

95



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

TECNOLOGIAS INNOVADORAS EN EL
TRATAMIENTO DE RESIDUOS
PELIGROSOS

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

PABLO PIERRE QUERAT CISNEROS



MEXICO, D. F.

1994

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO



Presidente	Prof.: Liliana Saldivar Osorio
Vocal	Prof.: Ernesto Pérez Santana
Secretario	Prof.: José Luz González Chávez
1er. Suplente	Prof.: Rodolfo Torres Barrera
2o. Suplente	Prof.: Rosa Elva Rivera Santillán

Lugar donde se desarrolló el tema

Laboratorio 103, División de Estudios de Posgrado,
Facultad de Química, UNAM

Asesor del tema

Dr. José Luz González Chávez

Sustentante

Pablo Pierre Salvador Jean Queriat Cisneros

**A mis padres
A mis abuelos
A Marie y a Claire**

**A mis amigos Diego, Pancho, Juan Pablo, Tazzer, Fabrice, Bobby, Claudio,
Omar, Eduardo, Goros, David, Carlos, Chai, Carlota,
Horacio, Katia, Ceci y Chio**

Agradezco a la UNAM, a la Facultad de Química a mis maestros y amigos.

Al Dr. José Luz González Chávez por sus valiosos consejos y su invaluable amistad.

A los miembros del jurado por las valiosas opiniones para el mejoramiento de este trabajo.

INDICE

I. Introducción

II. Generalidades	2
1. Definición de Residuo Peligroso	2
2. Propiedades Químicas y Físicas	3
3. Residuos Peligrosos.	5
3.1 Residuos Industriales	5
3.2 Residuos Peligrosos Especiales	9
4. Generación de Residuos Peligrosos en México	14
III. Tecnologías Actuales de Tratamiento	16
1. Reducción de las Fuentes Emisoras	16
1.1 Modificación de Procesos	17
1.2 Sustitución de Productos	17
2. Recuperación y Reciclado	18
3. Tratamientos y Tecnologías Empleadas Actualmente	19
3.1 Incineración	19
3.2 Tratamientos Biológicos	27
3.3 Tratamientos Químicos	27
4. Tratamientos Actuales en México	31
5. Tecnologías en Desarrollo	33
IV. Legislación Mexicana y Normatividad	34
1. Sistema Legal en México	34
2. Legislación Ambiental	36
2.1 Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente	36
2.2 Reglamento General en Materia de Residuos Peligrosos	37
2.3 Normas Oficiales Mexicanas	39

V. Tratamientos Novedosos de Residuos Peligrosos	41
1. Oxidación con Aire Húmedo	43
2. Oxidación con Agua a Condiciones Supercríticas	54
3. Pirólisis con Metales Fundidos	67
4. Proceso de Arco de Plasma	71
5. Destoxificador Synthetica	75
6. Oxidación con Sales Fundidas	81
7. Oxidación Catalítica	86
8. Proceso de Hidrogenación	90
9. Proceso Adams	97
VI. Análisis y Conclusiones	103
Bibliografía	114

I. INTRODUCCION

En el presente trabajo, se expone una situación general de los Residuos Peligrosos en México, la Legislación vigente en la materia, el porqué se consideran como tales, algunas de las principales fuentes emisoras de residuos, una breve descripción de los residuos producidos con mayor frecuencia en nuestro país, así como la importancia de la administración en una industria generadora.

Se describirán los procesos que se siguen actualmente para el tratamiento de los residuos, particularmente el de la incineración, que es la técnica más recurrida para ello, exponiéndose las principales desventajas que posee, en visto de lo cual se encuentran en desarrollo nuevas tecnologías, más limpias y con ahorros de energía. Se investigaron varias alternativas novedosas en el tratamiento de Bifenilos Policlorados (BPC's), compuestos altamente tóxicos que en un pasado no muy lejano fueron empleados como diversos satisfactores, tanto en el ramo industrial como en el doméstico, pero actualmente en completo desuso y producción, así como el caso de algunos pesticidas e insecticidas que ya no son empleados para el fin con el que se produjeron, sino que son almacenados en grandes cantidades por la sencilla razón de que provocan mayores perjuicios que los beneficios con los que se proyectó su creación.

Es así como no solamente nos enfrentamos a compuestos que se producen como subproductos en la manufactura de benefactores que son en su gran mayoría empleados directamente por nosotros o bien precursores directos de ellos, como el caso de los petroquímicos, sino a una variedad alarmante de compuestos que se descubrieron nocivos al medio ambiente y a la salud humana los cuales una vez producidos a gran escala no basta con confinar en "cementeros industriales", sino hay que tratar de manera adecuada, es decir limpiamente, minimizando los riesgos que presenten al medio ambiente los residuos como los compuestos de los que se hizo mención.

Actualmente, las formas a la que se recurre en México cuando se trata de eliminar a un residuo tanto peligroso como no peligroso, es en primera instancia la incineración, la cual presenta algunas desventajas frente a los procesos que se describieron en este trabajo, y en una segunda, el confinamiento, o disposición final. Se realizó una investigación sobre algunas de las técnicas más novedosas y adecuadas al tratamiento de los residuos, algunas encontrándose todavía en proceso de experimentación, otras en la fase final de implementación.

II. GENERALIDADES

1. DEFINICION DE RESIDUO PELIGROSO

Se denominan residuos a todos aquellos materiales que por alguna razón, por lo general por el de no ser de utilidad alguna, son desechados por diferentes procesos industriales de distintos ramos, empresas prestadoras de servicios, actividades domésticas o bien actividades laborales.

Una sustancia peligrosa es aquella que tiene un potencial para provocar algún daño sustancial a los organismos vivos, materiales en general o al medio. Los daños pueden consistir en explosiones, corrosión y toxicidad hacia los organismos entre otros.

Se conoce como residuo peligroso a aquella sustancia que por sus propiedades físicas o químicas ha sido abandonado o rechazado por no ser de utilidad alguna y que a su vez, por su composición, toxicidad, propiedades físico-químicas o biodegradación pueden causar alguna alteración grave o daño a la salud humana o al ambiente. Se encuentran incluidos en ellos ciertas materias primas, desechos generados como subproductos de procesos, compuestos que caducan o dejan de utilizarse por alguna razón provenientes de distintas fuentes, principalmente la industria química, industrias metalúrgicas, eléctrica-electrónica, de extracción y de servicios (1).

Su estado físico puede ser tanto sólido como líquido, encontrándose muy raramente en fase gaseosa o vapor, a no ser que provengan de los anteriores.

2. PROPIEDADES QUIMICAS Y FISICAS DE LOS RESIDUOS PELIGROSOS

Complementando la definición de residuo peligroso en el inciso anterior, en la Norma Oficial Mexicana NOM-CRP-001/93, se denomina como tal a toda aquella sustancia que presenta por lo menos alguna de las características **CRETIB**, es decir (2,3):

- **Corrosividad**
- **Reactividad**
- **Explosividad**
- **Toxicidad**
- **Inflamabilidad**
- **Biológico-infeccioso**

De acuerdo a la normatividad un residuo puede ser:

Corrosivo: a) Cuando en solución acuosa presenta un pH menor o igual a 2, o bien mayor o igual a 12.

b) A una temperatura de 55 °C corroe el acero al carbón SAE 1020 a una velocidad de 6.35 mm al año.

c) Como ejemplos se tienen: las bases y ácidos fuertes, fenol, el bromo y la hidracina.

• **Reactivo:** a) Si a condiciones normales de P y T se polimeriza violentamente sin detonación, o bien reacciona con el agua para formar mezclas potencialmente explosivas o generando gases, vapores o humos que provoquen efectos adversos en el medio ambiente.

b) Contiene sustancias que a ciertas condiciones de pH genera los mismos elementos que en el inciso anterior.

c) Produce radicales libres.

d) Algunos ejemplos: nitratos, metales alcalinos, fosgeno, cloruro de acetileno, metilisocianato.

• **Explosivo:** a) Es más sensible a golpes o fricción que el nitrobenzono (constante de explosividad mayor a la del nitrobenzono), si es capaz de producir una reacción o descomposición detonante o explosiva a condiciones normales de P y T.

b) Como ejemplos se encuentran los peróxidos, cloratos, percloratos, trinitrotolueno, trinitrobenzono, nitrato de celulosa.

• **Tóxico:** a) Cuando el residuo, en uno o más de uno de sus constituyentes, rebasa la concentración permitida en la NOM-

CRP-001/ECOL-93, donde se presenta el listado de las sustancias consideradas como peligrosas.

b) Se encuentran en esta clasificación los cianuros, el arsénico y sus sales, el plomo y sus derivados, polifenoles, fenol, anilina, los bifenilos policlorados (BPC's), los derivados halogenados orgánicos en general.

• **Inflamable:** a) Si en solución acuosa contiene más de 24% de alcohol en volumen.

b) Cuando es líquido y tiene un punto de inflamación menor a 60°C.

c) Cuando no es líquido pero puede causar fuego por fricción, absorción de humedad o cambios químicos espontáneos.

d) Cuando se trata de gases comprimidos inflamables o agentes oxidantes.

e) Por ejemplo: Hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, alcoholes, éteres, cetonas, fósforo, metilaminas.

Biológicos: Residuos que contienen microorganismos o sus toxinas, causando éstos efectos nocivos a los seres vivos.

Son por lo general los desechos que se producen en hospitales o centros de investigación clínica.

3. RESIDUOS PELIGROSOS

La clase y tipo de residuos tóxicos generados, así como su cantidad, dependen fundamentalmente del tipo de proceso y del producto elaborado. Son varios miles de compuestos que hasta la fecha han sido identificados y cuantificados, predominando los orgánicos.

3.1 RESIDUOS INDUSTRIALES

Algunos ejemplos específicos de producción residuos peligrosos generados por la industria que produce los bienes que a diario consumimos, se describen en los siguientes párrafos (4,5):

• Proceso de obtención de antibióticos y medicamentos

Las corrientes residuales en la producción de agentes antibacterianos, antihistamínicos, entre otros medicamentos, se componen tanto de disolventes halogenados como no halogenados, las cuales por su contenido de compuestos como butanol, acetato de butilo, acetona, dicloruro de etileno, tolueno, xileno, acetonitrilo, entre otros, son peligrosas para la salud y para el medio.

• Procesos de producción de pesticidas, plaguicidas o insecticidas

Los plaguicidas e insecticidas son en sí productos peligrosos por ser altamente tóxicos, pero además durante su síntesis se pueden generar

sustancias intermedias con propiedades que las hacen tan peligrosas como los residuos de los propios plaguicidas, como las dioxinas. Por lo general todos estos compuestos, tanto productos como residuos, son compuestos organofosforados y en algunos casos organohalogenados. En la actualidad diversas investigaciones están destinadas a la completa desaparición de plaguicidas que representen el menor peligro para la salud o ambiente, habiéndose ya prohibido en países industrializados el empleo de sustancias que en alguna época fueron indispensables como el dicloro difenil tricloroetano, conocido como DDT, considerado ahora como un compuesto altamente nocivo.

• **Obtención de pigmentos**

En este tipo de industria se genera una gran cantidad de residuos de distintos tipos, por ejemplo en el proceso de obtención de óxido de antimonio, en la etapa de purificación del producto, se generan lodos que contienen antimonio y arsénico.

• **Producción de dicromatos de sodio y de potasio**

Compuestos empleados en tenerías y curtidurías, los lodos resultantes de la precipitación y filtración resultan con elevadas concentraciones de cromatos, así mismo el empleo de pigmentos a base de cromatos están siendo cada vez más restringidos.

• **Industria minero metalúrgica**

En los procesos envueltos en este tipo de industria, se generan residuos conteniendo metales pesados, entre los que sobresalen el cinc, cromo, arsénico y mercurio.

• **Industria de la pintura y los recubrimientos**

Considerada como una de las fuentes generadoras de residuos peligrosos más importantes, genera mezclas de solventes orgánicos, tales como hidrocarburos aromáticos, derivados halogenados, cetonas y aldehídos, resinas vinílicas y epóxicas, pigmentos y colorantes diversos, algunos a base de metales pesados como el plomo.

• **Refinación del petróleo y petroquímica**

Existe una gran variedad de residuos peligrosos generados desde la extracción del petróleo hasta la producción de petroquímicos. En ellos se encuentran entre otros, lodos provenientes de los tanques de crudo, los remanentes en las torres de enfriamiento, así como los de tratamientos biológicos que contengan metales pesados o sustancias tóxicas que rebasen los límites permisibles. En los procesos de destilación y cracking se pueden producir desechos tales como hidrocarburos aromáticos policíclicos o asfaltenos. En la obtención de acetaldehído, estireno-etilbenceno, percloroetileno, butadieno, se generan efluentes que son considerados como tóxicos.

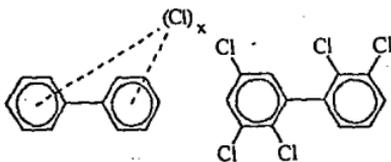
En cuanto a los residuos del proceso de obtención del acrilonitrilo, la presencia del cianuro como componente de las corrientes residuales hace de éstas que sean acreedoras al adjetivo de peligrosas.

3.2 RESIDUOS PELIGROSOS ESPECIALES

• Bifenilos Policlorados

En este apartado se también se incluyen sustancias que ya no son de utilidad alguna y han sido sustituidas por otras de menor riesgo: los Bifenilos Policlorados (BPC's) sustancias que han dejado de ser empleadas por los riesgos que su elevada toxicidad presenta a la salud y al medio, sujetos a ser tratados de alguna forma para reducir su peligrosidad (1,6).

Considerados como compuestos altamente tóxicos, los Bifenilos Policlorados (BPC's), constituyen una clase importante de residuos peligrosos. Estos compuestos se producían sustituyendo de 1 a 10 átomos de Cl en la estructura aromática de un bifenilo, lo que podía producir 209 distintas estructuras.



Fórmula general de los bifenilos policlorados

Son altamente estables química y térmicamente, tienen una presión de vapor muy baja, elevada constante dieléctrica, baja conductividad eléctrica y baja inflamabilidad, lo que llevó a estos fluidos, mezclados junto con triclorobencenos a ser empleados en el sistema de enfriamiento de transformadores y capacitores. Se conoce como Askarel es el nombre genérico del BPC contenido en los fluidos dieléctricos que contienen los transformadores. Se componen de mezclas que van de 50 a 70% de BPC y de un 30 a 50% de triclorobencenos (TCB). Los BPC's se usaron también en la impregnación de algodón y asbesto, como plastificantes y como aditivos de algunas pinturas epóxicas, así como en el papel para las copias sin carbón, en aditivos del petróleo entre otros (6,7).

Las mismas características que los hicieron tan útiles también contribuyeron a su desmesurada dispersión y acumulación en el medio ambiente. En 1976 la producción de estos compuestos quedó prohibida en los Estados Unidos, pudiendo ser empleados hasta 1997, únicamente en los usos que se les da actualmente, así como su disposición final, encontrándose estrictamente controlados tanto en ese país como en el nuestro (1,6,7).

En general los desechos que contienen < 50 ppm de BPC's no son regulados, los líquidos que los contienen no pueden ser quemados si su punto de ignición está por debajo de 140 °F (7).

Métodos permitidos para la disposición de BPC's

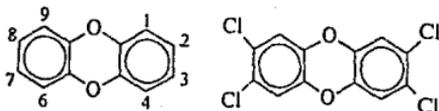
Tipo de BPC	Incinerador	Caldera 'eficiencia	Relleno Sanitario	Otros Métodos
Derrames líquidos de BPC's				
< 50 ppm	x			Declorinación química
50-500 ppm	x	x	x	
Derrames de residuos no líquidos (suelos contaminados, trapos etc...) <50 ppm	x		x	
Lodos y materiales residuales de plantas de tratamiento de aguas negras <500 ppm	x		x	
BPC's de transformadores <500 ppm	x		x	Disposición del transformador
BPC's de grandes capacitores <50 ppm	x		x	Disposición del capacitor
BPC's de máquinas hidráulicas < 50 ppm	x		x	Desecho mpal. sólido
Otros artículos < 50 ppm	x		x	Desecho mpal. sólido

Fuente: SPECCSA

• Dioxinas

Son una familia de compuestos aromáticos conocidos químicamente como dibenza-p-dioxina; cada compuesto de dioxina tiene como núcleo una estructura de un anillo triple, consistente de dos anillos de benceno interconectados a través de un par de átomos de oxígeno (8).

Debido a su estructura, es posible encontrar varios derivados, ya que las ocho posiciones de los anillos exteriores están ocupadas por hidrógenos que pueden ser sustituidos, por ejemplo con Cl, Br, grupos amina, etc...



Dibenzo-p-dioxina

Con la excepción de los compuestos clorados, poco se conoce de los otros derivados, el interés se ha enfocado principalmente hacia los altamente tóxicos como las formas tetra, penta y hexaclorados, donde se encuentran las tetracloro dibenzo-p-dioxinas (TCDD), producidas como subproductos en la manufactura de herbicidas, en procesos empleados hasta los años '70, y como defoliantes militares. Son compuestos estables térmicamente a temperaturas del orden de 700 °C (8).

• Aceites residuales

Estos aceites se refieren a aceites lubricantes que se generan a través de su uso o su ciclo de uso y que pueden ser tratados y reusados y se deben disponer como residuos; este término abarca lubricantes de automóviles y otros transportes, aceites usados industrialmente para lubricación, refrigeración y otras aplicaciones en procesos.

