
FMC Foret



OXIDACIÓN EN EL MEDIO

Barcelona, 4 Noviembre 2009

Belvis Martínez Cuerda: Directora Business Development - FMC Foret

Francisco Montero Milou: Jefe de Aplicaciones Ambientales - FMC Foret

FMC Corporation



5000 empleados

Facturación: \$3052

www.fmc.com

FMC Foret

División de FMC www.fmcforet.com

600 empleados

Facturación en 2008: 305M€

Líneas principales de productos:

- Fosfatos
- Peróxidos
- Silicatos
- Zeolitas

A long-exposure photograph of a waterfall, with the water appearing as soft, white, cascading lines against a dark, blue-tinted background of rocks. A thin, solid red horizontal line runs across the upper portion of the image, just above the main text.

OXIDACIÓN EN EL MEDIO

¿QUÉ ES LA OXIDACIÓN?

Las reacciones de **reducción-oxidación** (también conocidas como reacciones **redox**) son las reacciones de transferencia de electrones. Esta transferencia se produce entre un conjunto de elementos químicos, uno oxidante y uno reductor (una forma reducida y una forma oxidada respectivamente).

¿QUÉ ES LA OXIDACIÓN?

Para que exista una reacción redox, en el sistema debe haber un elemento que ceda electrones y otro que los acepte:

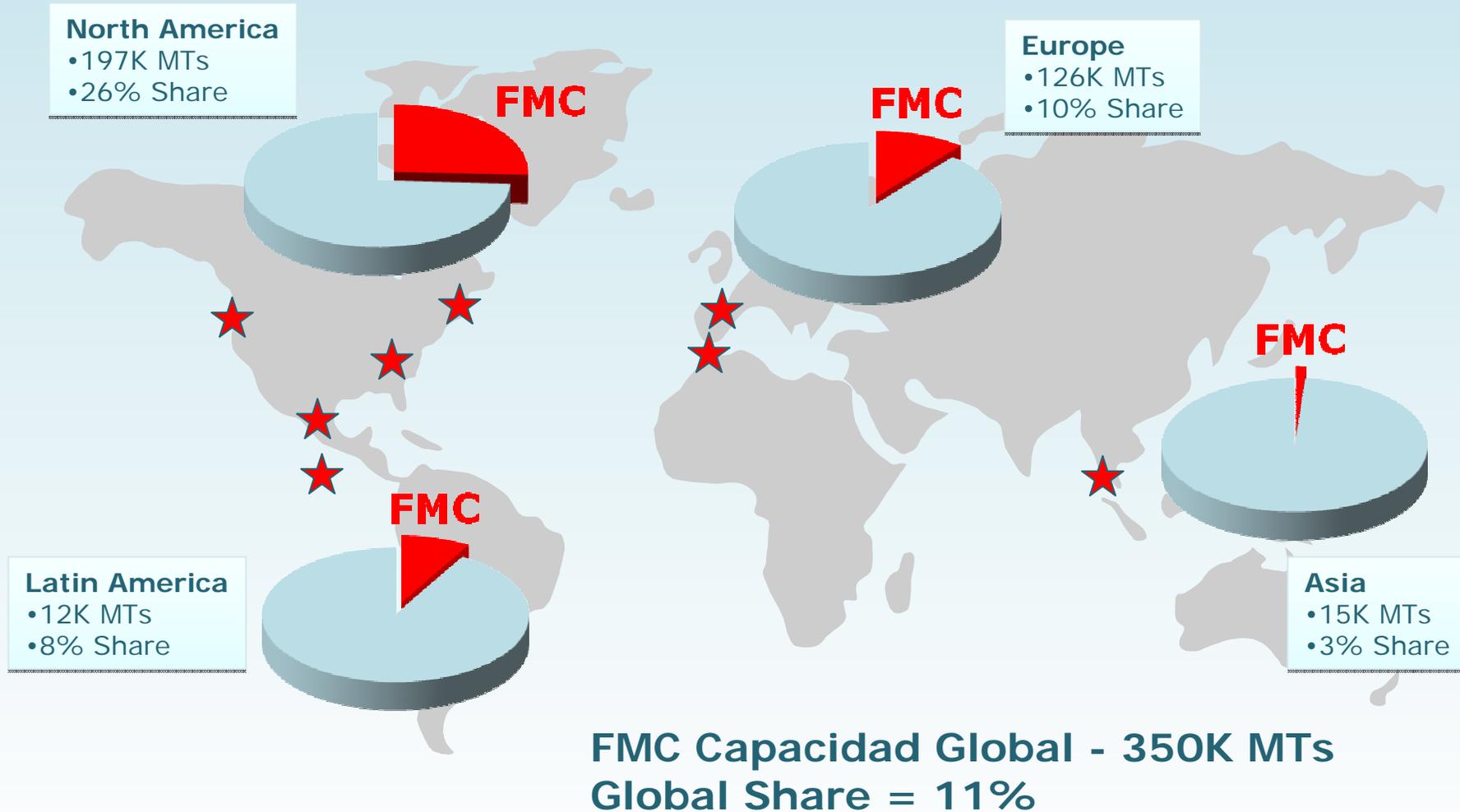
- El agente reductor es aquel elemento químico que suministra electrones de su estructura química al medio, aumentando su estado de oxidación, es decir; oxidándose.
- El agente oxidante es el elemento químico que tiende a captar esos electrones, quedando con un estado de oxidación inferior al que tenía, es decir; reducido.
- Cuando un elemento químico reductor cede electrones al medio se convierte en un elemento oxidado, y la relación que guarda con su precursor queda establecida mediante lo que se llama un par redox. Análogamente, se dice que cuando un elemento químico capta electrones del medio se convierte en un elemento reducido, e igualmente forma un par redox con su precursor reducido.

