, lavado con líquido...



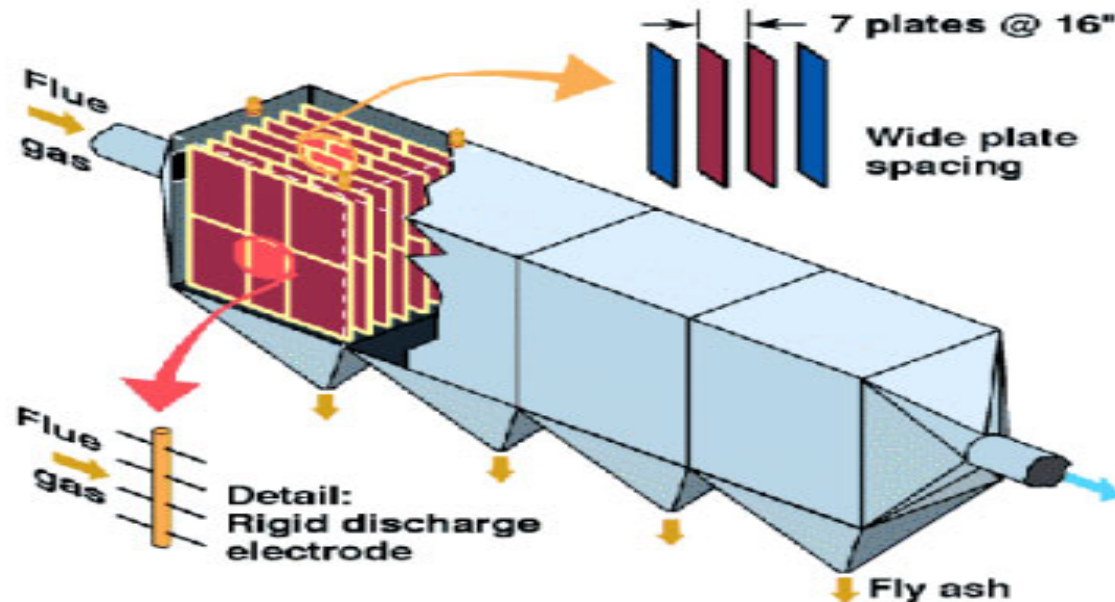
Esquema de un precipitador electrostático.

- Ventajas:

- Altas eficiencias (99 %) para partículas de tamaños muy amplios (1-200 micras).
- Bajos pérdidas de carga y pérdidas energéticas.
- Soportan altas temperaturas (< 450 °C).
- Eliminan partículas secas y húmedas.
- Bajos gastos de mantenimiento, excepto con materiales corrosivos o adhesivos.

- Desventajas:

- Alto coste inicial de la instalación.
- Sensibilidad a variaciones de carga de partículas y a los flujos de gas.



**Figure 3: diagram of an electrostatic precipitator**

## 5.8. Reducción, neutralización y precipitación.

### - Reducción química.

- Eliminación de metales con alto estado de oxidación, ej: Cr(VI) a Cr(III).
- Adición de agentes reductores: sulfito, hidrogeno sulfito, tiosulfato, sulfato de Fe(II)...
- Se emplea como pretratamiento para eliminar Cr, ej: de curtidos y galvanotecnia.