Se presentan en esta tabla los contaminantes presentes en los aceites residuales que pueden causar preocupación. Debido a que estos aceites residuales contienen cloro y metales pesados, no es recomendable su disposición por combustión (7).

Actualmente se han desarrollado y puesto en operación procesos de refinación de aceites residuales para su reuso.

Contaminantes presentes en los aceites residuales.

FUENTE	COMPUESTOS
· Derivados del petróleo	Hidrocarburos poliaromáticos nucleares Benzo-a-pireno Benzo-a-antraceno Pireno Monoaromáticos Alkilbencenos Naftaleno
· Pueden formarse químicamente por el uso de aceite contaminado	Hidrocarburos clorinados Tricloroetanos Tri, Percloroetilenos
· Abrasión de Motores	Metales Bario, Zinc, Cromo, Aluminio
· Contaminación por la gasolina con Pb	Plomo

Fuente: SPECCSA

4. GENERACION DE RESIDUOS PELIGROSOS EN MEXICO

No se tienen todavía datos precisos sobre la cantidad de residuos peligrosos que se generan en nuestro país, pero según estimaciones para 1991, se cree que se producen cerca de 14'500 ton/día de residuos peligrosos, por lo que la cantidad puede variar a razón de entre 4 y 6 millones de toneladas al año, encontrándose en gran diversidad de estados físicos, que van desde los más variados tipos; desde lodos a cenizas, así como de diversas fuentes; catalizadores y lubricantes, solventes líquidos, residuos de plaguicidas, escorias metálicas, todos ellos con una composición química que comprende desde productos inorgánicos y orgánicos, organofosforados, organoclorados, entre los que se encuentran los bifenilos policlorados, siendo éstos generados por las industrias químicas y derivados del petróleo aproximadamente en un 71%, por las industrias metálicas y relacionadas, en un 22%, y un 7% restante generado por otro tipo de industria.

Según datos estadísticos de la Dirección General de Normatividad Ambiental del Instituto Nacional de Ecología, los residuos peligrosos que se generan con mayor frecuencia en el ramo de la industria química, son los solventes, con un porcentaje aproximado del 37% de la totalidad; aceites y grasas en un 13%; pinturas y barnices, 8%; soldadura de Pb-Sn, en casi un 6%; y residuos de la producción de resinas con un porcentaje del 5%.

En menor cantidad, pero con participación considerable, se encuentran ácidos y bases, derivados del petróleo, metales pesados, adhesivos, freón, lodos, tintas y plásticos, así como silicón y tintas, que suman aproximadamente el 6% del volumen total. Cabe mencionar que casi el 25% de los residuos peligrosos pertenecen a otro tipo de compuestos, que no fueron identificadas.

En nuestro país, todavía se carece de la infraestructura idónea para el manejo y el tratamiento de este tipo de residuos, su almacenamiento, transporte, reciclamiento o recuperación, destrucción e incineración, se encuentran en existencia varias plantas de tratamiento que se mencionarán adelante.

III. TECNOLOGIAS ACTUALES DE TRATAMIENTO

Actualmente, los esfuerzos dirigidos a la minimización de la generación y al tratamiento eficaz de residuos peligrosos se encuentran agrupados en tres grandes grupos (10,11):

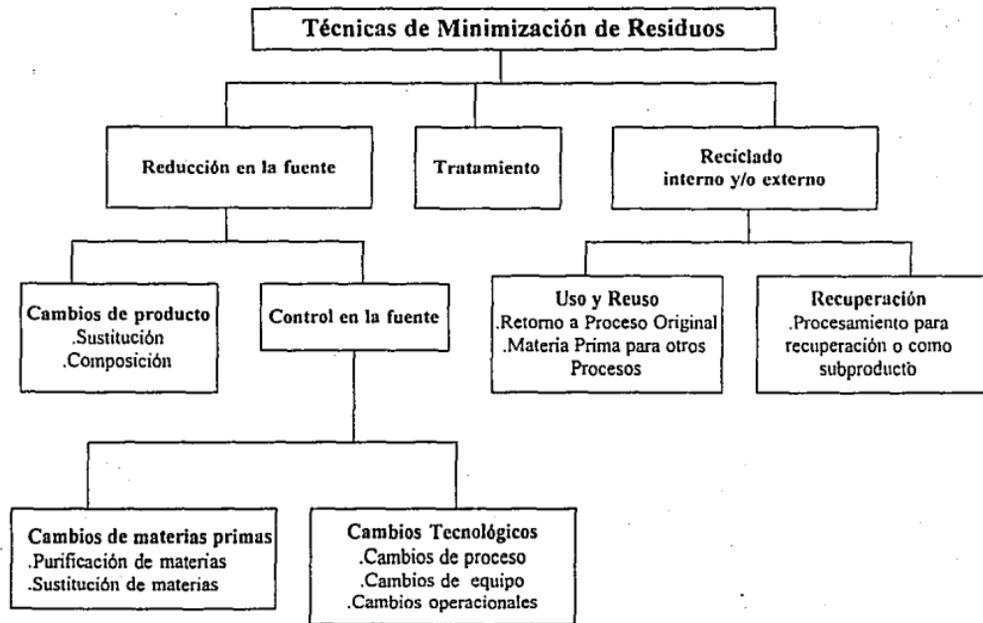
1. Reducción de fuentes emisoras.
2. Recuperación y reciclado.
3. Tratamiento. Tecnologías empleadas actualmente.

1. REDUCCION DE LAS FUENTES EMISORAS

Las medidas adoptadas para reducir los residuos generados industrialmente comprenden básicamente dos tipos de acción:

1. Modificación de procesos. Control en la fuente.
2. Cambio de producto.

Estas dos opciones, de ser implementadas en todos los ramos de la industria que producen cualquier tipo de desechos, son las que potencialmente reducirían al máximo la generación de residuos, para ello se requiere de la demanda de implementación de programas de investigación sobre los procesos cuyas descargas pueden provocar daños, para que éstos sean modificados reduciendo al mínimo los efluentes.



1.1 MODIFICACION DE PROCESOS

Esta es una de las áreas en las que ha ocurrido un número importante de innovaciones tecnológicas. Tales innovaciones se han traducido en procesos productivos más eficientes, capaces de economizar energía y de aprovechar mejor las materias primas, así como de disminuir la generación de residuos peligrosos, reduciendo con ello los costos de manufactura.

Ejemplo de ello es la obtención de vapor a partir de residuos industriales; la producción de ácido sulfúrico a partir de residuos de alto contenido de azufre y el cambio en los procesos de producción de polietileno a partir de óxido de etileno para disminuir la cantidad de aguas residuales y el contenido de productos no degradables en ellas.

1.2 SUSTITUCION DE PRODUCTOS

Al recurrir a esta opción se busca remplazar productos que a lo largo del proceso en el cual son manufacturados, sea inevitable la producción de residuos peligrosos, o bien el producto en sí sea altamente tóxico o peligroso, por otros que aporten los mismos beneficios, siendo los nuevos productos mucho más seguros y limpios, no generándose efluentes o residuos de características peligrosas.

Esto es lo que ha ocurrido al sustituir los bifenilos policlorados en los transformadores eléctricos por otros tipos de dieléctricos como ciertos aceites o por aire, y lo que se busca realizándose investigaciones dirigidas a la sustitución de plaguicidas altamente nocivos por otros de menor repercusión ambiental.

2. RECUPERACION Y RECICLADO

Actualmente, uno de los objetivos que se persigue al desarrollarse un nuevo proceso, es el principio de "Cero descarga", una forma de decir que toda la materia prima que entre al proceso no produzca el menor tipo de desecho.

Se trata de alternativas que, en general, no requieren de inversiones por parte de los generadores de residuos peligrosos, ya que son operaciones rentables en las que se emplean materiales de fácil separación y purificación.

La recuperación y el reciclaje, si bien son recomendados, pueden plantear problemas que hay que tomar en consideración para el manejo seguro de las sustancias tóxicas o peligrosas, ya que algunas de éstas se podrían encontrar en mayor proporción en los materiales a recuperar o reciclar que en las etapas de los procesos previos que generaron los residuos. El reciclaje puede llevarse a cabo en la propia planta generadora.

3. TRATAMIENTO: TECNOLOGÍAS EMPLEADAS ACTUALMENTE

Entre las tecnologías actualmente disponibles para el tratamiento y destoxificación de los residuos peligrosos se encuentran el tratamiento térmico (incineración o pirólisis), biológico y químico. Dichas tecnologías son aplicables a tipos particulares de residuos, con la desventaja de que ninguna de ellas ofrece una seguridad absoluta, por lo que se recomienda establecer medidas pertinentes para reducir sus riesgos (11,12).

3.1 TRATAMIENTO TERMICO. INCINERACION

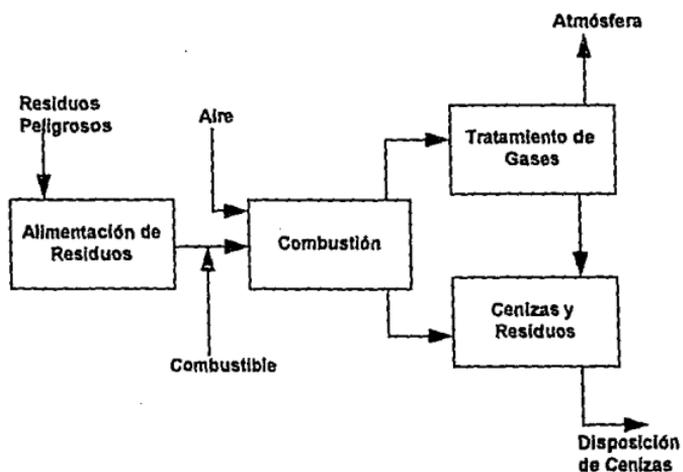
1.DESCRIPCION

La incineración es el proceso más recurrido para el tratamiento de residuos peligrosos, y tiene ciertas ventajas, entre las cuales, a parte de inducir cambios permanentes en la constitución física de los residuos peligrosos, reduce su volumen considerablemente y permite la recuperación de energía, ya que de la combustión es posible obtener importantes cantidades de vapor a alta presión, a partir de lo cual se puede generar calor o electricidad. La incineración se lleva a cabo en presencia de oxígeno, en tanto que la pirólisis se realiza en ausencia de dicho elemento (1,12). Los procesos de incineración producen bióxido de carbono, cenizas inorgánicas,

dioxinas y agua, mientras que en la pirólisis se obtienen sustancias resultantes de la ruptura térmica de las moléculas iniciales y se requiere de equipo más especializado.

En general, la incineración de líquidos es más fácil que la de sólidos y puede realizarse mediante diversos tipos de equipo, lo que no ocurre con los residuos sólidos (13).

Los procesos de incineración siguen las operaciones mencionadas en el siguiente diagrama de flujo, que serán descritas más adelante (13,14).



En la sección de Alimentación se preparan los residuos en función de su estado físico, por ejemplo si éstos se encuentran en forma líquida puede que requieran de ser filtrados, así pues los sólidos requerirían de ser triturados. Generalmente los líquidos son atomizados junto con el combustible que puede ser requerido al ser alimentados.

Los incineradores se encuentran clasificados en función del diseño de la cámara de combustión, se describen a continuación brevemente los tres principales tipos de incineradores de residuos peligrosos (13,14):

- Incineración por inyección líquida

Como su nombre lo indica, para residuos que pueden ser bombeados, inyectándose a la cámara de combustión, previa atomización, en forma de pequeñas gotas de aproximadamente 40 μ m de diámetro. Al mismo tiempo que el residuo, aunque de forma separada, se alimenta el combustible. Si las gotas son de tamaños mayores, la eficiencia de combustión es afectada.

- Hornos rotatorios

En ellos la cámara de combustión primaria es un cilindro rotatorio, conformado por materiales refractarios. Una unidad de post-tratamiento es empleada para completar la destrucción de los residuos. Puede tratar una gran diversidad de residuos en distintos estados físicos; líquidos, semisólidos o sólidos, los cuales pueden ser quemados simultáneamente. Una desventaja de este tipo de incinerador es que pueden existir problemas con los sellos, causando emisiones que pudiesen contaminar.

- Incineradores de lecho fluidizado

Estos hornos constan de una cama de partículas sólidas que se encuentran suspendidas por medio de la inyección de aire. Este tipo de incinerador puede ser empleado para el tratamiento de desechos sólidos o líquidos de tamaño uniforme de partícula, sus ventajas son un excelente mezclado y un requerimiento mínimo de exceso de aire.

2. CARACTERISTICAS DEL PROCESO

El lograr una incineración efectiva de los residuos alimentados, radica en las condiciones de la combustión, para ello, se requieren básicamente cuatro variables (13):

- Suficiente oxígeno libre en la zona de combustión,
- Condiciones de turbulencia, para el mezclado óptimo del residuo con el oxidante y en los casos requeridos, con el combustible,
- Temperaturas elevadas de combustión (>900 °C) en aseguramiento de la descomposición de residuos térmicamente resistentes,
- Tiempos de residencia en la cámara de combustión lo suficientemente altos (por lo menos 2 seg), para permitir que la reacción ocurra.

Las condiciones generales en la cámara de combustión de un incinerador, favorables a la destrucción de los residuos peligrosos son las mostradas en la siguiente tabla:

Temp. en la cámara de combustión:	820 - 1500°C (1500-2700°F)
Tiempo de residencia:	0.2 - 6.5 seg para gas, vap y liq., 1/2 hora o más para sólidos
Exceso de aire de combustión:	60 - 130%

Fuente: SPECCSA

Características de las emisiones en un proceso de combustión exitoso de residuos peligrosos:

Características del gas:

Oxígeno:	8 - 15 %
Dióxido de Carbono	6 - 10 %
Monóxido de Carbono	0 - 200 ppm

Hidrocarburos totales: 0 - 50 ppm

Emisiones particuladas:

Unidades sin especificar	60 - 900 mg/dscm (0.03 - 0.39 gr/dscf)
Unidades especificadas	20 - 400 mg/dscm (0.01 - 0.1 gr/dscf)

Fuente: SPECCSA

3. EFLUENTES

Los constituyentes típicos del efluente gaseoso de la combustión son los siguientes (13):

- Gases contaminantes: gases ácidos, generalmente óxidos de azufre (SO_2 , SO_3), que provienen de azufre en la materia orgánica e inorgánica. Los óxidos de nitrógeno (NO , NO_2) son generados por la reacción del N_2 presente en los residuos incinerados o en el aire de combustión y O_2 presente en la cámara de combustión. La generación de los NO_x se evita con el exceso de aire o la disminución en las temperaturas de proceso.
- Material particulado: son las cenizas que no pudieron ser recogidas una vez terminada la combustión con los demás sólidos. Pueden contener óxidos metálicos, silicatos y sales, dependiendo su composición de la alimentación.
- Productos de la combustión incompleta: compuestos producidos por deficientes condiciones en la cámara de combustión (medio pobre en oxígeno, etc...) y por especies resistentes a la descomposición. Se encuentran en este apartado los compuestos aromáticos policíclicos, como el pirreno, y los compuestos formados por la deficiente combustión de las sustancias cloradas (BPC's), los dibenzofuranos policlorados (DFPC's) y p-dioxinas policloradas (PDPC's), los cuales son altamente tóxicos.

4. VENTAJAS DE LA INCINERACION (13):

- El volumen y peso de los residuos se reducen a una fracción de su tamaño original en una forma inmediata, por lo que se requiere un área pequeña de residuo ni tampoco largos tiempos de residencia.
- Los residuos pueden ser tratados in situ, sin necesidad de que sean trasladados a otros lugares más lejanos.
- Al utilizar las técnicas de recuperación de calor, los costos de operación pueden ser reducidos mediante la utilización de la energía ahorrada.

5. DESVENTAJAS DE LA INCINERACION

En contraste, algunos de los problemas que presenta el proceso son los siguientes (13,15,16):

- El uso de los incineradores, por razones económicas, se encuentra restringido al tratamiento de residuos con elevadas concentraciones de orgánicos (>25 %), ya que tiene que existir la suficiente capacidad calorífica para sostener la combustión, de no ser así se requiere de energéticos para su destrucción.
- Los rangos de temperatura son elevados, a operación normal, este es de 900-1300 °C (1700-2400 °F) y los excesos de aire también son elevados y van hasta un 100%.

Existen materiales no incinerables; por ejemplo, residuos con altos contenidos líquidos o sólidos no combustibles y residuos que contienen metales pesados. Entre menor capacidad calorífica, la dificultad de la incineración será mayor, por lo que además del caso nombrado, algunos materiales requieren utilizar energéticos adicionales para alcanzar los estándares de eficiencia requeridos.

Las emisiones a la atmósfera de los gases de combustión de algunas sustancias se encuentran acompañadas por material particulado, óxidos de nitrógeno (NO_x) y dioxinas (TCDD), sustancias, que como ya se vió, poseen una toxicidad elevada.

Compuestos que presentan dificultad a ser incinerados en orden de estabilidad (15,17):

1 Cianógeno	26 Triclorobenceno	80 Piridina	161 Cloroformo
2 Cianuro	32 Hexaclorobenceno	84 Freon 113	178 DDT
3 Benceno	33 Bromoetano	90 Propionitrilo	200 Alfatoxinas
4 Hexafluoruro de S	34 TCDD	100 Fenol	223 Paralión
5 Naftaleno	35 Tolueno	104 1,4-Cresol	231 Sacarina
10 Benzo-a-pireno	40 Fosgeno	124 Triclorofenol	274 Nicotina
18 Acetonitrilo	46 Anilina	132 Gas mostaza	281 Nitroglicerina
19 Clorobenceno	47 Formaldehído	140 Dioxano	290 Tiourea
20 Acrilonitrilo	64 Cloruro de vinilo	149 Freon 22	148 Tetracloruro de
21 Diclolorobenceno	65 Cloruro de metilo		Carbono

3.2 TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS

Son muy similares a los empleados en el tratamiento de aguas residuales y se aplican a residuos peligrosos cuya toxicidad no es letal para los microorganismos. Entre ellos destacan (18):

- Lodos activados
- Lagunas de aereación
- Biocontactadores
- Digestores anaeróbicos

La biotecnología basada en el uso de microorganismos desarrollados selectivamente para degradar sustancias tóxicas específicas se ha empleado con éxito en industrias de refinación y extracción de petróleo, química, farmacéutica, textil y de pulpa y papel.