SITUACIONES ASOCIADAS CON LA PRODUCCIÓN DE RADICALES LIBRES

Situaciones fisiológicas:

- Respiración celular
- Envejecimiento
- Radiación solar

CAPACIDAD GLOBAL DE PRODUCCIÓN DE AGUA OXIGENADA

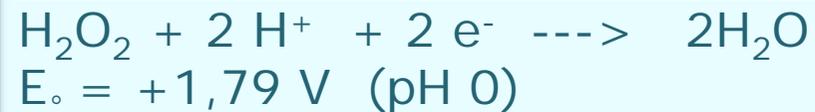


CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS Y FÍSICAS DEL AGUA OXIGENADA

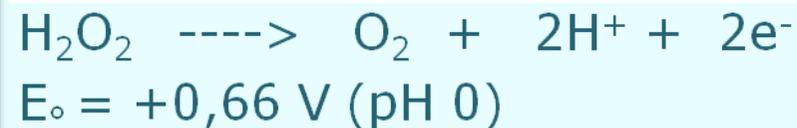
- ES UN LÍQUIDO INCOLORO, MISCIBLE EN AGUA EN CUALQUIER PROPORCIÓN.
- EN DETERMINADAS CONDICIONES SE DESCOMPONE, GENERANDO OXÍGENO Y AGUA:



- ES UN OXIDANTE FUERTE:



- ES UN REDUCTOR:



TECNOLOGÍAS DE DEPURACIÓN BASADAS EN LA ACTIVACIÓN DEL AGUA OXIGENADA

- SE BASAN EN LA GENERACIÓN DEL RADICAL HIDROXILO OH•
- EL RADICAL HIDROXILO ES UN POTENTE OXIDANTE (E_o = +2,80 V)
- REDUCE DQO, TOC, AOX Y TOXICIDAD
- AUMENTA BIODEGRADABILIDAD DEL EFLUENTE

TRATAMIENTO DE EFLUENTES MEDIANTE DIFERENTES CALIDADES DE AGUA OXIGENADA

H2O2/UV	H2O2/O3	H2O2/O3/UV	H2O2/Sales Metalicas
Costes ≈	Costes ↑	Costes ↑	Costes ↓
Inversión ↓	Inversión ↑	Inversión ↑	Inversión ↓
Diseño sencillo	Diseño sencillo	Diseño complejo	Diseño complejo

PRINCIPIO DEL TRATAMIENTO CON SALES METÁLICAS

- BASADA EN LA REACCIÓN DE FENTON OPTIMIZADA **OHP**[®] EN SUS CONDICIONES FÍSICAS (PRESIÓN, TEMPERATURA) Y QUÍMICAS (pH, CATALIZADORES)



- LA REACCIÓN GLOBAL DE OXIDACIÓN ES LA SIGUIENTE:



CONTAMINANTES TRATABLES

- CARBONO ORGÁNICO (TOC)
- DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)
- REDUCCIÓN DE LA TOXICIDAD
 - COMO PRE-TRATAMIENTO AUMENTA LA BIODEGRADABILIDAD DEL EFLUENTE
 - COMO TRATAMIENTO DE AFINO OXIDA MOLÉCULAS NO BIODEGRADABLES
- EN GENERAL SE OXIDAN BIEN MOLÉCULAS ORGÁNICAS COMPLEJAS, AROMÁTICOS Y CON GRUPOS FUNCIONALES

Introducción a la Oxidación Catalítica



1. Procesos Avanzados de Oxidación
2. Tratamiento Efluentes Oxidación Húmeda
3. Oxidación Húmeda con Peróxido: **OHP**[®]
4. Bref y Oxidación Química

Introducción: Tratamiento de Efluentes

Objetivos

- Reducir la naturaleza peligrosa del residuo
- Separar el residuo en componentes que pueden ser posteriormente usados o tratados
- Reducir la cantidad del residuo
- Transformar el residuo en material útil.