### - Precipitación química.

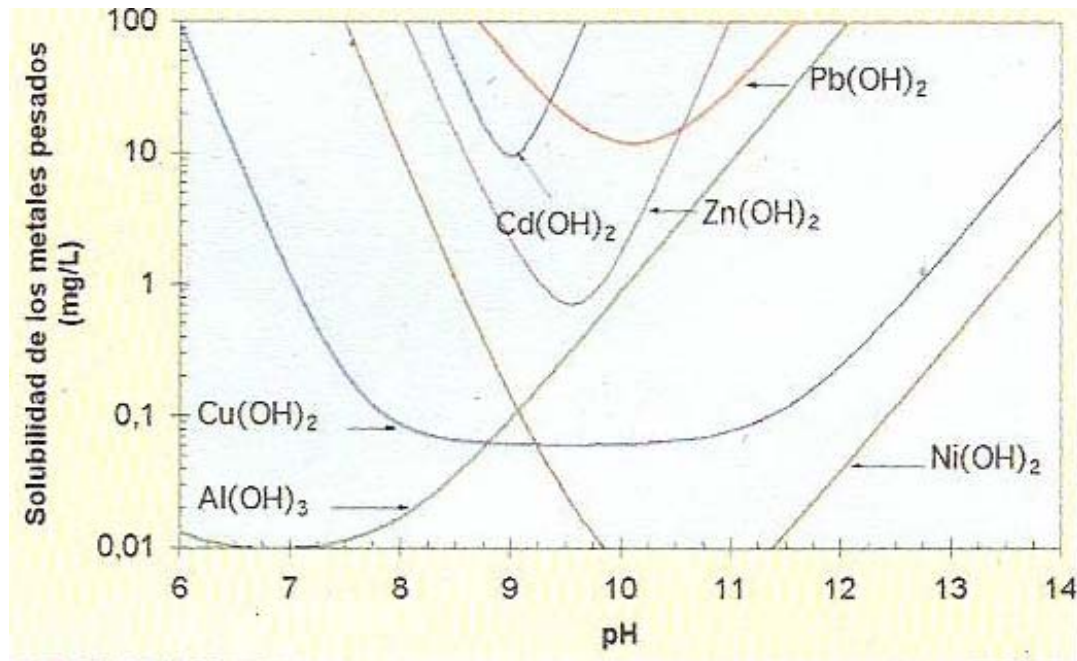
- Formación de precipitados de la sustancia a eliminar.
- Se forma una sustancia insoluble que precipita y es eliminada por sedimentación y filtración.
- En algunas industrias puede emplearse como tratamiento primario, a la vez que la neutralización.
- Ejemplos:
  - eliminación de metales pesados como hidróxidos o sulfuros,
  - industria del vidrio o del ácido fosfórico: eliminación de fluoruros por adición de cal,
  - eliminación de fosfatos: adición de sales de calcio o aluminio,
  - precipitación de  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  o cromatos por adición de cationes metálicos.

### - Neutralización.

- Ajuste del pH para:
  - Adecuarlo al el tratamiento que se vaya a aplicar posteriormente, ej: métodos biológicos entre 6.5-8.5.



- Verter al medio: entre 5,5 y 9.
- Precipitar metales pesados. Factores:
  - Kps del metal,
  - pH óptimo de precipitación,
  - concentración del metal y del agente precipitante,
  - presencia de agentes complejantes, ej: cianuros y amoniaco.
- Normalmente, precipitan como hidróxidos, a pH entre 6 y 11, y se suele emplear cal.
- Después de la neutralización se decanta los hidróxidos, empleando floculantes, y los lodos se deshidratan (filtros prensa) y se llevan a vertedero de seguridad.



## Ejemplo: industria de galvanotecnia.

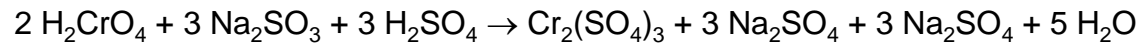
- Actividad: tratamiento de superficies metálicas, ej: recubrimiento, limpieza..., electrolítica de piezas metálicas.

- Contaminantes: metales pesados, cianuros, amoniaco, SS...