3.3 TRATAMIENTOS QUÍMICOS

Se basan en la modificación química de las propiedades de los residuos peligrosos; con lo cual las sustancias se convierten en no tóxicas y su solubilidad en el agua se reduce, algunos ejemplos son (18,19):

· Oxidación cianhídrica

Consiste en el empleo de soluciones acuosas de hipoclorito de sodio o de cloro para oxidar cianuros presentes en concentraciones de 2 a 40% en sales residuales de tratamiento térmico; se convierten en cianatos y posteriormente en nitrógeno y bióxido de carbono.

· Precipitación de metales pesados

Se aplica a soluciones residuales que contienen metales pesados y se basa en el tratamiento con hidróxidos de sodio o calcio para transformarlos en compuestos insolubles en agua; también pueden tratarse con sulfuro de sodio, tiourea o tiocarbamatos.

· Reducción de cromo VI

Se realiza con el objeto de reducir el ácido crómico que es corrosivo y altamente tóxico a cromo III, para ello se emplea metabisulfito de sodio.

3.4 CONFINAMIENTO

Los materiales resultantes del tratamiento de los residuos peligrosos antes descritos, así como los residuos que puedan ser eliminados sin tratamiento previo de destoxificación han sido dispuestos en confinamientos

tales como cementerios industriales, lagunas superficiales, pozos profundos, minas abandonadas o en el mar. Sin embargo, se admite hoy en día que no existe ningún método de confinamiento totalmente seguro y en todos los casos se requiere evaluar previamente los posibles impactos ambientales y seleccionar con propiedad los sitios para disponer de los residuos a este respecto, debe tenerse gran cuidado al seleccionar las opciones y al determinar el tipo de residuos, lo cual debe estar sujeto a la regulación y control dispuestos para cada una de ellas con el fin de prevenir riesgos (18,19,20).

• Cementerios industriales

Se trata de confinamientos construidos bajo tierra, en celdas o zanjas recubiertas con cemento y materiales, para evitar que fluyan líquidos (lixiviados) al subsuelo y que penetre la lluvia. En estos confinamientos, los residuos peligrosos se disponen a granel o en contenedores y se dejan escapar, a través de tubos, los gases que se formen. Los lixiviados se recuperan mediante una serie de tuberías perforadas que se entierran en los puntos más bajos del cementerio, bombeándolos para evitar que se fuguen hacia el entorno, se regulan legalmente con las normas NOM-CRP-005 a la 007, donde se establecen requisitos y características que deben reunir los sitios donde se confinan los residuos peligrosos.

- **Lagunas superficiales**

Este tipo de confinamiento es el menos adecuado, puesto que los residuos peligrosos se disponen en depresiones abiertas con o sin recubrimiento y presentan el riesgo, entre otros, de que se evaporen las sustancias volátiles y se produzca el fenómeno de lixiviación, por lo cual no se recomienda.

- **Inyección de pozos profundos**

Para este fin se han utilizado pozos abandonados, cuyo fondo consiste en formaciones geológicas apropiadas. También se llegan a perforar pozos nuevos y se emplean plantas de inyección. Este procedimiento se utiliza en especial para disponer soluciones de sustancias tóxicas y de aguas residuales.

- **Minas abandonadas**

Algunas minas no activas se llegan a emplear para enterrar residuos peligrosos que no conviene disponer en cementerios industriales o someter a tratamientos de destoxificación. Las minas de sal presentan como ventajas que son impermeables a líquidos y gases; por su naturaleza higroscópica absorben grandes cantidades de agua, y no favorecen la corrosión de los recipientes metálicos.

A su vez, en las minas de hulla no existe el riesgo de explosiones por gas metano, pero debe asegurarse el cierre permanente de las minas y que los residuos que allí se depositen sean sólidos y estén envasados en recipientes herméticos, para que no exista la posibilidad de reacción entre los residuos y su entorno geológico.

• **Tiraderos en el mar**

Mediante este mecanismo, sólo pueden disponerse tipos particulares de residuos peligrosos; éstos están contenidos en listados que han sido incluidos en convenios internacionales para regular este procedimiento. En tales convenios se especifica que no pueden ser depositados en el mar derivados organohalogenados y organosilícicos, mercurio o sus derivados, cadmio, residuos carcinogénicos o sólidos que puedan interferir con la pesca o la navegación.

4. TRATAMIENTOS ACTUALES EN MEXICO

En nuestro país se está siguiendo un proceso de regulación y normalización en materia de residuos peligrosos, enfatizándose el aspecto legal, aún cuando se carece de la infraestructura requerida para su tratamiento, una vez que el aspecto administrativo en cuanto a residuos se refiere, es decir cuando se cuente con números confiables de producción de

residuos y del porcentaje de ellos se podrán proyectar plantas de en donde serán tratados ya sea con las tecnologías novedosas o con las existentes.

Actualmente se cuenta con empresas dedicadas a esta actividad. Se presenta el listado del número de plantas que se encargan de tratar desechos industriales en México y la actividad en particular que desarrollan.

Empresas autorizadas para el tratamiento de residuos industriales en México (1993)

Concepto	Nº Empresas
Reciclaje de disolventes orgánicos y organoclorados	4
Reciclaje de plomo de baterías	3
Reciclaje de polvillos conteniendo zinc	1
Reciclaje de aceite automotriz usado	1
Recuperación de grasas de tierras diatomáceas de limpieza y de aceites combustibles	1
Reciclaje de chatarra de aluminio	3
Reciclaje de catalizador de níquel agotado	1
Plantas de incineración	2
Confinamientos controlados de servicio público	2
Relleno residuos no peligrosos	1
Confinamientos controlados de servicio particular para residuos no peligrosos	3

Fuente: SPECSSA

5. TECNOLOGIAS EN DESARROLLO

Lo que se obtiene con esta labor de investigación, es información actualizada sobre el desarrollo de procesos más seguros para la destrucción total de los compuestos a ser tratados, es decir procesos que no produzcan a su vez efluentes que dañen, aunque en menor grado al medio o a la salud.

Entre los procesos que se encuentran en investigación o en etapas cercanas a la implementación, están los descritos en este trabajo, entre otros el tratamiento en reactores de sal fundida o arcos de plasma, oxidación húmeda y oxidación con agua a condiciones supercríticas, los cuales se describirán ampliamente en los capítulos posteriores.

IV. LEGISLACION MEXICANA Y NORMATIVIDAD

1. SISTEMA LEGAL EN MEXICO

La legislación Mexicana en cuanto a materia ambiental se encuentra regida, en primera instancia, por la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, de la cual, de los diversos artículos, fracciones e incisos que la conforman se derivan las leyes y reglamentos, los cuales no deben contradecir, contrariar o rebasarla. Las leyes son aplicadas a toda persona, situación que quede incluida dentro de lo que disponen, siendo éstas generales, ya que no se refieren a ninguna persona o caso en particular. En el sistema jurídico de nuestro país la ley es fuente autónoma, creadora de obligaciones en aquellos casos que se considera un hecho material, independiente de toda voluntad del ser humano, y hace que se generen consecuencias de derecho.

En cuanto a los reglamentos, éstos derivan por lo general de una ley, a la cual complementan o amplían en sus principios, dándole un carácter de aplicabilidad para casos más concretos.

Existen, en un tercer nivel de jerarquización, las normas, las cuales esencialmente son resoluciones de control, emitidas por cualquier autoridad de la administración pública, surgiendo éstas para resolver dudas o emitir procedimientos concretos en algún caso, evitando así conflictos que pudieran surgir en la aplicación de las leyes o reglamentos, indicando los

procedimientos o recursos a emplear de manera concisa para que al cumplir las leyes y reglamentos no exista la menor duda en los mismos.

El procedimiento que se sigue al elaborar una Norma Oficial Mexicana por parte de la Comisión Nacional de Normalización y regulada por la LFMN (Ley Federal de Metrología y Normalización), es en primera instancia la elaboración de un anteproyecto, surgido con base en una necesidad o el logro de ciertos beneficios, identificando a los beneficiarios potenciales, y aunque no cuantificables en todos los casos monetariamente, especificando los costos potenciales y las razones por las cuales se considera que el emitirla es la mejor opción para resolver el problema o cumplir con el objetivo que se persigue, así como realizar un análisis profundo de las repercusiones que conlleva el emitirla.

Una vez realizado el anteproyecto, éste es sometido a revisión, dándose una respuesta a las observaciones que se pudieran derivar, de lo cual se obtiene un primer "gran borrador", publicándose una primera vez en el Diario Oficial de la Federación para ser sometido a la opinión de los sectores sociales de los cuales se hizo mención. Posteriormente, se hacen análisis, críticas o propuestas por parte de estos sectores, se publican éstos, incorporándose al proyecto en caso de ser pertinentes para su evaluación y aprobación final por parte del comité, dando así pie a su publicación final como Norma Oficial en el Diario Oficial de la Federación, entrando en vigor en la fecha que ésta es publicada.

2. LEGISLACION AMBIENTAL

La protección al medio ambiente se encuentra fundamentada en México, como se indicó, desde la propia Constitución, en la cual se estipula en los artículos que la componen el derecho del que gozan todos los mexicanos a la protección de la salud, al aprovechamiento de los elementos naturales, de cuidar su conservación, así como también se otorga la facultad a los gobiernos de los Estados y de los municipios de expedir leyes en materia de protección, preservación y restauración del equilibrio ecológico, así como de prevención y protección al medio ambiente en general.

2.1 LEY GENERAL DE EQUILIBRIO ECOLOGICO Y PROTECCION AL AMBIENTE

Es con base en los preceptos constitucionales, que en enero de 1968 se publica en el Diario Oficial de la Federación, la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente, para reglamentar los principios constitucionales en cuanto a la protección de áreas naturales, el aprovechamiento racional de los recursos naturales, la protección al ambiente, la participación social, así como las medidas de control y seguridad en la materia.

Esta ley, en su título I, artículo 3º fracción XXVII, define residuos peligrosos como "todos aquellos residuos, en cualquier estado físico, que por sus características corrosivas, tóxicas, venenosas, reactivas, explosivas,

inflamables, biológicas, infecciosas o irritantes representan un peligro para el equilibrio ecológico o el ambiente" (23).

Asimismo, establece que la regulación de todas las actividades relacionadas con los residuos peligrosos es de alcance federal, es decir de alcance general de la nación y faculta a la Sedesol (Secretaría de Desarrollo Social) a quien corresponde formular y conducir la política general de ecología a través del Instituto Nacional de Ecología (INE), para que publique los listados correspondientes de los residuos, que por las características que se describieron anteriormente, son considerados como peligrosos (23).

2.2 REGLAMENTO GENERAL EN MATERIA DE RESIDUOS PELIGROSOS

Es en apoyo a la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente, que en 1988 es publicado el Reglamento de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente en materia de Residuos Peligrosos, el cual indica que las autoridades del DF, las de los estados y municipios podrán participar como auxiliares en la aplicación de este reglamento, asimismo establece el registro obligatorio del generador de residuos y la expedición de una autorización para operar la empresa ligada a la manifestación del impacto ambiental.

De igual forma se regula el transporte, el almacenamiento, la recolección y la disposición final de estos residuos, así como los sitios destinados para su confinamiento. En este reglamento se indica que es

plena responsabilidad del generador de residuos peligrosos determinar si éstos lo son o no, el de presentar su manifiesto de impacto ambiental al generar este tipo de residuos, así como también se indican los procedimientos a realizar por el generador.

Se indican tanto las responsabilidades del generador en cuanto al almacenamiento y al transporte de los residuos peligrosos, condiciones que se deben cumplir, requisitos para las áreas de almacenamiento, programas de capacitación de manejo, incompatibilidad de almacenar varios residuos peligrosos, programas de manejo de éstos, etc...

En cuanto a incineración de los mismos, también es responsabilidad de la empresa de esta actividad, se tiene que presentar una forma de manifiesto de impacto ambiental. Para la incineración de los Bifenilos Policlorados (BPC's) se incluyen los métodos de destrucción que existen como procesos controlados, que son en primer lugar, en caso de manejarse bajas concentraciones de ellos, los procesos químicos catalíticos, y en segunda instancia, la incineración, en caso de tratarse residuos que contengan cualquier concentración. Cabe mencionar que la disposición final de este tipo de residuos se encuentra prohibida, y es en base en esto, aunado con las deficiencias que presentan los procesos de incineración existentes, que se proponen los procesos de tratamiento alternativo.

El reglamento también abarca lo referente a disposición final de residuos peligrosos, el tratamiento que deben sufrir éstos previa disposición, los sistemas de disposición, la prohibición de disposición de BPC's, así como la selección y operación de los confinamientos controlados.

De igual manera se toca lo referente a la importación y exportación de residuos peligrosos a nuestro país. Indica, entre otros aspectos relacionados, que se dará autorización a la importación de residuos peligrosos cuando éste tenga como objeto el reciclaje o reuso en el territorio nacional, así como también que no se concederá autorización para la importación de residuos peligrosos, cuyo único objeto sea su disposición final en el país. No se hace mención alguna en caso de si la importación de los residuos es para ser destruidos por alguno de los métodos mencionados en este capítulo.

2.3 NORMAS OFICIALES MEXICANAS

Por último, en la jerarquía legal, se encuentran las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) en materia de residuos peligrosos, que como se mencionó en párrafos anteriores, son promovidas por la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente, y en las cuales se establecen concretamente los parámetros referentes a los residuos de esta naturaleza, las definiciones pertinentes, la lista en concreto de los que son considerados como tales, lo que hace a un residuo peligroso, etc...

En 1993, se replantearon todas las Normas Técnicas Ecológicas, debido a la entrada en vigor de la Ley Federal de Metrología y Normalización (LFMN) en Julio de 1992, dándoles carácter de Normas Oficiales Mexicanas, conservando su obligatoriedad, y en las cuales intervienen en su elaboración representantes de diversos sectores, como el público, industrial, prestadores de servicios, centros de investigación científica y tecnológica, así como colegios de profesionistas, y en general

todo aquel que se vea directa o indirectamente concernido al emitirse un documento de esta naturaleza (23).

Para la regulación de lo referente a la materia de residuos peligrosos, existen hoy, a partir del 22 de octubre de 1993, y provenientes de lo que eran las Normas Técnicas Ecológicas que fueron derogadas, siete NOM (23).

V. PROCESOS EN VIAS DE IMPLEMENTACION

En este capítulo, se presentan distintos procesos novedosos en el tratamiento de residuos peligrosos, lo cuales se encuentran en algunos casos siendo todavía desarrollados, mientras que en otros, en la fase inicial de implementación, como es el caso de la Oxidación con Agua a Condiciones Supercríticas, proceso que cuenta como dos plantas instaladas. La investigación sobre estos procesos se realiza con el objetivo de encontrar técnicas más limpias a las existentes en el tratamiento de los residuos, ya que las existentes, de no ser mejoradas, presentan todavía riesgos al tratar cierto tipo de sustancias.

Los procesos descritos en este capítulo se realizan bajo condiciones severas de presión y temperatura. Muchas de las tecnologías tratadas, inclusive los procesos de oxidación, producen desechos gaseosos o líquidos que tienen que ser tratados posteriormente en equipos como incineradores. Las tecnologías descritas en este capítulo pueden clasificarse en las siguientes categorías :

- Procesos a temperaturas moderadas a alta presión: La oxidación con aire húmedo (OAH) y oxidación con agua a condiciones supercríticas (OASC) son procesos que se llevan a cabo en agua a temperaturas moderadas y altas presiones.

- Pirólisis a altas temperaturas y bajas presiones: algunas tecnologías requieren de la vaporización total del agente y su descomposición con calor. Los productos gaseosos de esta pirólisis, que es realizado sin la presencia de oxígeno, generalmente requerirán de un tratamiento consistente en la oxidación de los productos orgánicos remanentes. Las técnicas de metal fundido y de arco de plasma (arco eléctrico), son las indicadas, y serán discutidas. La gasificación y la reformación de vapores son procesos que se incluyen en esta categoría.

- Oxidación a alta temperatura y baja presión: el oxígeno se combina con los distintos agentes en algún proceso como el de sales fundidas y oxidación catalítica, efectúandose una reacción de oxidación, donde los principales productos son el dióxido de carbono, agua, gases y otras sustancias inorgánicas.

- Otros procesos: Un proceso de hidrogenación podría ser utilizado para destruir algunos residuos o un proceso de azufre puede ser utilizado creando un polímero inocuo.

1. Oxidación Con Aire Húmedo

Antecedentes

Este proceso es bien conocido en Estados Unidos y Europa para el tratamiento de residuos cuando los componentes presentes se encuentran muy diluidos para ser incinerados o bien demasiado tóxicos para ser tratados por un proceso biológico. Son varios los casos de empleo de esta tecnología, con la cual se tratan diversos tipos de residuos, que van desde cianuros, fenoles, sulfuros y solventes. Varias compañías Norteamericanas aplican con éxito el proceso que se ha ido desarrollando desde hace unos 10 años, en unidades que tratan de 6 a 3000 galones/min, mejorándose al requerirse temperaturas y presiones cada vez más bajas con el descubrimiento de catalizadores adecuados, haciendo de éste una tecnología muy viable para el tratamiento de residuos industriales (24,25,26).