Problemática

- Efluentes líquidos que no pueden ser tratados por efluentes convencionales
 - Altas cargas orgánicas
 - Compuestos Recalcitrantes
 - Mayores Exigencias Ambientales

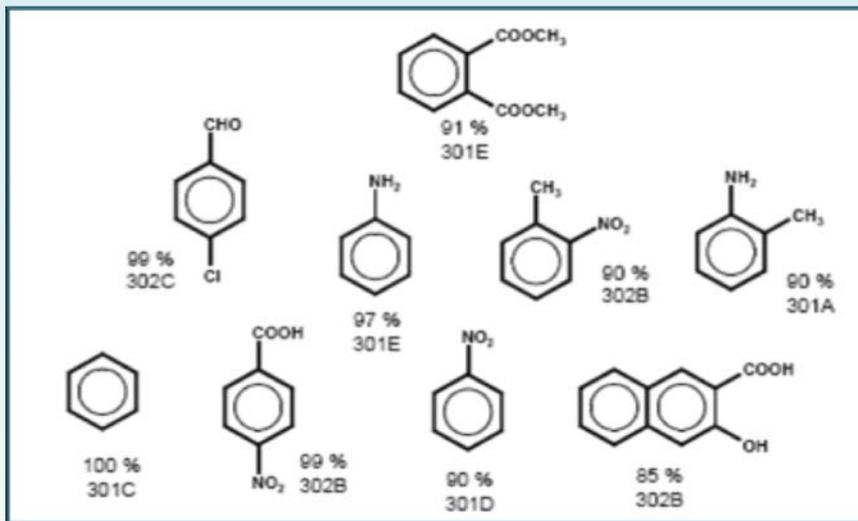
Biodegradabilidad de Compuestos Orgánicos

Algunas observaciones generales

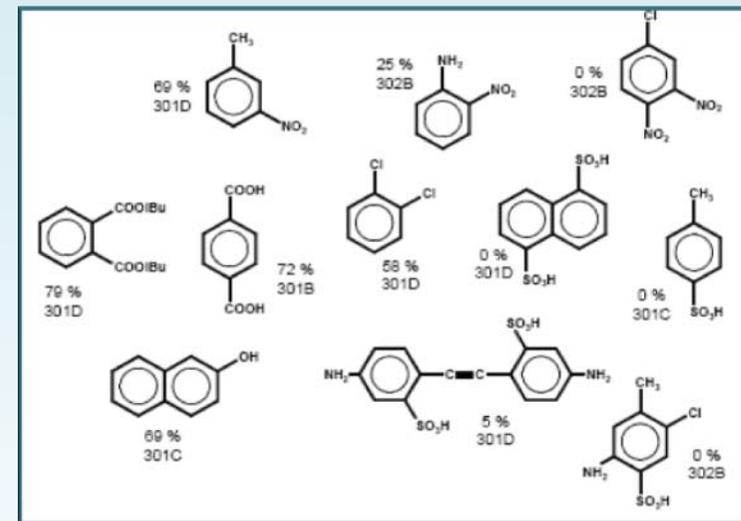
- Compuestos alifáticos son fácilmente biodegradables
- Alifáticos con grupos alquilos, anillos (PAH) o halógenos son difícilmente biodegradables
- Compuestos aromáticos simples son fácilmente biodegradables
- Aromáticos con grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$ o $-\text{X}$ no son biodegradables
- Los grupos $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ y especialmente $-\text{SO}_3\text{H}$ disminuyen la biodegradabilidad de los compuestos