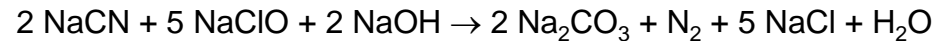
- Tratamiento de aguas residuales:

1º. Pretratamiento de efluentes por separado:

- Reducción de Cr(VI) a Cr(III), ej. con sulfito de sodio:



- Oxidación de los cianuros con NaClO en medio básico:



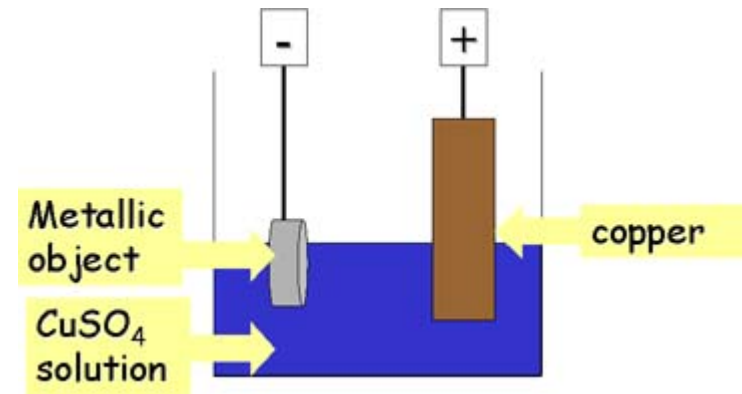
2º. Tratamiento:

- Mezcla de efluentes y neutralización.

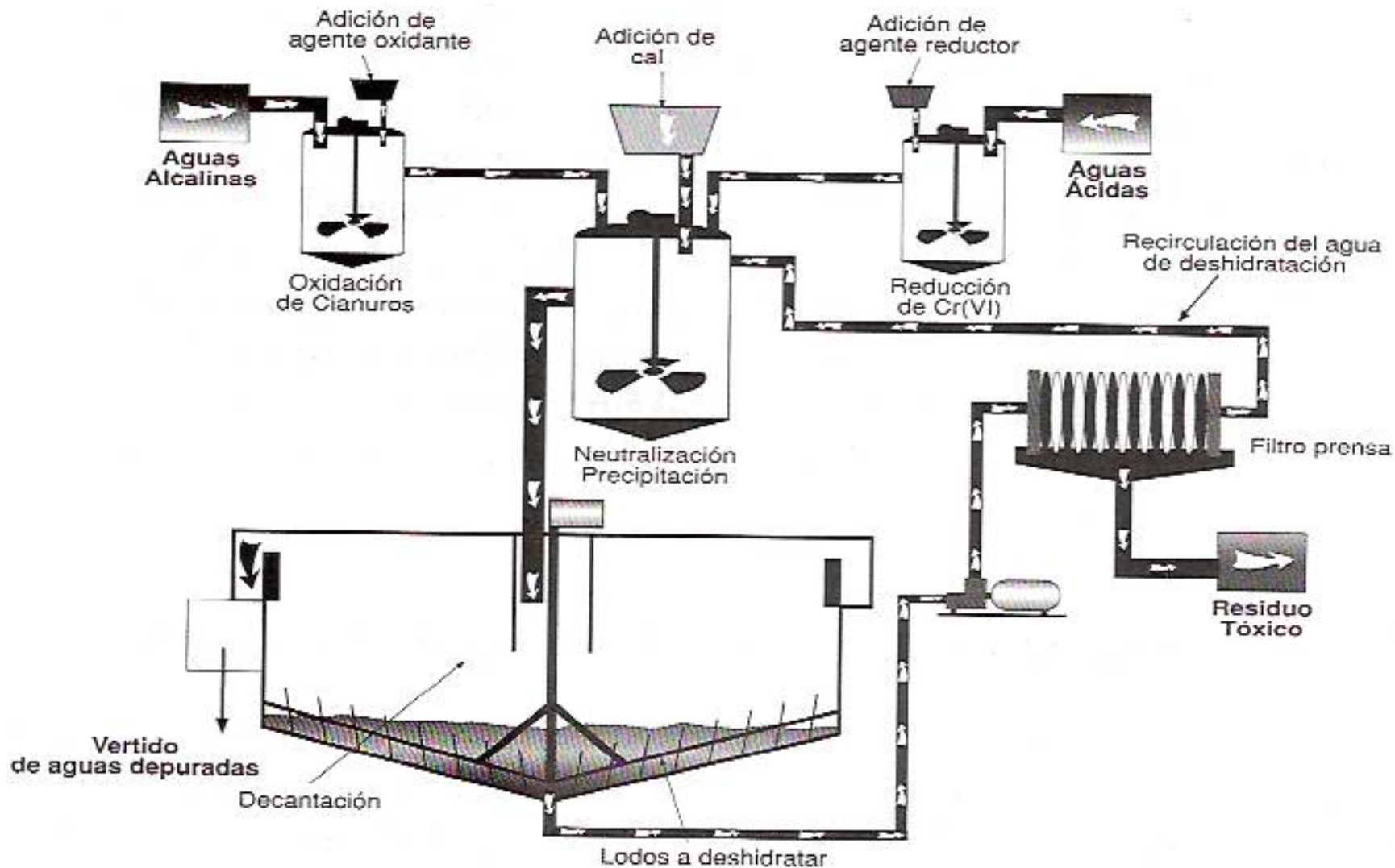
- Aumento del pH con cal para precipitar hidróxidos de Cr(III).