Descripción del proceso.

Este es un proceso en fase líquida aunque pueden estar presentes sólidos y líquidos. En la oxidación con aire húmedo, los materiales oxidables, normalmente compuestos orgánicos son bombeados a alta presión a temperatura ambiente, para ser oxidados en un sistema acuoso, diluido, en una matriz líquida a temperaturas que van de los 175 a 325 °C (392 a 572 °F); la presión correspondiente que se debe manejar para mantener la fase líquida del agua es del orden de 230 a 1250 psi (16 a 186 bares). El proceso es aplicable a sustancias en solución o bien a sólidos suspendidos en agua (13,27).

En este proceso, el aire (o aire enriquecido con oxígeno) y una alimentación en fase acuosa son alimentados y comprimidos hasta la presión de operación (ver figura) (26).

Se calienta la mezcla a la temperatura deseada en dos intercambiadores de calor, generalmente por el lado de los tubos, antes de ser alimentados al reactor, en donde se realiza la completa oxidación del material. La reacción produce calor por lo que la temperatura del reactor se eleva, siendo ésta mayor a la salida del mismo. Este calor puede ser aprovechado para precalentar la carga en el primer intercambiador, como se observa en el diagrama, se emplea un segundo cambiador donde la carga es normalmente calentada por medio de aceite térmico en caso de ser requerido o para el arranque de la planta. La cantidad de calor que se suministre a la carga del reactor se encuentra en función de la concentración de orgánicos presentes. Concentraciones elevadas de orgánicos liberarán una mayor cantidad de calor en el reactor (26).

El reactor es tubular, entrando tanto el aire como los residuos de manera simultánea, llegándose a operar en él a una temperatura menor a 350 °C (660 °F), el tiempo de residencia normal en pruebas de laboratorio es aproximadamente de 60 min, obteniéndose resultados en cuanto a conversión que se mostrarán más adelante (26).

En función del residuo tratado, el gas a la salida deberá ser tratado en un equipo (absorbedor o carbón activado), para retirar orgánicos ligeros como el acetaldehído.

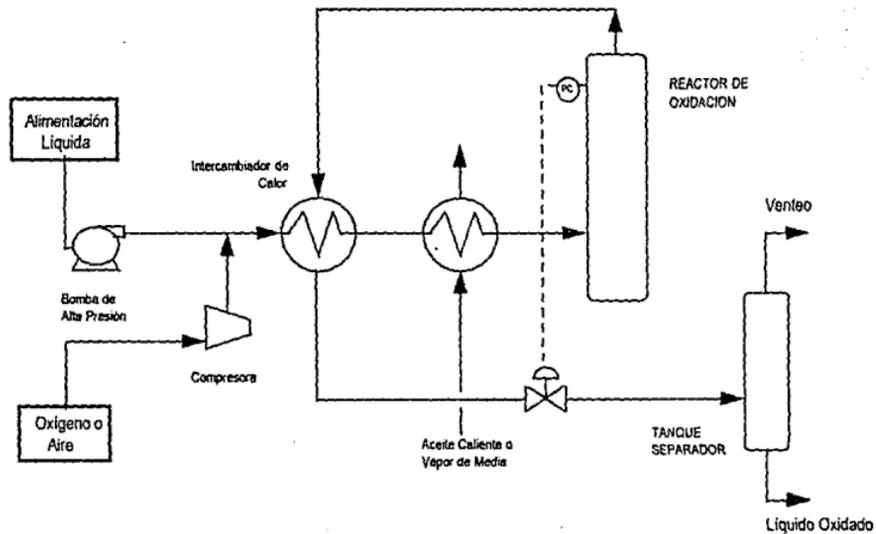


Diagrama de Flujo de Proceso de Oxidación con Aire Húmedo

La mayoría de las aplicaciones que se han dado a este proceso han sido enfocadas a tratamiento de aguas con bajas concentraciones en peso de orgánicos (aprox. 1% o menos), a corrientes con menos del 5% en peso de materia orgánica en la alimentación. Se pueden tratar efluentes con un contenido mayor a éste, pero se tiene poca experiencia en estos casos, sobretodo con lo que pueda suceder dentro del reactor al aumentar la temperatura.

Reacción

La cinética de las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos de cadena larga en procesos de Oxidación con Aire Húmedo no ha sido ampliamente estudiada. Se han realizado experimentos destruyendo sustancias orgánicas conteniendo fósforo y cloro, las cuales se rompen rápidamente produciendo moléculas orgánicas de mucho menor peso molecular, las cuales se oxidan con mucho mayor lentitud, dependiendo de la cantidad de éstas, de las condiciones de temperatura y presión. En aplicaciones típicas, los orgánicos pequeños no oxidados, como el ácido acético, forman parte del 25% en peso de los productos de la oxidación. Cabe mencionar que el enlace fósforo-carbono reacciona lentamente en este proceso (24).

Residuos tratados

Se encuentran en operación aproximadamente 200 plantas de Oxidación con Aire Húmedo en el mundo, tratando una gran variedad de efluentes industriales, incluyéndose sosas gastadas, por ejemplo en la

producción del etileno y en refinación del petróleo materia orgánica en aguas residuales, tanto municipales como industriales, aguas residuales de procesos de la industria química, desechos de pulpa de papel y desechos militares (28).

En todas estas aplicaciones, la materia orgánica e inorgánica es convertida a compuestos sencillos, como en el caso de los orgánicos, éstos son convertidos a dióxido de carbono (CO_2), agua, compuestos de bajo peso molecular como ácido acético; el cloro a cloro iónico (Cl^-); los sulfuros a sulfatos (SO_4^{2-}); el fósforo molecular a ion fosfato (PO_4^{3-}); el nitrógeno presente en los compuestos a nitrógeno molecular (N_2), amonio (NH_4^+), ion nitrato (NO_3^-) y óxido nitroso (N_2O). Los compuestos inorgánicos se oxidarían a sulfatos, en caso de los que contienen azufre y los cianuros a CO_2 y NH_4^+ .

Algunos residuos tóxicos tratables mediante una Oxidación con Aire Húmedo son(26):

• **Compuestos cianhídricos, tanto orgánicos como inorgánicos:**

Toluendiisocianato, Cianuro

• **Compuestos alifáticos y alifáticos clorados:**

Tolueno, Acenafaleno, Pirreno

• **Compuestos aromáticos que no contengan grupos halogenados:**

Pentaclorofenol, 2,4,6-Tricloroanilina

• **Los compuestos heterocíclicos que contienen átomos de O, N o S :**

Mecaptanos, Bencidina

Entre otras, algunas de las corrientes residuales que se pueden tratar satisfactoriamente son los desechos municipales, corrientes que contienen acrilonitrilo, residuos de la refinación del petróleo y petroquímicos en general, residuos de la industria textil, desechos cromados provenientes de la industria de la curtiduría (26).

Este proceso también ha sido aplicado a pesticidas excesivamente tóxicos, como el malatión y el paratión. La destrucción de estas sustancias ha sido reportada como muy eficiente, lográndose una efectividad de más del 99% en la destrucción del malatión a 200 °C; de más de 99% en el paratión a 260 °C. Estos compuestos se muestran a continuación, presentándose en ellos como característica el enlace P=S (26).

Paratión: o,o-dietil-o-p-nitrofenil-fosforotioato

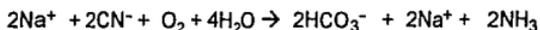
Malatión: o,o-dimetil-fosforotiodato de mercaptosuccinato de etilo

Así mismo, se pueden oxidar, mucho más satisfactoriamente a temperaturas y presiones más elevadas que las críticas, incluyéndose varios hidrocarburos clorados, como el DDT (diclorodifeniltricloroetano) que como es bien sabido fue un insecticida ampliamente empleado, y los BPC's (entre otros el BPC 1234, BPC 1254 y 4,4'-diclorobifenil).

Consideraciones.

Para lograr una alta eficiencia en la descomposición de los residuos, se requiere que el reactor opere a condiciones de flujo tapón, es decir que las condiciones de la mezcla reaccionante sean las mismas en cualquier punto de la sección transversal del reactor, lo que es difícil de lograr en un reactor que tenga un tiempo de residencia largo y un flujo pequeño. Los reactores en este proceso han sido construidos con baffles internos para suprimir el mezclado tradicional, así como es preferible contar con varias unidades en serie, recomendándose una serie de tres reactores, lográndose una conversión del 99% en cada unidad, para finalmente obtener una destrucción del 99.9999% (26).

Los productos de un pre-tratamiento químico del compuesto como podría ser por ejemplo la hidrólisis, pueden ser completados por una Oxidación con Aire Húmedo, ya que se encuentran en una solución acuosa diluida, con un exceso de sosa, la cual es requerida para el control de pH en una unidad de Oxidación con Aire Húmedo. La oxidación típica del cianuro presente en los desechos es la siguiente:



La corrosión es un factor a tomar en cuenta en las condiciones de OAH, particularmente si se trabaja con materiales que contienen cloro, flúor, azufre y fósforo, los cuales formarían ácidos durante el proceso. En el ejemplo que se muestra arriba, el exceso de sosa es limitado, tal vez sea requerida al

momento de neutralizar los ácidos de los que se hizo mención, reduciendo la corrosión.

Si la hidrólisis y la técnica de OAH son empleadas secuencialmente, se requerirá de una cantidad de sosa en exceso, para completar la hidrólisis, proveyendo la sosa requerida para mantener el pH en el proceso de OAH. La sosa reaccionará con los ácidos fuertes formando, por ejemplo, fluoruro de sodio y fosfato de sodio, como se indica también en la ecuación. La adición de sosa se deberá hacer en función del cálculo realizado con la estequiometría de la reacción. Con una adición limitada de sosa, en el proceso de oxidación se formará una solución ácida, la cual requerirá de ser neutralizada agregando más sosa, lo que ocasionará que ésta reaccione con el CO_2 formando así bicarbonato de sodio o carbonato de sodio, aumentando los sólidos a ser manejados al término del tratamiento, reduciendo en forma considerable las emisiones gaseosas a la atmósfera. Se tendrán que hacer las evaluaciones tanto ecológicas y económicas para analizar cuál es la mejor alternativa.

Los desechos que contienen al ion flúor son particularmente corrosivos, una limitación habitual en el tratamiento de efluentes conteniéndolo es, como máxima concentración, 200 ppm (24).

La corrosión es agravada por los depósitos insolubles, sobre todo en los intercambiadores de calor, en los cuales se pueden llegar a formar depósitos debido a la dureza del agua, la que puede llegar a contener iones

de calcio, magnesio o sales de hierro, lo cual provoca un aumento en el factor de ensuciamiento, disminuyendo así su capacidad de transferencia (24).

Es muy probable que los equipos de proceso, incluido el reactor, los intercambiadores de calor, la tubería y válvulas, así como los tanques, requieran de materiales especiales resistentes a la corrosión. Por ejemplo materiales cromados como el Hastelloy C-276, acero 304L y 316L; Carpenter 20CB-3; Incoloy 800 y 825; Inconel 600 y 625; y titanio de grados 1, 2, 3, 7, 11 y 12 (26).

El proceso de Oxidación con Aire Húmedo es altamente exotérmico, y su velocidad de reacción se encuentra en función de la temperatura, aunque la presencia de una gran cantidad de agua en él limitan un aumento significativo en la temperatura, ya que los residuos que se traten utilizando este método no deben sobrepasar una concentración recomendada del 5% (28).

El empleo de oxígeno puro en lugar de aire como agente oxidante, reduciría en un 85% la cantidad de gas producido, y con ello sería más fácil de operar el proceso como un sistema cerrado en el que las emisiones gaseosas podrían ser controladas de mejor manera. Lo que se recomienda es el uso de aire enriquecido con oxígeno (50% de oxígeno)(26).

El tratamiento de residuos por éste método puede llegar a costar entre 0.05 a 0.15 US \$/gal, lo que equivale a N\$ 0.04 a N\$ 0.14/litro (28).

Sub-productos y desechos.

Los gases que abandonan una unidad de tratamiento de este tipo se encuentran libres de la materia contaminante presente en procesos asociados con la combustión, por ejemplo en la incineración, donde se liberan óxidos de nitrógeno, dioxinas, furanos y material particulado en la fase gaseosa. Para un proceso de Oxidación con Aire Húmedo, la composición típica en el efluente gaseoso se muestra posteriormente en la tabla 1. Esto se estima en un hidrocarburo ramificado como los mostrados en los ejemplos, la composición y el volumen del gas varía al variarse la composición del oxígeno en el aire.

Componente	Composición en el gas (% en vol)
Oxígeno	3-6
Nitrógeno	78-82
Dióxido de Carbono	8-12
Monóxido de Carbono	10-1000 ppm
Hidrocarburos	100-1000 ppm
Sólidos	0

Tabla 1. Composición estimada del efluente gaseoso de una planta de OAH, con aire, previa hidrólisis de los compuestos.

Tal vez el efluente gaseoso de este proceso requiera de un tratamiento posterior, ya que algunas trazas de hidrocarburos, así como CO son liberados,

éstos pueden ser fácilmente eliminados con un oxidante térmico o catalítico, como se describirá más adelante.

Una fracción importante de los orgánicos en la alimentación permanecerá en el agua como pequeñas moléculas oxigenadas; es común que el 70% (en peso) sea oxidado a CO_2 y agua, y el 30% se quede como ácido acético y otros. La alimentación a una subsecuente unidad tratadora (para oxidación química o biológica) tendrá requerimientos de 5 a 10 g/l de demanda biológica de oxígeno (DBO), y de 10 a 20 g/l de demanda química de oxígeno (DQO), lo cual se encuentra perfectamente dentro de los límites marcados por las Normas Oficiales Mexicanas.

Para un tratamiento biológico, el agua es normalmente separada de los sólidos remanentes, los cuales son enviados a un lugar de confinamiento, como pudiera ser un relleno sanitario. En el caso de la Oxidación con Aire Húmedo, se requiere de algún tratamiento adicional debido a la solubilidad de una gran cantidad de sales inorgánicas que no pudieron ser removidas.

Ventajas y desventajas.

El proceso descrito presenta varias ventajas con respecto a la incineración (13,26):

- El efluente gaseoso se encuentra libre de SO_2 , en caso de contener el residuo a tratarse compuestos orgánicos con azufre, dioxinas y material particulado, el único compuesto con nitrógeno reportado es el N_2O .

· El tratamiento de Oxidación con Aire Húmedo se utiliza para el tratamiento de aguas residuales con concentraciones relativamente bajas de orgánicos. Todavía no se emplea comercialmente en el tratamiento de residuos meramente orgánicos que requieran eventualmente de disolución.

· La presión a la que opera es alta (1450 psi, 100 bares), no obstante es común encontrar estas presiones en la industria, el equipo que la proporciona es relativamente caro.

· En el proceso, la materia orgánica no es oxidada por completo, y si bien los residuos orgánicos que resultan del tratamiento son prácticamente inofensivos y de concentraciones relativamente bajas, requerirían de un tratamiento posterior, como pudiera ser la biodegradación, para el cumplimiento de con las especificaciones requeridas por la legislación.

2. Oxidación Con Agua a Condiciones Supercríticas

Antecedentes.

En el proceso de Oxidación con Agua a Condiciones Supercríticas (OACS), los compuestos orgánicos, incluyendo los que contienen heteroátomos como cloro, flúor y fósforo, pueden ser oxidados eficazmente con oxígeno en un medio acuoso, en condiciones por encima del punto crítico del agua pura, ésto es a 374 °C (705 °F) y 3205 psi (221 bares). A temperaturas mayores de 500 °C (930 °F) se pueden obtener conversiones del orden del 99.99% en un tiempo de residencia corto en el reactor (menor a 1 min.). Los hidrocarburos pueden ser convertidos completamente a CO₂, H₂ y a agua. Si se tratan residuos que contienen átomos de cloro, fósforo y azufre, estos últimos son convertidos a compuestos inorgánicos con estados de oxidación elevados pudiendo éstos ser precipitados como sales al agregar alguna base, formando las respectivas sales (26,28).

Para soluciones conteniendo orgánicos en un porcentaje del 1 al 20%, este proceso puede resultar más económico que la incineración como se mencionó anteriormente y más eficiente que la OAH (oxidación con aire húmedo). Cuidando los tiempos de residencia en el reactor, la temperatura y la presión, la materia orgánica es completamente oxidada a los compuestos de los que se hizo mención, sin la formación de NO_x u otros subproductos de la combustión defectuosa. Se tienen reportes de la destrucción de bifenilos policlorados (BPC's) y del DDT con eficiencias del 99.99% sin la formación

de dioxinas. Se han destruido satisfactoriamente varios compuestos de los cuales se hace referencia posteriormente (29).

Agua a Condiciones Supercríticas.

El agua a condiciones supercríticas (450°C, 250 bares) es una gran alternativa para las reacciones de oxidación. A estas condiciones, el agua tiene una densidad de 0.1 g/cm³, lo que hace que las propiedades de la misma sean diferentes a las del agua que conocemos comúnmente, particularmente en lo que se refiere a las propiedades de solvatación. La constante dieléctrica del agua es de 80 a condiciones normales, cayendo a 2 en condiciones supercríticas, la constante de disociación iónica cae de 10⁻¹⁴, a condiciones normales, hasta 10⁻²³. Se tiene entonces, que el agua supercrítica presenta características más parecidas a las pertenecientes al vapor. Sus propiedades de solvatación son semejantes a las de un fluido orgánico de baja polaridad; los hidrocarburos son altamente solubles, mientras que sucede lo contrario con las sales inorgánicas (30).