Biodegradabilidad de Compuestos Orgánicos

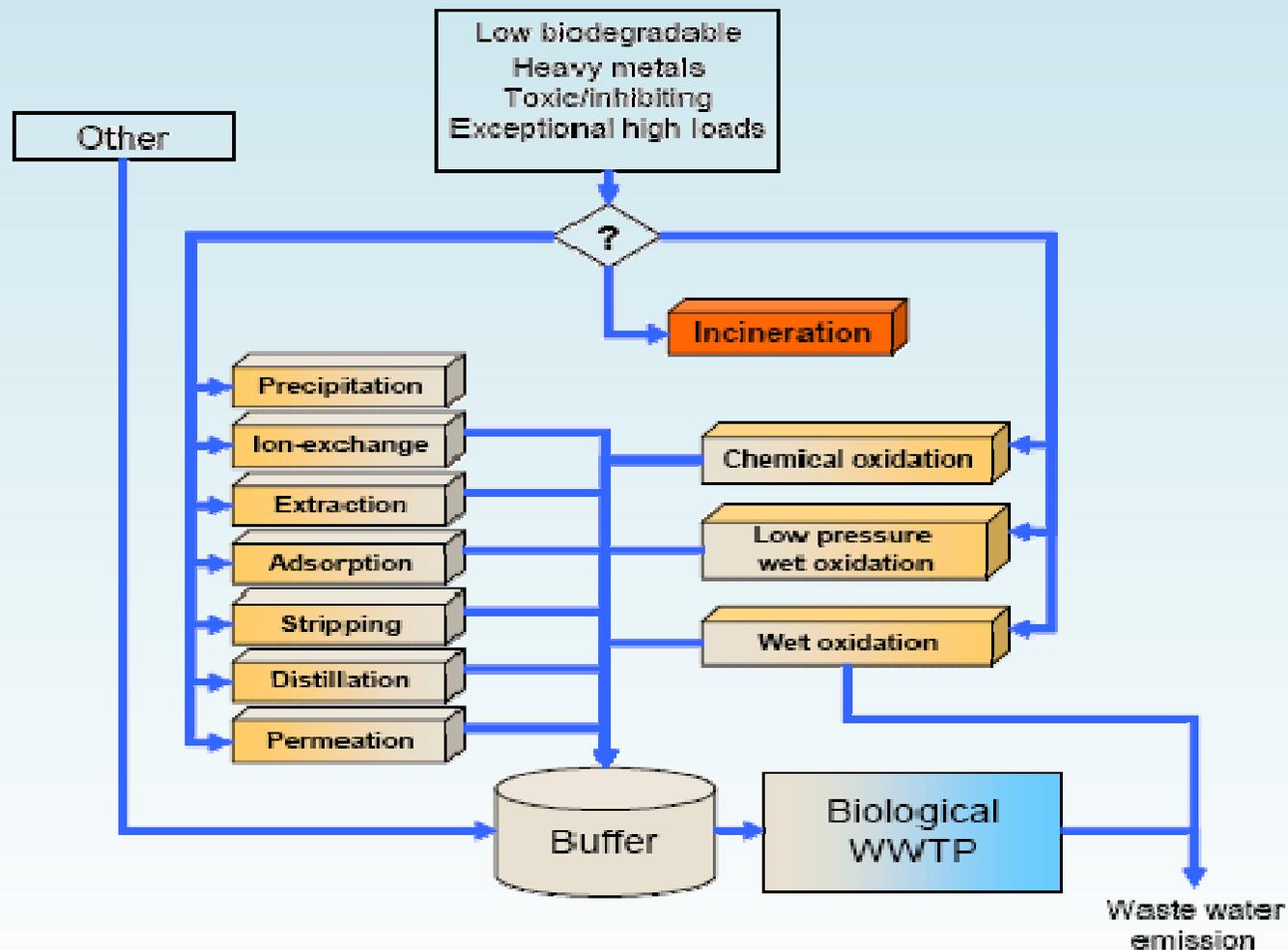
Alta Biodegradabilidad



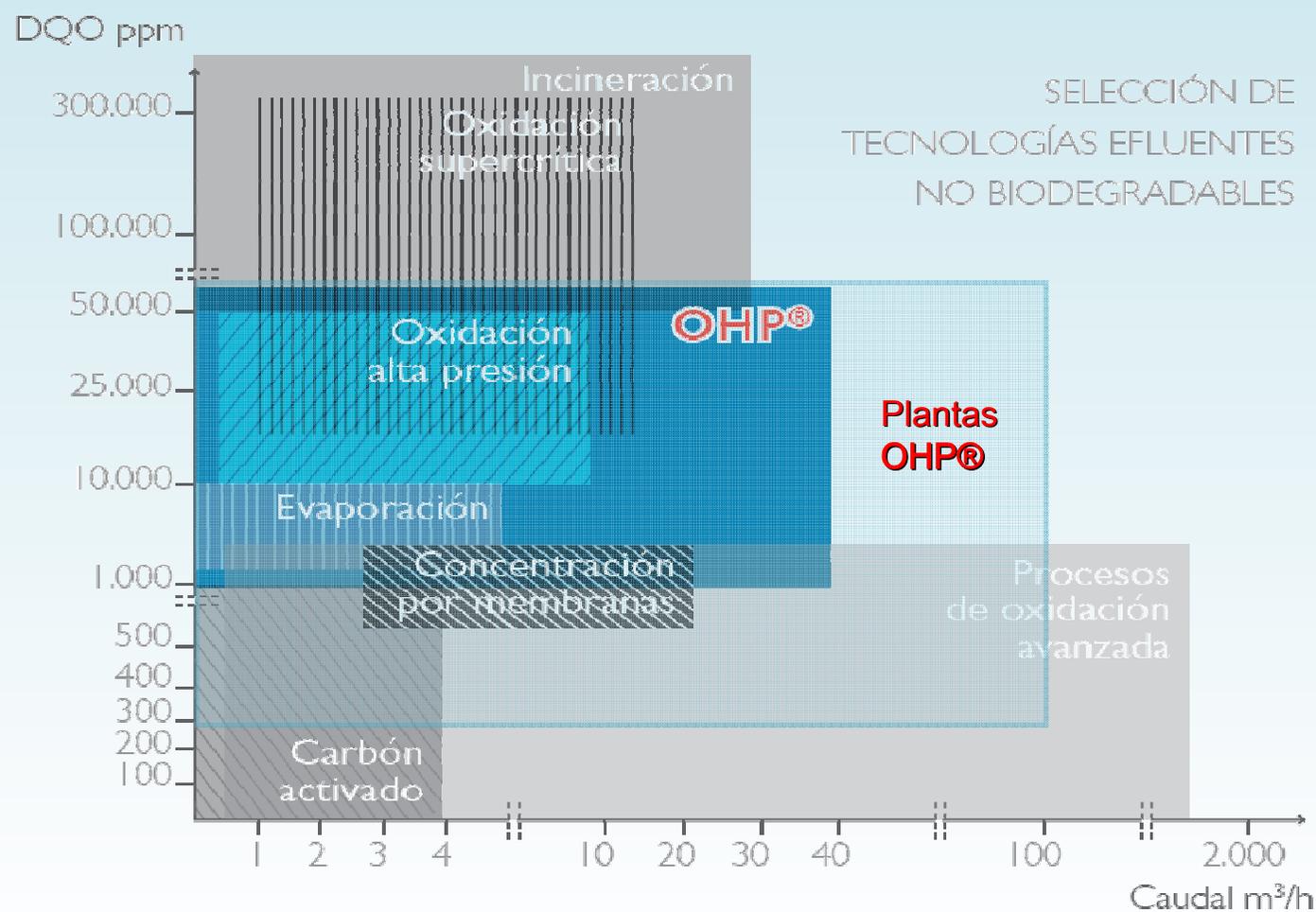
Baja Biodegradabilidad



Tratamiento de Compuestos Orgánicos no Biodegradables



Mapa de tecnologías de tratamiento



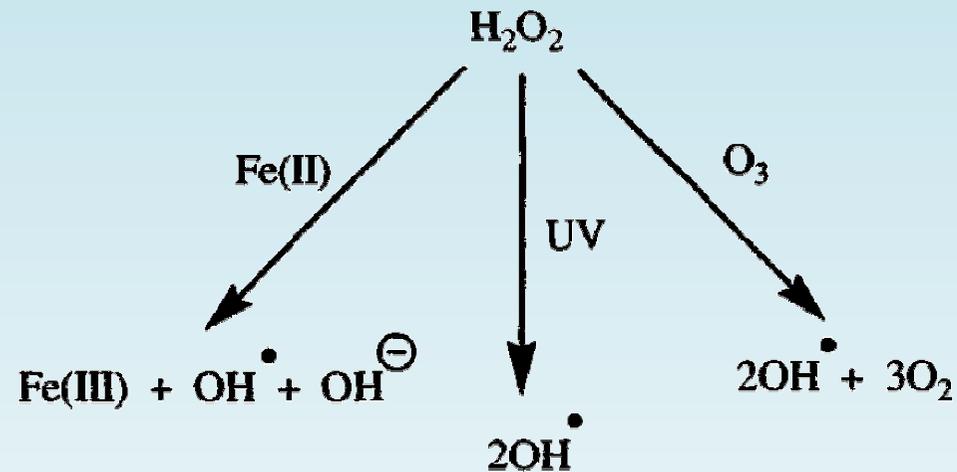
1. Procesos Avanzados de Oxidación

- El Peróxido cumple una función fundamental en la eliminación de contaminantes orgánicos
- Procesos que generan radicales altamente reactivos que aceleran las reacciones de oxidación
- Los radicales son generados a partir del peróxido de hidrógeno mediante rayos UV, catalizadores metálicos u Ozono
- Objetivo: Oxidación de compuestos orgánicos presentes en efluentes acuosos empleando como oxidante radicales hidróxilo ($\text{OH}\cdot$)

Potencial de Oxidación

Especie oxidante H ₂ O ₂	Potencial de oxidación
Fluoruro	3.06 V
Radical hidroxilo OH·	2.80 V
Oxígeno Atómico	2.42 V
Ozono	2.07 V
Peróxido de Hidrógeno H ₂ O ₂	1.77 V
Ion Permanganato	1.67 V
Dióxido de Cloro	1.50 V
Cloro	1.36 V

Reacciones de Activación del Peróxido de Hidrógeno



- Todos estos procesos son capaces de degradar compuestos recalcitrantes
- La elección del sistema de activación más adecuado depende de varios factores
 - Carga oxidable total en el medio
 - Características del efluente, incluyendo caudal, regularidad, temperatura, pH