- Decantación: separación de agua clarificada de lodos.

- Deshidratación y secado de lodos: recuperación del Cr ó vertedero de R.P.



Recubrimiento de un objeto metálico con cobre.



Esquema del tratamiento de vertidos líquidos en una industria de galvanotecnia.

## 5.9. Tratamientos físico-químicos de aguas residuales industriales.

### - Diferencias con respecto a las ARU:

- necesidad de homogeneización de efluentes,
- conveniencia de segregación de efluentes muy contaminados o especiales,
- posible neutralización de efluentes,
- aplicación de tratamientos específicos.

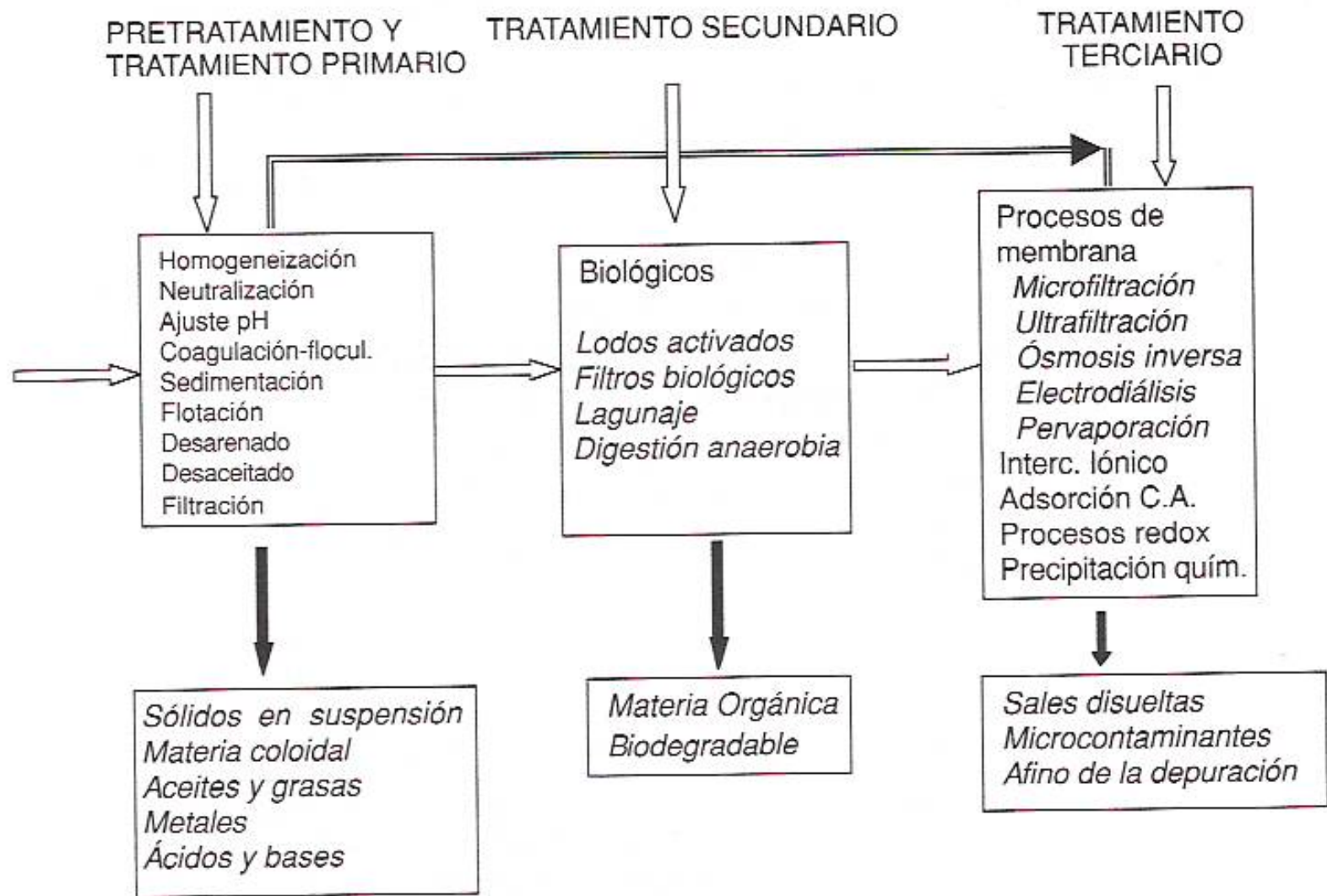
### - Tipos de tratamientos:

#### - según su naturaleza:

- procesos físico-químicos: menor inversión en instalaciones y mayor coste de reactivos,
- procesos biológicos: importante coste energético (lodos activados), o altos costes de inversión inicial (anaerobios).

#### - según la secuencia (como en ARU):

- pretratamientos y tratamientos primarios: cribado, neutralización, coagulación-floculación, sedimentación, filtración, flotación, desarenado y desaceitado.
- tratamientos secundarios: lodos activados, filtros percoladores, lagunaje...
- tratamientos terciarios: oxidación-reducción, precipitación química, arrastre con aire o vapor, procesos con membrana, adsorción con carbón activo, incineración, procesos electroquímicos...



Métodos de tratamiento más frecuentes de ARI y sustancias que son eliminadas



### 5.3. Tratamientos físico-químicos más usuales de ARIs.

Componente	Tipo de residuo	Métodos de tratamiento
Aceites y taladrinas	Aceites minerales, vegetales y sintéticos (emulsiones).	Centrifugación. Flotación con aire. Decantación. Adsorción (rotura de la emulsión).
Ácidos	Residuos con $\text{pH} < 6$ , requieren tratamiento.	Neutralización con álcalis, cal o sosa, normalmente.
Álcalis	Residuos con $\text{pH} > 9$ , requieren tratamiento.	Neutralización con ácidos, sulfúrico o clorhídrico, normalmente.
Amonio	Como amonio libre o en forma combinada.	Arrastre con aire ( <i>stripping</i> ), previa alcalinización. Oxidación química. Incineración.
Cianuros	Complejado con metales o en forma iónica.	Oxidación química a nitrógeno Intercambio iónico. Electrolisis.
Cromo	En forma de Cr(VI), como cromato o dicromato.	Reducción a Cr(III) y precipitación. Intercambio iónico. Ósmosis inversa. Precipitación con sales de bario.
Disolventes orgánicos	Acetona, benceno, alcohol...	Arrastre con aire o vapor ( <i>stripping</i> ). Destilación con recuperación. Incineración. Adsorción para bajas concentraciones.
Fenoles	En concentraciones muy variables.	Dependientes de la concentración: >500 ppm, extracción y recuperación. 5-500 ppm, tratamiento biológico. 0-10 ppm, oxidación Adsorción con carbón activo.
Metales en medio ácido	En forma de sales solubles.	Neutralización y adición de cal. Intercambio iónico. Electrolisis.
Metales en medio básico	Como complejos solubles.	Precipitación del hidróxido con cal. Intercambio iónico. Electrolisis. Ósmosis inversa.
Sólidos en suspensión	Naturaleza muy variable.	Sedimentación con o sin coagulante. Flotación con aire.