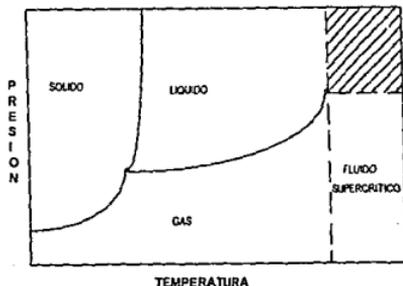


Diagrama de fases del agua

La elevada solvatación de los orgánicos en este medio, presenta como ventaja la existencia de un medio ideal para la oxidación de los mismos, ya que los compuestos orgánicos y el oxígeno se encuentran disueltos en agua a condiciones supercríticas, éstos están en contacto íntimo en una sola fase heterogénea a una elevada temperatura por lo que las reacciones ocurren a una velocidad mucho mayor y completándose la oxidación de una manera más eficiente que en el proceso de Oxidación con Aire Húmedo, elevándose la conversión (26).

Se han obtenido datos sobre el comportamiento de varias mezclas de compuestos orgánicos sencillos en agua cerca de las condiciones críticas, se han reportado resultados sobre benceno, alcanos de C_2-C_7 , naftaleno, 1,3,5-trimetilbenceno y gases como oxígeno, nitrógeno, bióxido de carbono y metano. Todos estos compuestos son miscibles en agua arriba de $400\text{ }^\circ\text{C}$ ($750\text{ }^\circ\text{F}$) y 250 bares, sin embargo, las sales inorgánicas, inclusive el NaCl, prácticamente no se disuelven en agua a estas condiciones (29).

Descripción del proceso.

En la figura se muestra un diagrama de flujo del proceso de Oxidación con Agua Supercrítica, éste tiene cierto parecido con el del proceso de Oxidación con Aire Húmedo, sólo que el primero opera a temperaturas y presiones mucho más elevadas, resultando de esto la conversión a diferentes productos (31,32).

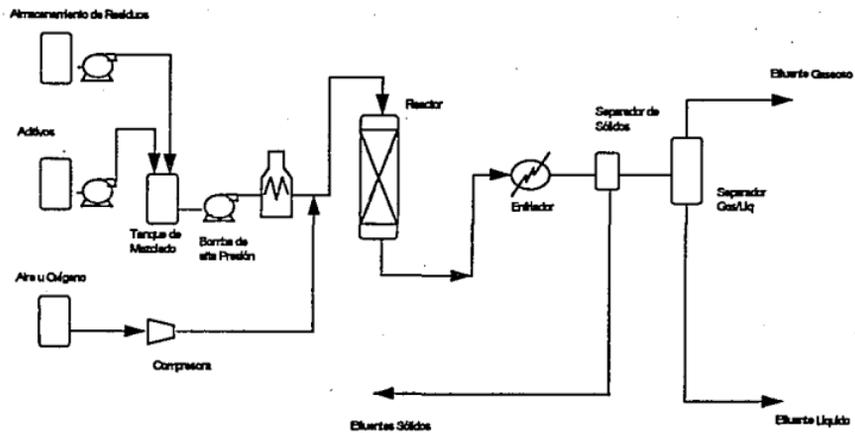


Diagrama de Flujo del Proceso de Oxidación con Aire a Condiciones Supercríticas

Los pasos que sigue el proceso son de manera general los siguientes:

- En primer lugar el de la preparación de la carga, donde el material a ser tratado es comprimido de la presión atmosférica a la presión de alimentación, el aire u oxígeno es llevado al reactor mediante una compresora. La alimentación al reactor puede incluir una solución caústica si los orgánicos contenidos en el líquido a tratar contienen cloro, flúor, fósforo o azufre.
- La mezcla de residuos es entonces calentada con el efluente del reactor con el objeto de favorecer la rápida oxidación, optimizando de igual manera el requerimiento de calor de la planta. No se descartan otras fuentes de energía para esta operación.
- En el reactor ocurre el mezclado de la corriente a ser tratada así como del oxidante, iniciándose la reacción que es exotérmica, llegándose a una temperatura de entre 550 a 650 °C. A la salida de éste equipo se incluye un intercambiador, como se indicó cumple con las funciones de recuperación de calor para el precalentamiento de la carga al reactor y el enfriamiento del efluente (40 °C a 60 °C) antes de ser liberado.
- El efluente de la parte inferior del reactor es el que acarrea las sales inorgánicas formadas en la reacción de oxidación, su precipitación es rápida, y por diferencia de densidades son separadas de la fase reaccionante.

Por el domo del reactor, se obtienen en fase gas los demás productos de la reacción, que son enviados a un separador líquido-vapor, del cual por los fondos se obtiene el efluente líquido que servirá para precalentar la carga al reactor, enfriándose a su vez para ser liberado a la temperatura a la que se hizo mención en un párrafo anterior.

Así pues se han reportado también datos sobre la cinética de oxidación, los que se muestran más adelante. En general, las moléculas orgánicas de cadenas largas se rompen fácilmente formando unas más pequeñas. La oxidación de estas moléculas es un poco más tardada al fraccionarse completamente. Se tienen resultados muy satisfactorios de destrucción de varios compuestos a nivel laboratorio y planta piloto.

La Oxidación con Agua a Condiciones Supercríticas puede operar con soluciones con una concentración presente de orgánicos de 10 a 20 por ciento (en peso), lo cual es mucho más elevado que en la técnica descrita anteriormente (28,34).

Aplicaciones.

El proceso puede ser aplicado a un amplio espectro de residuos que contengan compuestos oxidables. Al inicio se creía que solamente se podían tratar residuos que se encontraran en soluciones de 1 a 20% en peso de orgánicos, actualmente se tratan exitosamente residuos en concentraciones hasta del 100%. Así mismo se pueden tratar suelos contaminados, estos experimentos se han realizado a nivel laboratorio, mostrando que los

orgánicos pueden ser extraídos de los suelos y ser simultáneamente oxidados por un sistema de OACS, siendo los efluentes agua, CO_2 y N_2 .(28,32,33)

Consideraciones.

Existen dos problemas en la operación de este proceso: la corrosión y la precipitación de sales provenientes del medio reaccionante. Los compuestos orgánicos pueden ser oxidados en un reactor de OACS sin formación de sólidos. Los productos formados de cualquier forma, serían ácidos y muy corrosivos en caso de tratar compuestos con cloro o flúor.

La reacción se puede llevar a cabo en los equipos que se muestran en el diagrama de flujo de la figura. Los gases ácidos que saldrían de este equipo se disolverían en el agua después de que ésta sufra un enfriamiento y una caída de presión; así pues, los gases que se descargarían a la atmósfera consistirían principalmente en oxígeno no utilizado, nitrógeno y CO_2 . El problema surge cuando se tratan compuestos con moléculas que pueden formar ácidos fuertes como por ejemplo ácido clorhídrico o fluorhídrico ya que éstas se tienen que neutralizar con sosa para controlar la corrosión, o bien cuando se tratan los residuos que hayan sufrido una hidrólisis; las sales formadas son insolubles en agua en condiciones críticas, lo que obliga al diseño de reactores que eviten el taponeo causado por los sólidos.

La sosa empleada para neutralizar la formación de ácidos fuertes en la oxidación es dos veces igual a la requerida para la hidrólisis. Es posible emplear más sosa para aumentar el pH de la solución, pero se corre el riesgo

de que reaccione con CO_2 precipitando así carbonato de sodio, Na_2CO_3 y consecuentemente, aumentando la cantidad de sólidos en la última descarga. Ambos fenómenos obligan al operador a encontrar las condiciones óptimas para controlar la corrosión y el taponeo asociado con sólidos.

La formación de sólidos no disueltos afecta tanto al diseño del reactor como al diagrama de flujo del proceso. El reactor por ejemplo, podría incluir dos niveles de temperatura; un nivel más bajo resultaría en una condición subcrítica con el agua capaz de disolver sales. Actualmente el sistema de descarga del reactor es diseñado de tal forma que puedan separar o redissolver los sólidos formados en caso de tratarse residuos que contengan altas cantidades de compuestos propicios a formarlos.

En cuanto al material de construcción de los principales equipos de proceso, se recomienda el uso de aleaciones de níquel, como el Inconel o bien el Hasteloy C276, en caso de que se presenten sustancias altamente corrosivas, también se realizan investigaciones sobre el empleo de materiales cerámicos. Se espera que los problemas causados por la corrosión sean principalmente en los equipos donde las condiciones sean subcríticas; la constante dieléctrica siendo mayor, al igual que la corrosión electrolytica.

Los costos de operación pueden variar, pero son competitivos en Estados Unidos con tratamientos como la incineración o el confinamiento. Los costos investigados para éste tratamiento fueron por cada galon tratado en

E.U., de 0.08 a 0.25 US \$, lo que equivale a un precio aproximado de N\$ 0.08 a N\$ 0.23 por litro (28).

Subproductos y corrientes de salida.

Los efluentes gaseosos comunes de una OACS de compuestos orgánicos consisten en los productos de la oxidación, que son CO_2 , N_2 , al de N_2O y O_2 , residuales del aire empleado. Así mismo, dependiendo de la alimentación, también contendrán algo de gases ácidos, si estos no son previamente neutralizados, como HCl , HF , SO_2 o P_2O_5 .

La corriente líquida contendría los ácidos o sus respectivas sales. Un exceso de sosa en la neutralización reacciona con el CO_2 para formar Na_2CO_3 , lo que provocaría un aumento en los sólidos a manejar a la salida, disminuyendo así el efluente gaseoso.

Desarrollo actual.

Este proceso es considerado, al igual que el de Oxidación con Aire Húmedo, como una alternativa de la incineración, ya que es aplicable a todo compuesto orgánico oxidable. Se encuentra en desarrollo desde hace aproximadamente 10 años. La planta piloto más grande tiene una capacidad de 6000 litros por día, tratándose, tanto a nivel laboratorio como planta piloto diversos residuos peligrosos como los que se muestran más adelante en las Tablas 2 y 3 (26,28,34).

Al finalizar el año de 1993, se terminó la construcción de un reactor de OACS, por la Texaco Chemical Co. en Austin, estado de Texas en E.U., con el objetivo de tratar desechos orgánicos, los cuales consistirían principalmente en residuos sólidos municipales, suelos contaminados, residuos provenientes de la industria química en general, así como también armas químicas. Este reactor puede tratar, operando 24 horas al día, 5 galones/minuto de residuos orgánicos, resultando de ello los productos de los que ya se ha hecho mención.

El licenciador de la tecnología es la Eco Waste Technology, y ha llevado a cabo la construcción de una planta tratadora de 7200 galones/día a una empresa química Norteamericana, para el procesamiento de residuos constituidos por aminas con alcoholes de cadena larga en una concentración del 15% (34).

Existe otra compañía, General Atomics, que se encuentra diseñando y fabricando dos plantas piloto con una capacidad mayor a 1000 galones/día (28).

Ventajas y desventajas.

El efluente gaseoso se encuentra libre de componentes problemáticos producidos en la incineración al tratar los mismos compuestos; óxidos de nitrógeno, dioxinas, y material particulado, las sustancias

producidas no son tóxicas y son de fácil manejo, lo cual es la principal ventaja.

- El sistema puede llegar a operarse como un sistema cerrado, no descargándose ningún producto hasta que se hayan realizado los análisis correspondientes a los efluentes y se asegure que éstos cumplan con los requerimientos. El empleo de oxígeno en lugar de aire reduce la descarga de gases, aunado a la eliminación del CO_2 como carbonato puede reducir, teóricamente, prácticamente a cero la descarga de gases contaminantes a la atmósfera.

- Se pueden llegar a tratar efectivamente, y con un ahorro sustancial de energía, efluentes líquidos contaminados con un contenido superior a 20 por ciento en peso de material orgánico de manera eficiente. El proceso de OACS se puede adaptar, resolviendo el problema de depósito de sales, para manejar productos provenientes de un tratamiento anterior.

- La ventaja mayor de la OACS sobre el proceso de OAH es la elevada velocidad de reacción. Los tiempos de residencia en el reactor son mucho menores y la reacción de oxidación se realiza por completo.

- Las temperaturas que se manejan, de 500 a 600 °C, son mucho menores que las empleadas en la incineración (2000 a 3000 °C), requiriéndose para ello una menor cantidad de combustible.

Las mayores desventajas de la OACS son las siguientes:

- Las presiones son muy elevadas, requiriéndose para ello un equipo caro.
- Las sales que precipitan pueden causar problemas de taponeo en las líneas que manejan las corrientes que las contienen, sobre todo en los recipientes a alta presión y en el sistema de reducción de presión.
- La corrosión puede llegar a ser un problema en caso de alimentarse compuestos para ser oxidados como los organoclorados u organofluorados y no preverse la neutralización de los ácidos formados, derivando ésto en el empleo de materiales caros en la fabricación del equipo.

Productos Orgánicos Tratados Exitosamente en un proceso de Oxidación con Agua a Condiciones Supercríticas y sus Eficiencias

Compuesto Orgánico	Escala Laboratorio	Escala Planta Piloto	Eficiencia de destrucción (%)
Acido Acético	x		
Acido Acetilsalicílico	x		
Acidos carboxílicos	x		
Acido trifluoroacético	x		
Acetato de etilo		x	
Amoniaco		x	>99.71
Arlcloruros (BPCs)	x	x	>99.995
Benceno	x		
Bifenil	x		99.97
Butanol	x		
Carboximetilcelulosa	x		
Celulosa	x		
Clorobenceno		x	
Cloroformo		x	>98.83 ^c
2-Clorofenol		x	>99.997 ^c
o-Clorotolueno	x	x	>99.998 ^c
Cianuro		x	
Ciclohexano	x	x	99.97
DDT	x		99.997
Decaclorobifenil	x		
Dextrosa	x		99.6
Dibenzofuranos	x		
Dibenzo p-dioxinas cloradas	x		>99.9999
3,5-Dibromo-N-ciclohexil-N-metiltolueno-2, 2-diamina	x		
Diclorobenceno	x		
4,4'-diclorobifenil	x		99.993
1,2-dicloroetileno	x		99.99
Diclorofenol	x		
Dimetilformamida		x	
4,6-Dinitro-o-cresol	x		
2,4-Dinitrotolueno	x		99.9998
Etanol	x		
Etilenglicol	x		>99.9998
Etilendiamida	x		
Fenol	x		

Compuesto Orgánico	Escala Laboratorio	Escala Planta Piloto	Eficiencia de destrucción (%)
Fluoreceína	x	x	>99.9992
Hexaclorobenceno	x		
Hexacloro-ciclohexano	x	x	>99.9993 ^c
Hexacloro-ciclopentadieno	x		99.99
Isooctano	x		
Isopropanol	x		
Mercaptanos	x		
Metanol	x		
Metiletilcetona	x		
Nitrobenzeno		x	>99.998
2-Nitrofenol	x		
4-Nitrofenol	x		
Nitrotolueno	x		
Octacloroestireno	x		
Pentaclorobenceno	x		
Pentacloro-benzonitrilo	x		
Pentacloropiridina	x		
Propionato de sodio	x		
Sucrosa	x		
Tetraclorobenceno	x		
Tetracloroetileno	x	x	99.99
Tetracloruro de carbono		x	>96.53
Tetrapropileno	x		
Tolueno	x		
Tributil fosfato	x		
Triclorobencenos	x		99.99
1,1,1-Tricloroetano	x	x	>99.9999 ^c
1,1,2-Tricloroetano		x	>99.981 ^c
Tricloroetileno	x		
Triclorofenol	x		
Urea			
<i>o</i> -Xileno			

3. Pirólisis con Metales Fundidos

Descripción de la tecnología.

En los procesos de metales fundidos, metales como cobre, hierro o cobalto, son empleados a temperaturas del orden de 1650 °C (3000 °F) para descomponer térmicamente los compuestos orgánicos y disolver a los inorgánicos para así formar una escoria. El recipiente donde se realiza la disolución es un tanque de acero desarrollado por la compañías Norteamericanas Molten Metal Technology (MMT) y Elkem Technology. La corriente de metales a ser empleada como baño, es calentada pasándola por electrodos en el mismo baño. El material a ser destruido (gas, líquido o sólido) es bombeado hacia el fondo del recipiente que contiene al metal fundido. Las sustancias que forman parte del residuo se disocia en pequeñas moléculas o átomos repartiéndose dentro de la fase líquida. Los gases formados son enviados hacia un control de emisiones en donde la oxidación es completada y los sólidos son removidos. Una mezcla de compuestos inorgánicos fundidos insolubles sube hacia la parte más elevada del medio y es eliminada. Los productos gaseosos, en cuanto a composición, son prácticamente los mismos que los emitidos por el proceso de incineración (13,29).

Desarrollo actual y aplicaciones.

El Elkem Multipurpose Furnace y el proceso de extracción catalítica de la MMT son tecnologías ya desarrolladas, sobre todo en la recuperación del

zinc y del plomo de los polvos provenientes de un horno de arco eléctrico, en la producción de acero. Así mismo el empleo para la destrucción masiva de residuos tóxicos no ha sido del todo estudiada, habiéndose aplicado experimentalmente en la descomposición de varias sustancias orgánicas sencillas, como alcanos (metano a pentano), aromáticos (desde benceno hasta antraceno), alcoholes (metil y etil), olefinas (etileno a penteno), y a algunas mezclas de interés como los BPC's y otros. No se ha publicado ningún resultado analítico sobre estos experimentos. El proceso MMT acepta alimentaciones en cualquier estado o forma lo que amplía enormemente el espectro de residuos a tratar (29).