 - Turbiedad del medio
 - Medio: suelos ó líquidos

2. Tratamiento Efluentes con Oxidación Húmeda

Tipos de Oxidación Húmeda

Procesos térmicos: Elevada presión y temperatura. Ej: Zimpro, Loprox, Wetox, etc.

Procesos avanzados de oxidación: Condiciones de operación menos severas debido al mayor poder oxidante de las especies que intervienen. Ej: OHP®, Foto-Fenton, Ozonización



Ambos tienen mecanismos en los que intervienen radicales libres

Procesos de Oxidación Avanzada para tratamiento de contaminantes orgánicos

Objetivos de los Procesos POAs

- Reducción de DQO / TOC
- Tratamiento de productos tóxicos y refractarios
- Incremento de bio-degradabilidad del efluente
- Eliminación de compuestos orgánicos específicos del efluente

Formas de Aplicación de POAs

- Previo al Tratamiento Principal: Pre-Tratamiento
 - Incremento Biodegradabilidad
 - Eliminación Compuestos Tóxicos
- Posterior al Tratamiento: "Pulido" de la carga contaminante final
 - Eliminación de compuestos recalcitrantes o tóxicos remanentes
- Proceso Único



Los procesos POAs son eficaces antes o después de los tratamientos principales

Productos tratables en POAs

- Aceites y Grasas
- Fenoles
- Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos
- Orgánicos Halogenados (AOX)
- Pigmentos y Anilinas
- Pesticidas
- Cianuros
- Sulfuros