Componentes de un ARI que pueden eliminarse por métodos físico-químicos.



## Flotación por aire disuelto. Sistema DAF

El aire disuelto de flotación es introducido para separar aceites, grasas, coloides y sólidos en suspensión, del agua residual de los procesos industriales y municipales.

El oxígeno contenido en el aire es transferido al líquido. El desequilibrio de densidades entre la masa de aire-agua y el líquido crea una corriente ascensional que arrastra hacia la superficie las partículas de grasa y sólidos en suspensión.

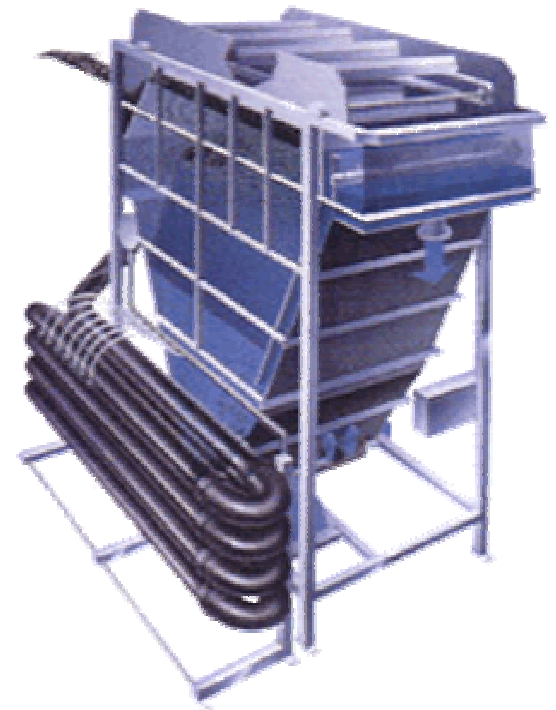
La mezcla de aire-agua es uniformemente distribuida en la cámara interior donde las partículas de rápida ascensión flotan directamente hacia el sistema de separación superior, y las partículas pesadas son recogidas delante entrando en el paquete de placas decantadoras.

Aplicaciones: Mataderos industriales, Industria textil, Industria papelera, Proceso de pescados, Espesado de fangos.