Consideraciones.

No se conocen los productos de la destrucción de residuos específicos, como podrían ser los de cadenas largas o los que contienen F, Cl o P, no se pudo contar con especificaciones sobre la operabilidad del proceso, así como las alimentaciones líquidas, principalmente las soluciones acuosas, incrementan la posibilidad de explosiones debidas a vapores sobrecalentados.

Subproductos y corrientes de salida.

Los productos de la pirólisis de residuos tóxicos deben ser tratados en un quemador, donde se oxidarían por completo. Los productos gaseosos contendrían los compuestos ácidos de costumbre, en caso de que los materiales tratados contengan Cl o F, se tendrían los ácidos clorhídrico y fluorhídrico respectivamente, los cuales serían tratados para ser convertidos

en sus respectivas sales. La formación de óxidos de nitrógeno en el efluente gaseoso es probable, debido a las altas temperaturas a las que éste sale del proceso en combinación con el aire atmosférico. La temperatura en las emisiones gaseosas sería una variable importante a controlar.

Se obtendría una mezcla de productos inorgánicos que contendría cierta cantidad de sales solubles, lo cual requiere de una disposición final.

Ventajas y desventajas.

El proceso es aplicable a una amplia gama de residuos que pueden encontrarse en distintos estados físicos, pudiendo ser de distinta naturaleza, es aplicable a desechos tanto orgánicos como inorgánicos, incluyéndose los que tuvieran metales.

El horno no elimina el requerimiento de alguna unidad de post-tratamiento, como un proceso de combustión; los efluentes gaseosos tendrían que ser oxidados en un proceso posterior, ya que éstos estarían seguramente contaminados por ólín que proviene de la pirólisis del metal, así mismo por material particulado. Se requiere de un lavador de gases antes de que éstos sean liberados a la atmósfera.

Desarrollo y expectativas.

Tecnología similar a la de producción de acero, la cual se encuentra bien desarrollada. No ha sido aplicada a residuos peligrosos incluyéndose compuestos químicos altamente tóxicos más que a nivel experimental, resultados que no pudieron ser consultados.

FALTA PAGINA

No. 70

4. Proceso de Arco de Plasma

Descripción de la tecnología.

Las antorchas de arco de plasma generan plasmas ionizados a temperaturas que van de los 3000 a 12000 °K, existiendo actualmente distintos diseños de este tipo de equipos. A estas temperaturas, los materiales a ser tratados pueden ser pirolizados completamente. Los orgánicos en presencia de pequeñas cantidades de oxígeno son oxidados para formar un gas consistente en hidrógeno, óxido de carbono y bióxido de carbono, y pequeñas moléculas de hidrocarburo como metano, etileno, y acetileno. La fuente de oxígeno puede ser vapor o aire empleado para el plasma. Algunas antorchas emplean plasmas no oxidables como nitrógeno o argón. Los compuestos orgánicos con heteroátomos forman los ya conocidos HF, HCl, óxidos de fósforo, H₂S o SO₂, dependiendo de la temperatura y de la disponibilidad del oxígeno. Las sales son fundidas o vaporizadas, las cuales tienen que ser recuperadas en su forma sólida para su disposición final. Los gases orgánicos pueden ser utilizados como un combustible de baja capacidad calorífica, siendo los gases que contienen heteroátomos absorbidos por soluciones alcalinas para formar las sales correspondientes. Si se encuentran algunos elementos como el fósforo presentes en el vapor, éste puede ser separado fácilmente para así obtener polvos (partículas menores a 1 mm), o bien, bajo condiciones oxidantes, óxidos de fósforo (13,38).

En las figuras se proponen diseños de hornos con arco de plasma. La mayoría de ellos emplean otros gases distintos al aire para el plasma, por ejemplo, N_2 o vapor. Una fuente de oxígeno es necesaria para prevenir la formación de partículas de carbón; se emplea frecuentemente vapor como la fuente de oxígeno, aunque se necesite mayor energía destinada a la disociación del agua.

Desarrollo de la tecnología y aplicaciones.

Los hornos de arco de plasma han sido desarrollados principalmente para la recuperación de metal de desechos en las fundidoras. Ambos, arcos no transferidos (dos electrodos independientes) y arcos transferidos (metales fundidos formando una parte del electrodo), han sido empleados. Hornos de alta capacidad de fundición (aproximadamente 45 ton/hora) han sido reportados, con consumo de energía de 9 MW. Más recientemente, la tecnología ha sido aplicada a residuos sólidos mezclados y desechos líquidos, como BPC's. La eficiencia de la destrucción reportada en la destrucción de BPC's y CCl_4 es del 99.9999 por ciento (38).

Los procesos de arco de plasma también pueden ser aplicados para la destrucción de compuestos procedentes de otros tratamientos, como la hidrólisis. Los hornos empleados en este tipo de proceso, pueden a su vez manejar residuos que se encuentren en estado sólido.

El gas producido consistiría principalmente de H_2 y CO_2 , junto con trazas de CH_4 , acetileno y otros compuestos (por ejemplo HCl , H_2S o HF),

dependiendo de la composición de la alimentación. El producto gaseoso se encuentra a una temperatura menor que el plasma, debido a que la reacción que ocurre es endotérmica, así mismo requerirá de ser oxidado en un segundo quemador para ser los compuestos totalmente oxidados. Los productos de esta combustión requerirán tratamiento posterior, en caso de que contengan sustancias como HCl.

Subproductos y corrientes de salida.

Las corrientes de salida del proceso de arco de plasma en la destrucción de residuos tóxicos orgánicos son básicamente los mismos que en la incineración. Los dos pasos realizados en la operación del arco de plasma, así como la integración a ellos de un quemador o de un proceso de oxidación catalítica es una garantía de la completa destrucción del residuo. Los efluentes formados en la destrucción mediante el proceso del arco de plasma consisten principalmente de :

- gases: dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno y vapor de agua;
- líquidos: soluciones alcalinas conteniendo sales (ej. NaF); y
- sólidos: en caso de haberse manejado residuos con metales, se obtienen bajo forma de partículas (menores a 1 mm), y óxidos de las sustancias alimentadas.

Ventajas y desventajas.

Una ventaja del horno de arco de plasma es que éste actúa como un sistema de dos etapas: en la primera de ellas, un reactor de destoxificación

(el arco de plasma) y un segundo reactor de destrucción (un quemador o un oxidante catalítico). Los hornos de arco tienen un tiempo muy corto de puesta en operación y de apagado (ej., el tiempo de precalentamiento es de 5 minutos para llegar a una operación estable).

Los hornos de este tipo son muy complejos y su operación requiere de un estricto control, así como de un mantenimiento eficaz, por ejemplo los electrodos tienen que ser cambiados regularmente en periodos de tiempo cortos.

Requerimientos de desarrollo.

Las tecnologías de este tipo se encuentran en desarrollo desde los años 40, pero solamente un proceso químico se ha comercializado empleándola: el proceso DuPont para la producción de acetileno utilizando metano como materia prima, así pues es empleado en analítica para la determinación de sustancias orgánicas presentes en alguna muestra. En los procesos metalúrgicos es empleado, actualmente sobre todo en la industria acerera. No se ha desarrollado este proyecto concretamente para la destrucción de residuos, requiriéndose actualmente de un diseño sustancial del proceso involucrado en el tratamiento de ellos, así como desarrollo de la tecnología.

5. Destoxicador Synthetica

Descripción de la Tecnología.

El proceso que se describe a continuación es distinto a los mencionados anteriormente, con base en que fué desarrollado para el tratamiento exclusivamente de materiales orgánicos tóxicos, y no como los demás, que tratan de adaptar una tecnología existente al tratamiento y a la destrucción de residuos peligrosos, básicamente las sustancias orgánicas susceptibles de este calificativo.

La destrucción de los residuos se realiza mediante una pirólisis a alta temperatura, seguido de una gasificación a baja presión. La serie de pasos que componen a este proceso en el cual se tratan materiales orgánicos es como sigue:

· Evaporación y tratamiento del material alimentado:

La alimentación es evaporada y mezclada con vapor de alta temperatura, realizándose una pirólisis y algunas reacciones con el vapor. Esto se puede realizar en un tanque enchaquetado, debiéndose alcanzar una temperatura aproximada de 700 °C (1290 °F). Actualmente se estudian varias posibilidades de diseño de evaporadores.

· Destrucción en el reactor:

La corriente de salida del equipo anterior, consistente en los vapores de orgánicos, de productos de la reformación con vapor de agua más vapor de agua, pasan a un reactor de destoxificación. En ese reactor, el material de entrada es calentado eléctricamente, por medio de resistencias a una temperatura más elevada, la cual se encuentra en un intervalo de 1300 °C (2370 °F). Las velocidades de reacción a dicha temperatura son elevadas y el producto ya se encuentra cerca del equilibrio termodinámico. Un pequeño exceso de vapor de agua lleva a un aumento en la producción de CO y H₂, con trazas de orgánicos de cadenas más largas (39).

· Limpieza del efluente gaseoso:

El gas que sale del reactor de destoxificación requiere de un tratamiento posterior, el cual consiste de una adsorción y una neutralización, con carbón activado y una zeolita patentada con el nombre de "Selexsorb", de los gases ácidos. Antes de pasar a las camas de carbón activado para ser limpiados, los gases necesitan ser enfriados de la temperatura a la que salen del reactor, que es aproximadamente de 1250 °C (2280 °F), hasta 175 °C (350 °F), lográndose esto gracias a una serie de intercambiadores de calor, uno de cerámica y una serie de intercambiadores de calor de tubos, esto seguido de la adición de vapor a 100 °C. Se puede lograr también con una integración de las corrientes calientes con las frías, para el eventual ahorro de energía (39,49).

Desarrollo actual de la tecnología.

Se han realizado pruebas en un destoxificador de tamaño real en California, EU. La alimentación consistía básicamente de una mezcla de compuestos, materiales relativamente sencillos, como por ejemplo 66 por ciento de acetona, 32 por ciento de xilenos, 1 por ciento de tricloroetano, y 1 por ciento de diclorobenceno, como se pudo ver en la literatura. Se obtuvieron en esas pruebas altos niveles de destrucción a una temperatura en el reactor de 1150 °C (2100 °F), la cual resultó ser menor a la máxima permisible en ese equipo, (aprox. 1500 °C ó 2730 °F).

Dos unidades comerciales han sido instaladas y están siendo actualmente probadas. Las velocidades de reacción y rendimientos son altos a la elevada temperatura de operación. Se asume que la composición del gas que sale del reactor tiende al equilibrio. Los efectos de un cambio en las composiciones de la alimentación, así como la relación orgánicos/vapor de agua han sido demostrados con cálculos de composiciones de equilibrio. Estos cálculos demuestran que las altas temperaturas empleadas así como un exceso en la alimentación de vapor, reducen las eventuales trazas de anillos bencénicos, en caso de tratarse reactivos que los contengan, que se pudiesen presentar después de la destrucción en el reactor de destoxificación.

Actualmente, como se mencionó en un párrafo anterior, se realizan estudios sobre los eventuales sustitutos de un evaporador "convencional". Se está actualmente desarrollando una nueva tecnología en la que el evaporador

consistiría en una especie de tanque donde por su interior circule una cama de esferas de tamaño uniforme, de aproximadamente 3/8 de pulgada de diámetro, las cuales serían fluidizadas junto con el agente a destoxificar.

De esta tecnología se sabe que ya se encuentra en operación un prototipo aunque no se pudo obtener información, debido en gran parte a que aún no se encuentra patentada.

Consideraciones.

La corrosión en este proceso ha sido controlada mediante el empleo de materiales de construcción acordes con las sustancias a manejarse. La mayoría de los elementos de la alimentación, como las tuberías, son de acero inoxidable, programándose que sean del tipo 316-L; materiales cerámicos son empleados en las zonas de mayor temperatura. Las temperaturas en las diversas áreas del sistema por lo general son mayores a la de la condensación del agua y de gases ácidos (180 °C ó 360 °F), lo cual evita la corrosión electrofítica.

Subproductos y efluentes.

El gas que se obtiene ha sido tratado a través de un sistema efectivo de limpieza, camas adsorbentes y de ser necesario, oxidantes catalíticos. La materia orgánica debió, antes de ser expulsada, ser eliminada en un 99.99% o más. Los sólidos adsorbentes gastados (carbón activado y "Selexorb") deben ser tratados adecuadamente.

Ventajas y desventajas.

Las ventajas de la reformación con vapor radica en la distribución del producto obtenido. La reacción con vapor lleva a diferentes productos que con el oxígeno. Cálculos de equilibrio indican que algunos subproductos que se generan en otros procesos, como los óxidos de nitrógeno y de azufre (en caso de manejar residuos que contengan azufre), además de material particulado no se forman a las elevadas temperaturas de reformación. Las sustancias de las cuales podrían permanecer trazas, o inclusive ser formadas serían las estables a altas temperaturas, como el benceno, tolueno, estireno, naftaleno o diclorobenceno. Sin embargo, las cantidades producidas podrían ser controladas al aumentar la cantidad de vapor alimentado o subir la temperatura. En caso de ser sumamente necesario, un sistema de lavado de gases es implementado.

El proceso trabaja esencialmente a presión atmosférica. Las reacciones de reformación con vapor son endotérmicas, con el consecuente requerimiento del aumento en la temperatura del reactor eléctrico. El sistema se encuentra completamente integrado y su mayor problema estructural es la posible fuga de aire, ya que ésta podría ocasionar incendios.

El proceso requiere de una elevada cantidad de energía. El consumo de electricidad estimado para la destrucción de 1 tonelada de residuos orgánicos es aproximadamente igual a 335 kW (operando 24 h). Debido a que el material tratado requiere de una oxidación para obtener así productos

estables, se libera energía al ser este proceso exotérmico, la cual puede ser aprovechada en redes de intercambio de calor.

Requerimientos de desarrollo.

El proceso Synthetica consiste en una serie de operaciones unitarias, de las cuales algunas aún se encuentran en desarrollo, al ser completamente novedosas:

- El evaporador de lecho fluidizado está siendo estudiado, un prototipo se encuentra en operación.

- El reactor de destoxificación opera a temperaturas muy elevadas (1200 °C). En caso de tratarse materiales con flúor o cloro, es probable la formación de HCl y HF, los cuales pueden causar problemas en la operación del reactor.

- El problema en el sistema de intercambio de calor no se encuentra resuelto del todo, los intercambiadores requieren de áreas excesivamente grandes y cantidades elevadas de agua de enfriamiento, se requiere realizar un estudio en la integración térmica del mismo para así eventualmente aprovechar las corrientes calientes para precalentar la alimentación al evaporador.

- El proceso no es recomendable para sustancias que contengan S, F o P, ya que pueden llegar a formarse fosfitos, óxidos de azufre o ácido fluorhídrico los cuales no son estables. Estos compuestos tendrían que ser oxidados posteriormente.

6. Oxidación con Sales Fundidas

Descripción de la tecnología.

El carbonato de sodio fundido, Na_2CO_3 , a una temperatura de 900 a 1000 °C (1650 a 1830 °F) es empleado, junto con aire, como un medio en el cual se oxidan mezclas de combustibles sólidos, líquidos orgánicos, y/o soluciones acuosas.

Productos ácidos, como los ya mencionados HF, HCl, SO_2 y P_2O_5 , reaccionarían formando sales que se disolverían en el baño de sales fundidas. Las sales de sodio, de cloro, fósforo, arsénico, azufre, y otros elementos sujetos a ser incluidos en el proceso, como óxidos de diversos metales como hierro o cobre se incluirían en el baño de sales fundidas. El efluente gaseoso requeriría de ser filtrado para remover el material particulado que se pudiese formar en el proceso, requiriéndose en caso extremo de ser necesario, de un quemador. Se tiene como opción la recirculación de la sal gastada (41).

Estado actual de desarrollo.

En Estados Unidos, mediante la Comisión de Energía Atómica, se inició un trabajo de investigación y desarrollo de la tecnología de sales fundidas desde los inicios de la década de los 50's, dándose un seguimiento actualmente por parte del U.S. Department of Energy (DOE), el cual se encuentra trabajando en el desarrollo específico de tratamiento de mezclas de residuos (41).

Los baños de sales fundidas se emplean comercialmente para el calentamiento y la pirólisis. Esta aprovecha la elevada capacidad calorífica del baño para dos propósitos:

a) llevar a cabo la oxidación a temperaturas relativamente bajas, mucho más bajas que en la incineración, lo cual disminuye la formación de productos no deseados como los óxidos de nitrógeno y las dioxinas, y

b) para evitar lo que sucede en la incineración, cambios amplios en la temperatura durante todo el proceso lo cual puede resultar en variaciones a la composición de salida, ya que el control del proceso se hace más difícil.

Este proceso también se emplea en la destrucción de productos de pretratamientos como el de hidrólisis.

Consideraciones.

Se recomienda que el baño de sales se componga de Na_2CO_3 , el cual tiene un punto de fusión de $851\text{ }^\circ\text{C}$ ($1564\text{ }^\circ\text{F}$). Esto debe reaccionar con la combinación de productos ácidos para formar así sales sódicas y emitir gases libres de componentes no deseados, ésto después de la filtración de partículas sólidas. Los riesgos al manejar las sales gastadas de carbonato son mínimos. Estos residuos son considerados aún para usos posteriores como celdas de combustibles a base de carbonatos fundidos.