3. Oxidación Húmeda con Peróxido: OHP®

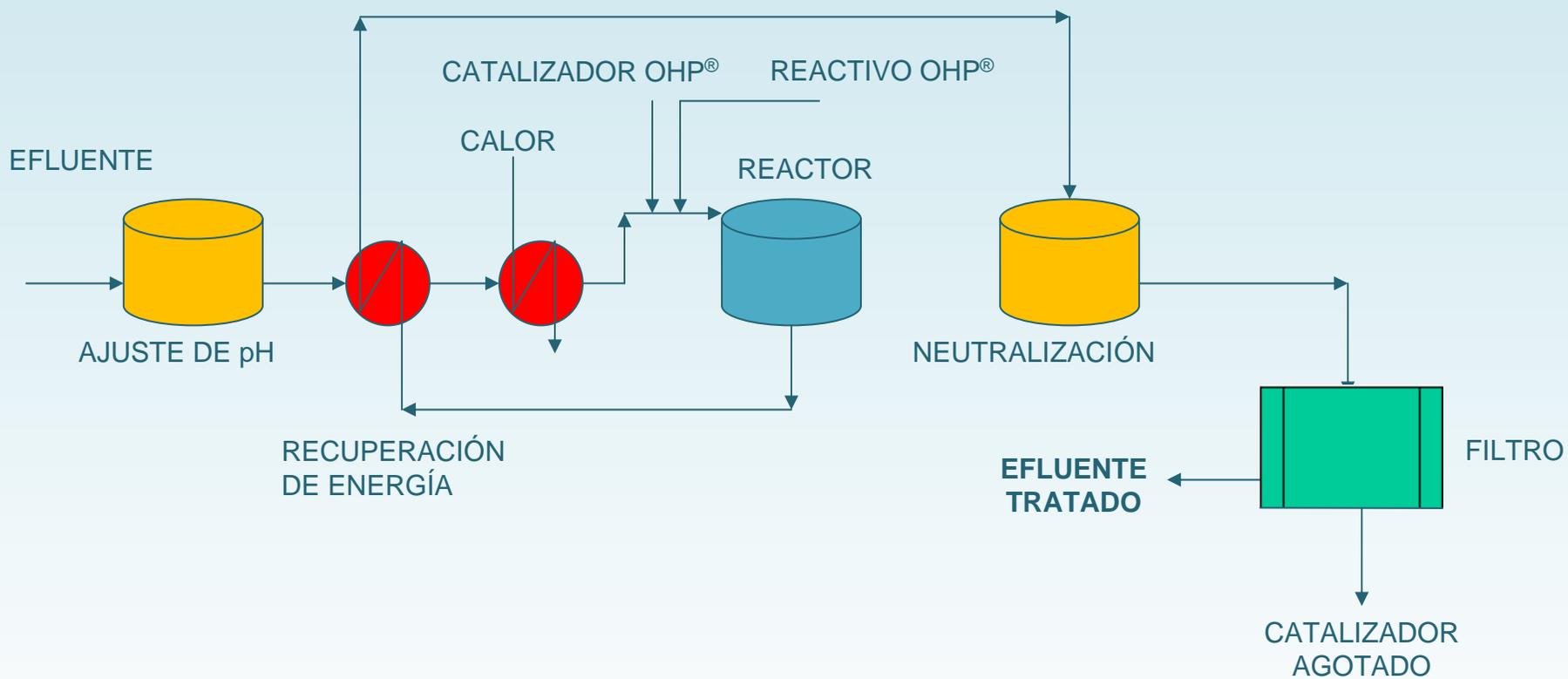


El proceso OHP® es un tratamiento oxidativo de alto rendimiento para compuestos orgánicos no biodegradables.

- El Proceso OHP® está patentado para tratamiento de aguas mediante oxidación química.
- Basado en la activación de peróxido mediante catalizadores metálicos
- Más de 20 plantas OHP® operando actualmente



Esquema del proceso OHP®



Esquema del proceso OHP®

- Homogeneización
- Ajuste de pH
- Adición de Reactivo OHP®
- Adición de Catalizador OHP®
- Reacción
- Neutralización (Precipitación de hidróxidos metálicos)
- Separación de sólidos (Filtración)

OHP[®] es BAT para tratamiento de efluentes con orgánicos de baja biodegradabilidad



OSSIDAZIONE PER VIA UMIDA

OSSIDAZIONE PER VIA UMIDA CON PEROSSIDO PER IL TRATTAMENTO DI COMPOSTI ORGANICI CON BASSA (O NULLA) BIODEGRADABILITÀ:

BAT  BS/EIPPC/OFC BREF FINAL Chimica fine organic Chimici	IPPCs Lista di 33 Sostanze Prioritarie  Direttiva Quadro in materia di Aque
---	--

- Alto rendimento di eliminazione del COD (fino ad'un 99%) o conversione dello stesso COD (il COD si trasforma in DBO!)
- Dall'anno 1998, più di 20 referenze operano nelle industrie come la chimica, la chimica fine, la farmaceutica e la petrochimica, così come nel settore della gestione di residui

- **OHP[®]** Best Available Technique
 - IPPC BREF Wastewater and Waste Gas Treatment Technologies
 - IPPC BREF Organic Fine Chemicals
- **Tratamiento Contaminantes Específicos: 33 Sustancias Prioritarias EWFD**

OHP[®] es BAT para tratamiento de efluentes con orgánicos de baja biodegradabilidad