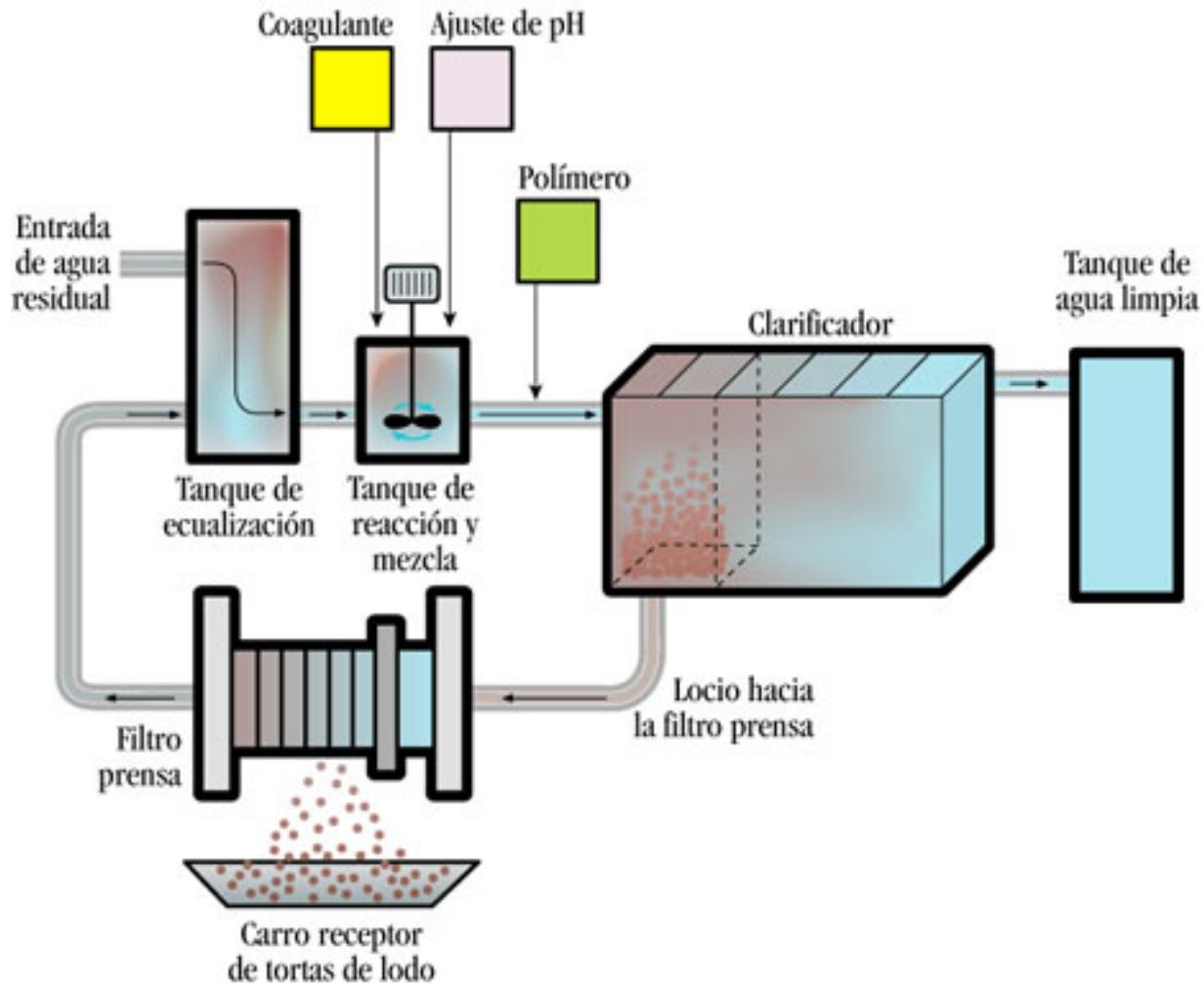
Características sobresalientes:

- Alta carga de sólidos.
- Compacto.
- Exclusivo sistema de deshidratado. Lodo concentrado.
- Operación fácil.
- Flujo laminar.
- Bajo mantenimiento.
- Flotación por microburbujas.

<http://www.matelco.com/daf.htm>



# Flujo de proceso típico de un Sistema Continuo por Flotación



Los sistemas continuos por flotación de Beckart proporcionan a una solución altamente eficaz para tratar las aguas residuales que contienen aceite flotante o aceites emulsionados, metales pesados disueltos, jabones, surfactantes, y muchas otras corrientes de aguas residuales.

[http://www.beckart.com.mx/systems\\_equipment/continuous\\_flotation.html](http://www.beckart.com.mx/systems_equipment/continuous_flotation.html)

<b>Tratamiento</b>		<b>Contaminante a eliminar</b>
Cribado		Elimina materias flotantes > 5 mm.
Homogeneización de efluentes		Neutraliza unos con otros. Caudales y concentraciones más homogéneos.
Neutralización		Ácidos y bases. Precipitar metales pesados. Obtener pH apto para tratamientos biológicos.
Coagulación-Floculación		Elimina coloides y aglomera partículas.
Separación de fases	Sólido-líquido: Sedimentación. Flotación. Filtración.	Proceso de clarificación, para eliminar materia en suspensión.
	Líquido-líquido: Flotación. Coagulación.	Separación de grasas y aceites.

Tratamientos primarios para aguas residuales industriales.