Los reactivos y productos suben a través del baño como burbujas, por lo cual algunos reactantes pueden by-pasear el sistema, lo que requeriría de una recirculación en caso de requerir conversiones altas. Se recomienda emplear oxígeno en vez de aire para reducir el volumen de los efluentes gaseosos.

Un peligro en el proceso es la eventual formación de gases sobrecalentados en caso de alimentar sustancias en fase líquida, como desechos previamente tratados, es decir, productos de la hidrólisis. Hay que tomar en cuenta los peligros que representa la alimentación de sustancias con elevadas capacidades caloríficas.

Efluentes.

Los efluentes que se producen son, partículas extremadamente finas (menores a 1 mm de diam.) compuestas por sales, que se incluirían junto con la descarga gaseosa. Se requeriría de un sistema de filtrado para evitar la inclusión a la atmósfera de estos elementos junto con el gas libre de impurezas. No se emite ningún efluente líquido. Se debe agregar periódicamente carbonato de sodio para sustituir al que se encuentre agotado, manteniendo así la composición deseada en el baño. El requerimiento de sal empleada en la destrucción de los residuos es varias veces mayor que el peso del material a ser destruido.

Ventajas y desventajas.

El proceso de sales fundidas ofrece ciertas ventajas:

- La oxidación se lleva a temperaturas más reducidas que en la incineración, con lo cual se evita la formación de emisiones como los óxidos de nitrógeno (NOx).

- La mayoría de los gases ácidos formados serían retenidos en el lecho de la sal fundida, eliminando posiblemente la absorción húmeda de éstos.

- Esta tecnología puede ser empleada como tratamiento secundario, posterior a una destoxificación como la hidrólisis.

- Es una tecnología muy versátil, ya que acepta alimentaciones en fase líquida, sólida o gaseosa, debiéndose cuidar únicamente la alimentación de materiales explosivos.

Las desventajas que se pueden presentar son las siguientes:

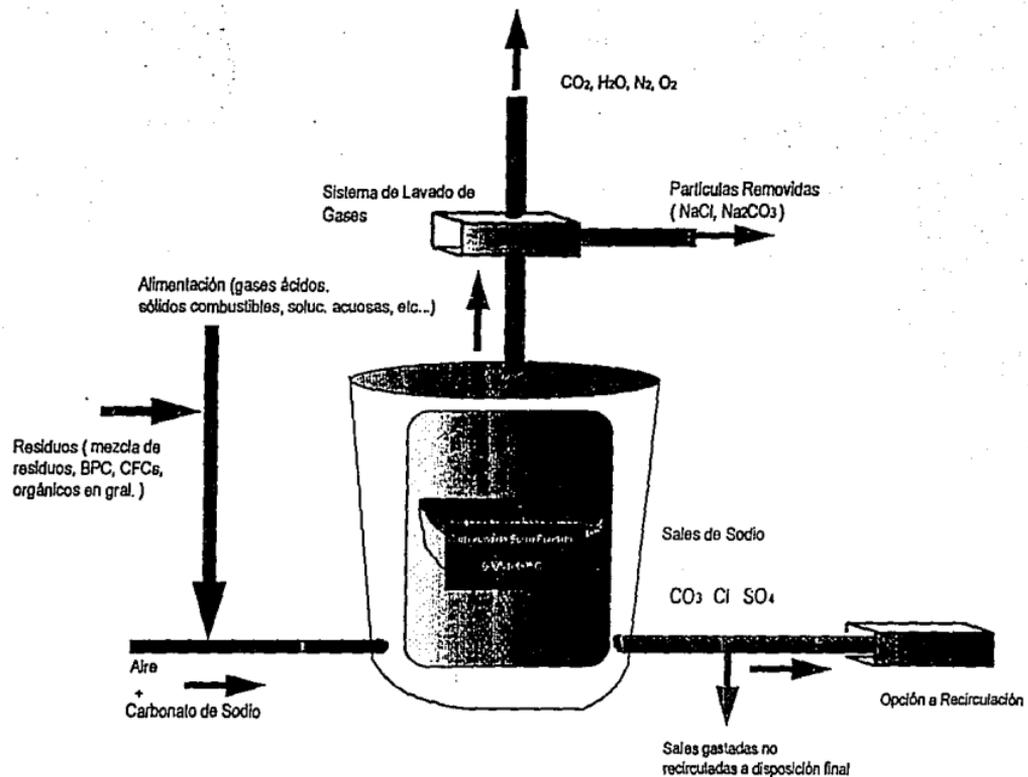
- Los medios de disposición final de las sales removidas del sistema son todavía inciertos, siendo éstas solubles se tiene que cuidar el lugar o el empleo que se da a este tipo de efluente, si bien éste es de toxicidad prácticamente nula.

· El problema de los vapores sobrecalentados se encuentra latente. Hay que encontrar alternativas a ésto para evitar posibles explosiones.

· El volumen de carbonatos empleados como materia prima es elevado, aunque para saber las cantidades exactas se requiere de mayor información, específicamente la relación residuo/carbonato, pero se asegura que el proceso es caro debido a los costos que ésto puede representar.

Requerimientos de desarrollo.

Esta tecnología ha sido utilizada en pequeña escala desde 1950. El carbonato fundido es una sustancia de la cual se tienen varias referencias, y existen ciertos datos en la destrucción a nivel de laboratorio. Se requiere todavía de una puesta en operación de una planta piloto con base en resultados obtenidos en el laboratorio después de una búsqueda exhaustiva.



Sistema de Oxidación con Sales Fundidas

7. Oxidación Catalítica

Descripción del proceso.

El principio de la oxidación catalítica emplea, como fundamento, la oxidación de corrientes gaseosas como tratamiento secundario. Como su nombre lo indica, un catalizador es calentado, junto con la corriente de entrada, con gas natural o algún otro medio directo o indirecto hasta una temperatura que puede alcanzar 500 °C (930 °F). Se aplica esta tecnología a corrientes gaseosas diluidas, como un tratamiento final, cumpliendo así con una oxidación total de los materiales tratados en un principio, y por lo tanto con una descarga a la atmósfera completamente libre de sustancias que puedan afectar a la salud. Se puede utilizar como sustituto de la combustión realizada en un quemador. La temperatura de operación depende de la actividad del catalizador que se seleccione (13,28).

Para una temperatura de 500 °C y un espacio velocidad de cerca de 7500 Vh/V, el catalizador puede destruir compuestos orgánicos volátiles que contengan halógenos, azufre o fósforo, esto cuando se encuentran contenidos en la corriente a ser tratada en un 0.1 por ciento. Los catalizadores que se emplean se componen de los metales que se emplean generalmente en los catalizadores de automóviles para reducir las emisiones de hidrocarburos que no se quemaron y de óxidos de nitrógeno encontrándose casi siempre soportados sobre gamma-alúmina (28).

Desarrollo actual.

Los datos encontrados en la literatura (Ver bibliografía), indican que es factible la realización de un proyecto comercial sobre este proceso. Actualmente ciertas compañías se encuentran enfocadas a la búsqueda de catalizadores que no se degraden fácilmente en presencia de elementos como el cloro, fósforo, y azufre, aunque no se han encontrado hasta la fecha datos que puedan corroborar estas afirmaciones. Se tiene el dato que la EPA (Environmental Protection Agency), realizó a mediados del año de 1993 una destrucción masiva de tricloroetileno utilizando este procedimiento, llegándose a resultados de los cuales no se tiene aún conocimiento.

Así mismo, se tiene que se han realizado estudios a nivel laboratorio sobre la destrucción de este último compuesto, el tricloroetileno, así como cloruro de metileno y anhídrido de azufre, entre otros, lográndose un satisfactorio 99.9 por ciento de destrucción y como productos ácido clorhídrico, dióxido y trióxido de azufre. Esta tecnología, como se mencionaba anteriormente, puede ser empleada en el tratamiento posterior de gases que requieran de un quemador, después de haber los materiales recibido un tratamiento, como en el caso de los procesos de los cuales se hacía mención en capítulos anteriores; la oxidación con aire húmedo y la oxidación con agua a condiciones supercríticas, o bien después de una oxidación biológica, que en caso de desprender efluentes gaseosos con orgánicos en su composición, requerirán de un tratamiento posterior.

Efluentes.

Los productos líquidos de la oxidación deben ser removidos mediante un proceso de absorción empleando absorbedores húmedos o bien filtros de carbón activado. Los efluentes de absorbedor contendrán algunos materiales alcalinos, así como sales de cloro, flúor, azufre y fósforo. El absorbedor gastado necesitará de una disposición final convencional.

En los efluentes sólidos se encontrarán cloruros, fluoruros, sulfatos y fosfatos de calcio, siempre y cuando se hayan tratado residuos que los contengan de manera similar hay que tratar al catalizador gastado que se emplee.

Ventajas y desventajas.

La oxidación catalítica es empleada comercialmente para la oxidación de trazas de hidrocarburos, debido a sus ventajas sobre la incineración convencional, ya que ésta disminuye el requerimiento de combustible u otro medio de calentamiento, evitándose también en el proceso el empleo de materiales de construcción de equipos de alta resistencia a la elevada temperatura, alcanzándose los mismos niveles de destrucción.

Las desventajas de la oxidación catalítica se encuentran asociadas con el rápido envenenamiento y por consiguiente deactivación de los metales que se encuentran en el catalizador, por lo cual su vida se encuentra reducida.

Esta tecnología se ha desarrollado para corrientes gaseosas diluidas, por las razones mencionadas, no se contempla su uso como tratamiento inicial.

Requerimientos de desarrollo.

La investigación sobre este proceso requiere de avances en el desarrollo del catalizador, encontrándose uno que no sea afectado por los halógenos, principalmente los que se tratarían, como el cloro. El siguiente paso es realizar las pruebas a nivel de una planta piloto, lo cual corroboraría los resultados obtenidos, dando la pauta hacia una evaluación sobre si se debería proseguir con el proyecto.

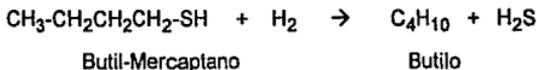
8. Procesos de Hidrogenación

Descripción del proceso.

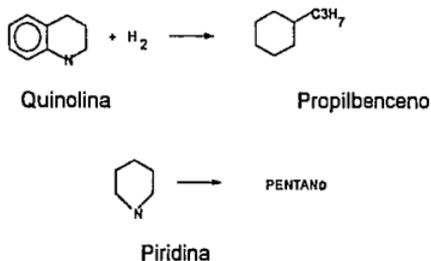
La hidrogenación catalítica es ampliamente utilizada en los procesos de refinación de derivados del petróleo para la obtención de productos empleados básicamente como gasolinas. Normalmente, ésta emplea temperaturas lo suficientemente elevadas para promover el "cracking", o rompimiento de las moléculas, rearreglo de las mismas, complementado con reacciones de hidrogenación, ésto es la sustitución directa, en el caso de los hidrocarburos que contienen azufre, de este último por moléculas de hidrógeno.

En una planta, se procesa gasolina con alto contenido de compuestos de azufre, ésto con hidrógeno producido en una planta reformadora, para obtener como productos gasolina desulfurada, gas amargo (gas conteniendo H_2S), hexano y pentano, llevándose a cabo, entre otras, las reacciones de:

a) Hidrogenación de compuestos de azufre, bajo forma de sulfuros, disulfuros, mercaptanos, polisulfuros, obteniendo parafinas y ácido sulfhídrico,



b) Hidrogenación de compuestos de nitrógeno, (pirrol, quinolina, piridina) produciendo parafinas y amoniaco,



c) Eliminación de compuestos oxigenados como fenol, presente con producción de hidrocarburos (benceno) y agua.

En el proceso, la carga es vaporizada en un calentador a fuego directo, posteriormente llevada al reactor de hidrodesulfuración, el cual opera a 352 °C y a una presión de 400 psi. Pasa a un tren de separación, el cual consta de un tanque a presión donde se separan los gases que irán a tratamiento los cuales contienen una elevada cantidad de ácido sulfhídrico y son conocidos como gases amargos, una torre desisobutanizadora, donde por los domos va la corriente de isobutano y ligeros a tratamiento de gases, y por los fondos, la corriente pasará a otra torre, que en este caso es la desisohexanizadora, donde se separan las fracciones más ligeras por los domos, hexanos a tratamiento, y por los domos, la gasolina. La nafta hidrotratada (gasolina estabilizada), libre de butanos, hexanos, y compuestos de azufre, pasará a la

reformadora de naftas, donde se seguirá tratando para mejorar su calidad (42).

Así es como los orgánicos que contienen altas concentraciones de azufre, son tratadas con hidrógeno para que este último se elimine bajo forma de ácido sulfhídrico. Este proceso de hidrogenación, que en la refinación y producción de derivados del petróleo de mejor calidad, reduciendo la cantidad de contaminantes, se encuentra actualmente en desarrollo para su aplicabilidad al tratamiento de residuos que contienen cloro; los bifeniles policlorados, o similares, para que el cloro sea removido en forma de ácido clorhídrico, compuesto completamente inofensivo al medio ambiente si se compara con el compuesto anterior. Probablemente, algunos otros heteroátomos como el fósforo o el flúor, podrían ser igualmente reactivos con el hidrógeno bajo condiciones apropiadas, lo cual todavía se encuentra bajo investigación.

Normalmente el proceso empleado por las refinerías trabaja a temperaturas del orden de 450 °C (840 °F) y presiones del rango de 116 a 1450 psi (8 a 100 bares) con un elevado porcentaje de exceso de hidrógeno, que es comúnmente del 80 por ciento en volumen. El hidrógeno reacciona con el heteroátomo, al mismo tiempo que satura al hidrocarburo, como se muestra en el ejemplo. Este proceso consiste principalmente en un reactor, en el cual se llevan a cabo las reacciones de sustitución, seguido de un tren de separación y recuperación del HCl y del hidrocarburo saturado. Se muestra en el diagrama del proceso, como se lleva a cabo éste.

Desarrollo actual.

Actualmente el licenciador de la tecnología descrita, Universal Oil Products, UOP, consta de planta y equipo piloto para el tratamiento de materiales residuales conteniendo cloro. No se han hecho todavía estudios en residuos que contienen fósforo o flúor. El requerimiento principal para el desarrollo óptimo del proceso, es el desarrollo de un catalizador que lleve a cabo la reacción de manera óptima y que no requiera de un constante cambio. Los catalizadores para las reacciones de desulfuración son ampliamente conocidos, los de decoloración están en desarrollo, y actualmente se encuentran en procesos de mejora, tratándose de adaptar éstos a alimentaciones en particular. Probablemente se requiera de un desarrollo de un catalizador para cada tipo de heteroátomo que se alimente.

Aplicaciones.

El proceso UOP ha sido empleado en varias corrientes de desecho: los BPC's son transformados a bifenilos y HCl; el cresol a tolueno y agua; el tricloetileno pasa a formar etano y HCl; el tetraetilo de plomo, tratado como H_2S , forma etano y PbS ; además de las corrientes de desecho de procesos de obtención de epicloridrina y cloruro de vinilo, cabe mencionar que se espera que éste sea un proceso de alta conversión y que la forma de alimentación de las corrientes pueda hacerse en forma líquida.

Consideraciones.

Se debe tener especial cuidado en el tratamiento al catalizador presente en el reactor de hidrogenación. Este es desgastado en gran escala

al formarse una capa de coque, hidrocarburos pesados craqueados sobre la superficie del catalizador, o bien por metales, disminuyendo la actividad de éste en un gran porcentaje.

Subproductos y efluentes.

La composición exacta de los subproductos es función de la naturaleza de los residuos alimentados. Se tienen sobre todo gases contenidos HCl, HF o bien HP_3 , diluidos en una mezcla gaseosa junto con hidrógeno. Estos últimos pueden provocar problemas a la actividad del catalizador. Tienen que ser separados de la corriente de hidrocarburos que los contengan, requiriendo los productos formados de un tratamiento posterior. El hidrógeno producido es reciclado. Los efluentes producidos en este caso producen corrientes no peligrosas si bien de cierta toxicidad.

Los líquidos que se obtienen de este proceso ya pueden ser quemados sin presentar riesgos al medio ambiente, aunque los productos de la combustión pueden lavarse con agua o algún caústico, produciéndose así una corriente de desecho líquida que no presenta gran riesgo. Si la sustitución de los átomos de las moléculas que nos interesan por hidrógeno se realiza en un porcentaje adecuado, no habrá mayor problema en que se emplee como combustible el producto reformado.

El catalizador gastado se encuentra como probable efluente sólido, el cual deberá ser tratado para su regeneración o disposición final.

Ventajas y desventajas.

En este proceso existen ventajas importantes que son argumentos de peso para realizar estudios más profundos sobre él:

- Es un sistema cerrado, donde si los productos no son de la calidad deseada, pueden ser recirculados sin provocar mayores problemas.

- Los productos de utilidad son recuperados, siendo así las corrientes de salida de efluentes minimizadas, así pues se pueden, dependiendo de su naturaleza, y siempre y cuando no se emitan contaminantes, emplear como combustible para la misma planta.

- Los intervalos de presión y temperatura para realizar las reacciones llevadas a cabo no son tan elevados como en procesos descritos anteriormente, siendo éstos del orden de 400 °C (750 °F) y 360 psi (25 bares), se puede llegar fácilmente a estas condiciones, que son comunes en la industria.