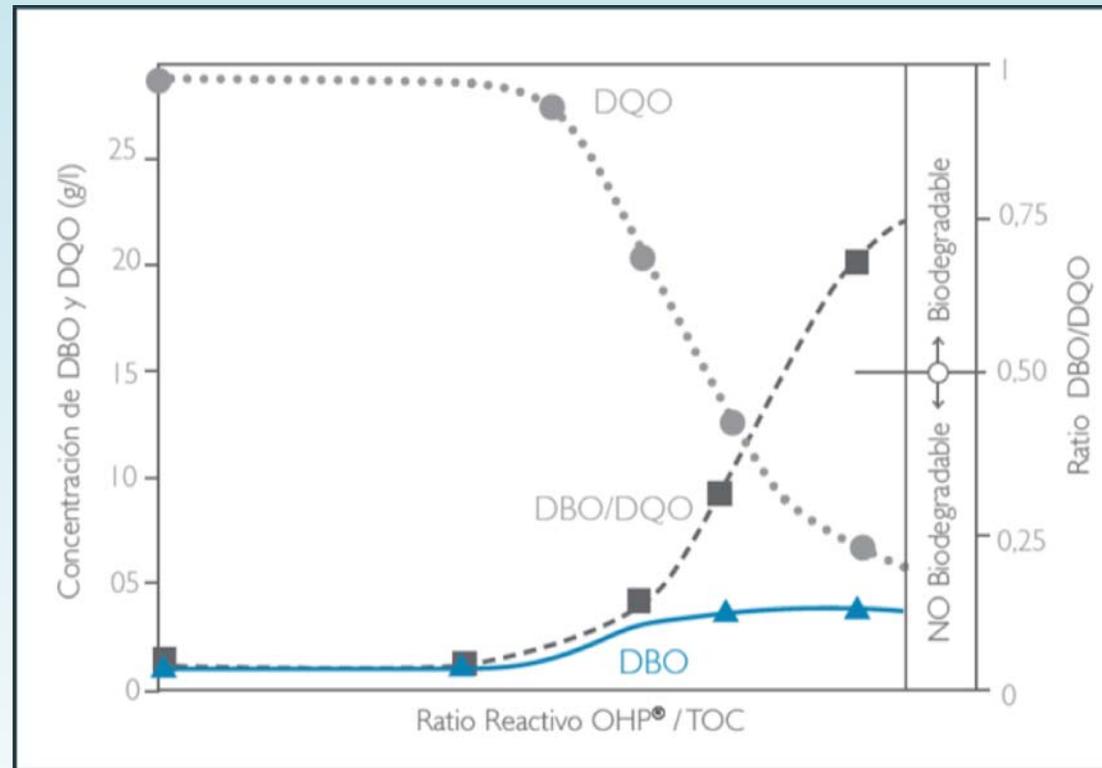


Antes de
tratar

Antes de
filtrar

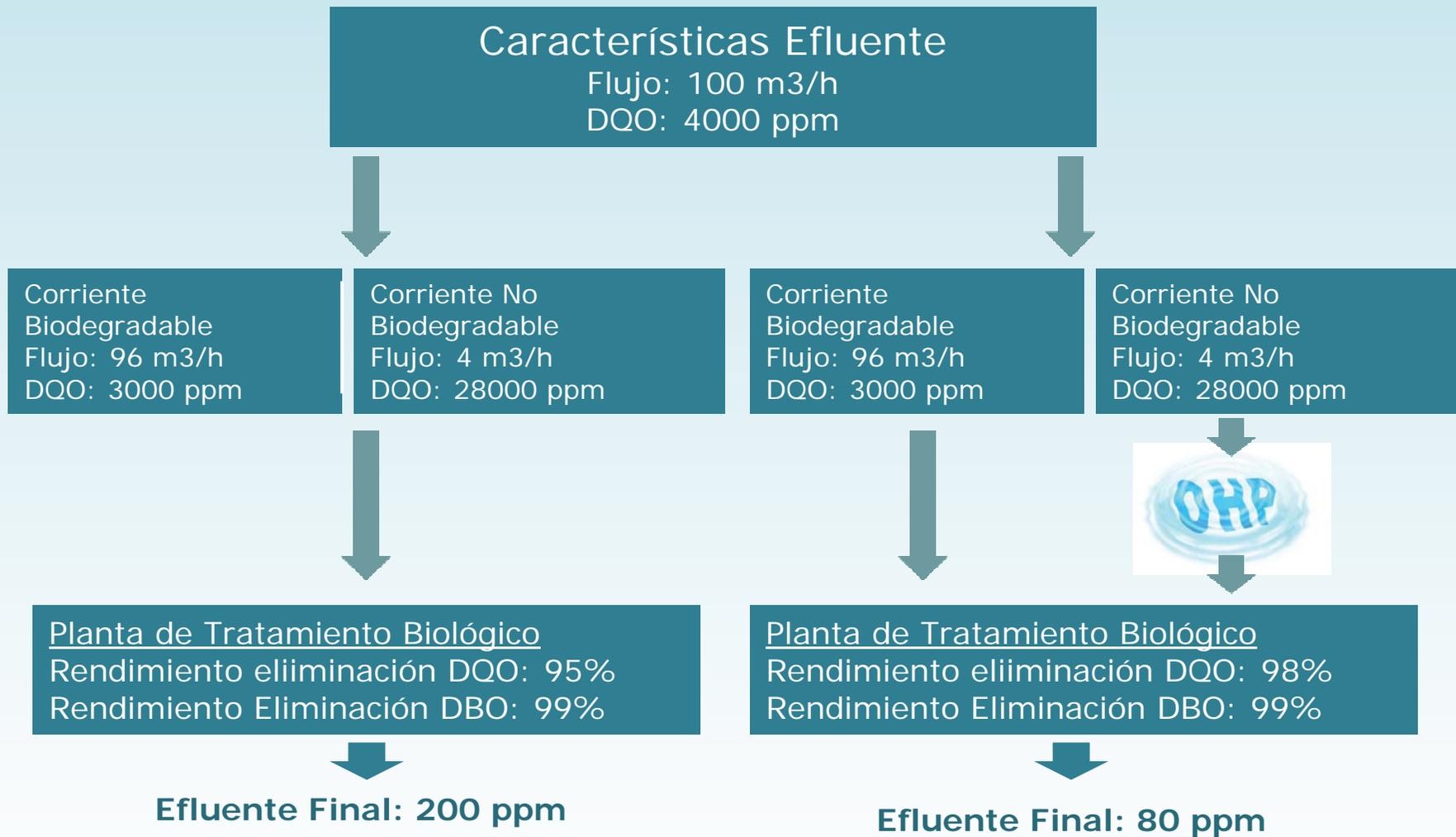
Después de
tratar

Aumento de Biodegradabilidad del Efluente



OHP® ideal para usar como pretratamiento a sistemas biológicos o EDAR → Convierte DQO recalcitrante (no biodegradable) en DBO

Aumento de Efectividad del Tratamiento Biológico con OHP®



Oxidación Química en Tratamiento de Lixiviados

Características del Lixiviado

- Anóxico
- Acido, ácidos orgánicos
- Alto porcentaje de compuestos orgánicos difícilmente biodegradables
- Nitrógeno de Amoníaco
- Sulfatos, iones metálicos
- Cambiante (lluvias, antigüedad)



Oxidación Química en Tratamiento de Lixiviados



Característica	Joven	Maduros	Estabilizado
Años	1 - 2	1 - 5	3 - 10
DQO	15.000 - 20.000	5.000 - 15.000	1.500 - 5.000
DBO : DQO	0,7 - 0,8	0,3 - 0,5	0,1
P Molec Org	Medio	Bajo	Alto
pH	Ácido	Neutro	Neutro - Alcalino
N - NH3	< 500		500 - 1.000

Oxidación Química en la Industria Petroquímica

Process	Aguas Residuales	Tratamientos Existentes	OHP® / Oxid. Química
Olefinas	Spent Caustic scrubbing etileno en cracking catalítico. de sulfuros y algunos hidrocarburos	Se usa WAO, acidificación y quemado gases,	Sólo se requiere eliminar Sulfuros. Tratamiento con oxidación por H2O2
Anilinas	"Red Water". Es un agua alcalina toxica con carga de 1000 a 10000 ppm c/ nitrofenoles	Biológico requiere tratamiento. Se usa WAO, incineración o Absorción.	Eliminación de toxicidad del efluente con OHP
TDI, Nitro-bencenos	Se generan di y trinitrocresoles, que son tóxicos y recalcitrantes	Se deben eliminar los compuestos nitrogenados previo al biológico.	Amplia experiencia con el pilotaje de DOW
POSM	Caustic washing con contenido de hidrocarburos y peróxidos?	Stripping	Repsol cuenta con una planta OHP actualmente.
MDI	Crea una corriente con un alto contenido de fenoles.	Volcados al tratamiento biológico para tratamiento	Elimina fenoles para cumplir con requerimiento
Ethyl-Hexanol Ciclo-hexanona	Efluente con hidrocarburos de cadena larga (C4 a C8), MEK, ciclohexanol que son de difícil biodegradabilidad	Efluente difícil de tratar por tratamientos convencionales	Eliminación de estos compuestos problemáticos
Aromáticos	Pequeñas cantidades de spent caustic arrastra algunos compuestos aromáticos difíciles de tratar	Stripping y volcado al sistema central de tratamiento. Otros procesos de oxidación.	Mejora el contenido de aromáticos en el efluente final

BAT Para tratamiento de Orgánicos Química Fina

- Realizar balances de masas de VOCs, COD, AOX;
Determinación de Biodegradabilidad y Biotoxicidad
- Segregar y pretratar corrientes conteniendo carga orgánica recalcitrante
 - Biodegradabilidad < 80%
 - Masa de TOC Superior a 7,5 – 40 kg/d

Haciendo plantas OHP® desde 1997



PLANTAS OHP®



FMC Foret



OXIDACIÓN EN EL MEDIO

Barcelona, 4 Noviembre 2009

Belvis Martínez Cuerda: Directora Business Development - FMC Foret

Francisco Montero Milou: Jefe de Aplicaciones Ambientales - FMC Foret