- En comparación con los procesos de oxidación, esta tecnología no emite la misma cantidad de efluentes, siendo éstos mucho menores en volumen, al mismo tiempo que puede haber un control más estricto antes de ser liberados al medio ambiente.

Existen ciertas desventajas al emplear este proceso, como es de esperarse, las cuales al ser evaluadas podrán determinar si es factible un desarrollo más profundo del mismo. Estas son básicamente:

· El catalizador a emplear en el tratamiento de distintos residuos requiere de un desarrollo en particular. Muy probablemente se requiere de un catalizador distinto y por lo tanto de un reactor diferente para cada tipo de residuo a ser tratado, no pudiéndose universalizar el tratamiento de los residuos de naturalezas variadas como en otros procesos mencionados anteriormente. Actualmente para el tratamiento de hidrocarburos halogenados se tienen avances, no así para los residuos que puedan contener nitrógeno o fósforo.

Requerimientos de desarrollo.

Como se indicó los puntos a desarrollar en la adaptación de la hidrogenación empleada en los procesos de refinación de derivados del petróleo aplicada al tratamiento de residuos, son desde la definición del proceso, tanto como condiciones de operación y la recuperación y tratamiento de los productos. Uno de los principales cuellos de botella que pueden frenar la investigación, son los estudios para determinar cual será el catalizador a emplear en la hidrogenación de los compuestos sujetos a tratamiento.

9. Proceso Adams con Azufre

Descripción del proceso.

El proceso Adams es un proceso patentado y radica en la reactividad del azufre elemental, en fase vapor para destruir sustancias orgánicas a temperaturas de entre 500 y 600 °C (930 a 1100 °F). Se forman de esta reacción compuestos en dos fases; sólida y gas. En esta última, se forman gases como CS₂, COS, HCl y H₂S, los cuales requerirían ser recuperados para ser objeto de un tratamiento posterior. El sólido formado consiste de un compuesto de alto peso molecular, constituido principalmente por moléculas de carbono y azufre, del cual la composición exacta no se encuentra definida, probablemente se incluiría en él, algunos de los heteroátomos presentes en el residuo orgánico a tratar, como los ya mencionados oxígeno, cloro, flúor o fósforo.

El proceso incluye distintos pasos, como se muestra en el diagrama de bloques. La corriente líquida de entrada es precalentada, así como el azufre vaporizado, son alimentados al reactor procurando, con inyección a una presión ligeramente más elevada que la atmosférica, una atmósfera libre de oxígeno. El reactor sugerido en este proceso patentado es un "horno rotatorio de tipo tornillo calentado por resistencias de inducción eléctrica para mantener la temperatura..." (la relación azufre-orgánico no se encuentra definida, debido a la presumible existencia de una gama de reacciones posibles en función de la composición de la alimentación).

El producto sólido formado es posteriormente calentado, eliminando el azufre que contiene sin reaccionar. De esto se obtiene un producto negro, en una estructura de carbono y azufre principalmente. No se encuentran en los productos formados reactantes residuales, como podrían ser los BPC's. Los experimentos realizados indican que la alimentación de carbono se convierte en un 90 por ciento a este compuesto (44).

El gas que sale del reactor, se encuentra constituido por diversos productos de la reacción, los cuales consisten en CS_2 , H_2S , COS , S_2Cl , $CSCl_2$ y HCl , por lo cual en el mismo proceso se vislumbran equipos anexos para el tratamiento de estos gases, los cuales son básicamente:

- condensadores para remover los condensables, como el S , CS_2 y S_2Cl_2 .

- absorbedores, para eliminar los gases ácidos, como el H_2S y el HCl , los cuales si requieren de una disposición posterior (todos estos métodos de separación no se incluyen explícitamente en la descripción de la tecnología, por considerarse ya desarrollados); y

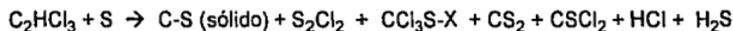
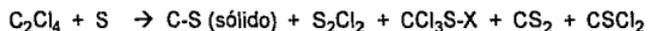
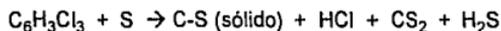
- recirculamiento de gases inertes, como el nitrógeno.

Desarrollo actual.

Este proceso ha sido experimentado en la Universidad de Pittsburgh. Se han realizado pruebas a nivel escala en el centro de investigaciones de

materiales peligrosos de la Univesidad, llegándose a resultados muy satisfactorios para el tratamiento de orgánicos clorados.

De acuerdo con los licenciadores de este proceso, los resultados experimentales de las reacciones llevadas a cabo han arrojado los siguientes resultados:



donde X = Cl, SCl, CCl₃, CCl₃S o Cl₃S₂,

Las velocidades de reacción no han sido medidas, pero se cree que son elevadas. El trabajo experimental realizado en los compuestos clorados ha demostrado una destrucción elevada, produciendo, como se indicó un sólido de naturaleza estable e insoluble. Los efectos de la presencia de moléculas con fósforo, flúor, nitrógeno u oxígeno en alimentaciones no han sido del todo estudiadas.

El producto sólido es aparentemente producido en una gama de partículas de distintos tamaños, por lo cual se deben tomar las medidas correspondientes para evitar el taponeo de las líneas, lo que se reporta en la operación de la planta piloto.

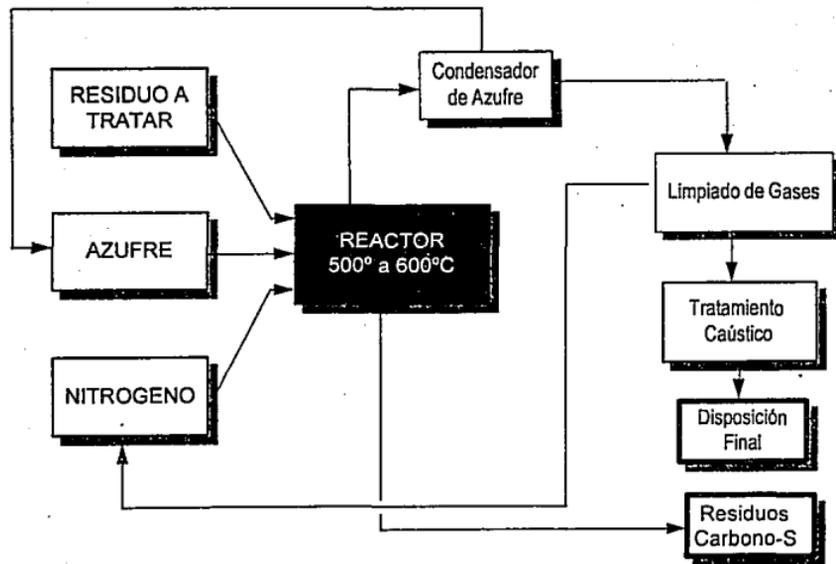


Diagrama de bloques del proceso Adams con Azufre.

Subproductos y corrientes de salida.

Se tiene una variedad en los efluentes de este proceso, los cuales difieren en gran escala de los producidos por otros procesos de tratamiento descritos anteriormente. En la corriente gaseosa, se observa la presencia de compuestos de carbón, azufre, cloro e hidrógeno. Si se pueden eliminar estos compuestos, por medio de procesos ya conocidos de absorbedores de gases, como por ejemplo los alcalinos, eliminando así la mayoría de las partículas, de ser así la única emisión gaseosa al medio ambiente sería de N_2 .

No se contemplan líquidos en los efluentes que provienen del reactor, aunque se prevee que algunos de los productos puedan condensar a temperaturas moderadas.

Un polímero negro, que todavía no ha sido caracterizado, es el único producto sólido, el cual aparentemente es de una gran estabilidad, está compuesto de distintos polímeros que tienen en común el enlace C-S, así mismo, puede estar presente en la fase gaseosa en forma de polvo muy fino, como se describió anteriormente.

Ventajas y Desventajas.

Se tiene que el proceso Adams es innovador y aparentemente se pueden incorporar diversos tipos de residuos a tratamiento, convirtiéndolos a un sólido bastante estable, un polímero de carbón y azufre, siendo los subproductos conocidos y factibles de ser tratados con las tecnologías ya conocidas. La operación del mismo, a temperaturas de entre 500 y 600 °C

(930 a 1100 °F) y presiones atmosféricas, no son muy demandantes en cuanto a los materiales de construcción de equipos, así como a los requerimientos de energía.

Las mayores desventajas son hasta ahora el desconocimiento de la química del proceso, lo cual hace difícil prever problemas que puedan ser causados posteriormente debidos a si la estabilidad del producto es o no a largo plazo.

Otro problema puede ser el tratamiento del gas de salida, el cual contendría partículas de tamaños, además de variados, muy pequeños, ya que algunos de los sólidos producidos por la condensación son típicamente polvos muy finos (1 mm). No se han considerado problemas de taponeo en las líneas, adsorción de los contaminantes sólidos de los gases de salida, así como los efectos de la electrostática en los sólidos.

Desarrollo e investigación.

La puesta en operación de una planta de este tipo, que cumpla con las normas ambientales siendo un buen sustituto de la incineración, requiere de un intenso programa de desarrollo, el cual debe en una primera etapa, definir todas las variables de manera satisfactoria, es decir, definir en términos de composición, cantidad y porcentaje de eliminación los efluentes que arrojaría un tratamiento de este tipo. De ser factible en el papel, se pasaría a una etapa de prueba a realizar en una planta piloto. En una tercera etapa de escalamiento del proceso a niveles industriales. El proceso presenta varias

dudas en cuanto a la química y manejo de los sólidos, primordialmente. Resolverías, requiere de una búsqueda sustancial y exhaustiva.

VI ANALISIS Y CONCLUSIONES

En este capítulo se discuten los empleos de las tecnologías alternativas para la destrucción de residuos, presentadas a lo largo del trabajo. Varios puntos son tratados, como las posibles opciones para lograr los objetivos; una destrucción segura y eficiente.

6.1 ADMINISTRACION DE RESIDUOS

La importancia de contar con un departamento de planeación estratégica en materia ambiental en una empresa generadora de residuos tóxicos o peligrosos, radica en la disminución en una primera instancia de la producción de los mismos, es decir la creación de programas para volver más eficiente algún proceso o cambiar las materias primas empleadas o bien en caso de ser requerido, el producto, por otro que genere menos contaminantes bajo forma de subproductos, por lo tanto la misión de ésta sección acapararía todo lo relativo a protección ambiental, y se encontraría en relación directa con las autoridades respectivas en caso de requerir asesoría en materia ambiental, tanto jurídica como técnica, y sus funciones se encaminarían a reducir específicamente la fuente de los residuos peligrosos, la creación de procesos de reciclado y recuperación o reuso, y en una tercera instancia, de ser necesario, el diseñar la ruta que debe seguir cada residuo en particular para su tratamiento correcto o confinamiento. Así mismo, se encargaría de realizar los estudios para demostrar que la prevención de la generación de residuos y

contaminantes, así como para su control adecuado, pueden significar un ahorro importante para las empresas.

Se propone crear un área encargada de administración ambiental en las empresas que produzcan contaminantes que por sus características puedan ser tóxicas o peligrosas, en donde se tengan como objetivos concretos la asesoría y asistencia técnica para la disminución y tratamiento correcto de los residuos, la creación de centros de información sobre orígenes, generación y composición de residuos peligrosos, el análisis y la selección de formas de reducir la generación de residuos peligrosos en la fuente, así como la selección de la tecnología a emplear para su posible destrucción, la cooperación con las empresas encargadas de los tratamientos, así como con otras empresas generadoras.

Los objetivos del área incluirían proyectos a corto, mediano y largo plazo para la eliminación de residuos, proponiendo mejoras en distintas áreas de la producción, por ejemplo en el aprovechamiento de las materias primas que se emplean para el proceso en particular, hasta, de ser necesario, la modificación del proceso, ya que los que se llevan a cabo en plantas con varios años de operación en su mayoría son obsoletos, produciendo una elevada cantidad de contaminantes, todo esto con la ayuda de especialistas en el área, que crearían las distintas alternativas a seguir al producirse residuos peligrosos en las plantas, analizándolas, obteniendo la mejor opción a la disminución de riesgos al ambiente.

Todo el proceso constituye un impacto en el entorno de la empresa generadora, estos cambios contemplan la economía, política, parte social y ecológica, así como los aspectos tecnológicos y comerciales reflejándose en la elevación de los precios del producto terminado, ya que los costos para reducir la generación de contaminantes y residuos peligrosos, así como la dificultad de implementar los mismos, constituyen obstáculos a sortear.

Con el fin de promover la disminución de la producción de residuos peligrosos, se han diseñado estrategias para estimular a los empresarios a cumplir con la normatividad, o bien a cumplir voluntariamente con la responsabilidad integral para prevenir y controlar la contaminación, la producción de residuos y el control de los tratamientos que se les da para reducir la peligrosidad, lo cual encamina a no elevar en un gran porcentaje los costos, y tratando de esta manera a que sea de menor impacto el prevenir o en el último de los casos remediar que el seguir con los mismos esquemas de producción. Se tienen varios casos de empresas que tratan los residuos que generan en instalaciones cercanas a las plantas generadoras, es decir in situ, lo que disminuye fuertemente tanto los riesgos que presenta el transporte de los mismos a otras plantas de tratamiento como el factor económico, o bien que han rediseñado los procesos con el objeto de disminuir la producción de contaminantes, dando como resultado secundario la obtención de mejores productos.

Se tienen contemplados diversas estrategias de estímulo, como pueden ser el facilidades de pago de impuestos, créditos a inversiones con bajas tasas de interés, depreciación acelerada o la eliminación de impuestos en la importación de equipos o tratamientos anticontaminantes, lo que balancea de cierta forma los costos que deberá asumir el industrial que emite los contaminantes al ambiente, pero que deberán pagar los consumidores que al comprar un artículo en el mercado o que requiera un servicio en cuya producción o elaboración se genere contaminación, pagará esa exigencia ecológica.

6.2 TECNOLOGIAS INNOVADORAS

En este trabajo se resumen los procesos innovadores y se analiza la posibilidad que tienen estos de ser sujetos a un estudio o seguimiento mayor por parte de los centros de investigación en la materia o por las compañías que se dedican a la actividad de tratamiento de desechos en general, con la finalidad de encontrar alguna solución verdaderamente viable a los graves problemas actuales en el tratamiento de los residuos de esta naturaleza, para disminuir en un gran porcentaje el daño que provocan al ambiente, en deterioro de la calidad de vida de los habitantes, tanto de nuestro país como del mundo entero.

Uno de los objetivos es mostrar los trabajos relativos a la implementación de tecnologías más limpias, como el caso de la oxidación con agua a condiciones supercríticas, proceso que se encuentra en expansión en

el mundo, logrando una eficiente destrucción de manera limpia y eficaz, con una tecnología competitiva en términos económicos, aunque sin lugar a dudas, la implementación de un mayor número de plantas de éste tipo promoverá mejoras sustanciales a este proceso, que se espera gane cada vez mayor cantidad de adeptos.

Las tecnologías investigadas incluyen sobre todo procesos que se encuentran en su mayoría, hasta la fecha, en vías de desarrollo. Aparecen aquí aquellas que por alguna razón fue considerado su posible desarrollo o implementación en nuestro país en un futuro cercano, para cumplir satisfactoriamente con los niveles de destrucción requeridos por la legislación en vigor, mejorando en ciertos aspectos los procesos existentes.

Se presentan dos procesos que son vistos como muy viables en el tratamiento de residuos, los cuales por los resultados que generan y por los costos de operación que presentan se consideran óptimos; el primero es la Oxidación con Aire Húmedo (OAH), el cual se lleva a temperaturas relativamente bajas, por lo que se requieren tiempos de residencia relativamente largos en el reactor y el segundo, la Oxidación con Agua a Condiciones Supercríticas (OACS). Ambos pueden rendir completamente inofensivos y convertir a materia orgánica residual de estructuras muy sencillas y a bióxido de carbono, los materiales alimentados.

Con la OACS, a mayores presiones y temperaturas, se logra un mejor rendimiento en la oxidación de todos los orgánicos, como se observa en los

datos recabados de las fuentes bibliográficas, con tiempos de residencia pequeños, los cuales pueden ser de aproximadamente 10 minutos. Si se emplea oxígeno puro en el proceso, el efluente gaseoso puede ser limitado prácticamente a CO_2 , el cual de ser requerido, puede ser eliminado como carbonato de calcio, después de que se le haga reaccionar con cal.

Se pueden oxidar también los productos gaseosos que provienen de algún proceso de incineración o de pirólisis.

La Oxidación con Aire Húmedo presenta, al igual que el proceso anterior, la ventaja de que los efluentes gaseosos son completamente inócuos, no se producen compuestos tales como dioxinas o material particulado, presentes en la incineración. Una desventaja que puede presentar es el requerimiento de un tratamiento posterior, como la biodegradación, para el tratamiento del efluente líquido que pudiese contener compuestos orgánicos de bajo peso molecular.

Se requiere una investigación mayor en la concentración de orgánicos que se pueden tratar en el proceso de OAH, ya que aparte de la elevada presión que maneja, el empleo que se le da actualmente es únicamente para el tratamiento de aguas residuales con altos contenidos de orgánicos, y hasta ahora se desconoce el impacto que puede tener el tratar efluentes peligrosos de elevadas concentraciones, que es generalmente la forma como éstos se generan.

Con la oxidación con sales fundidas, se obtienen ciertas ventajas, se lleva a cabo a temperaturas más reducidas que en la incineración, con lo cual se evita la formación de emisiones como los óxidos de nitrógeno (NOx).

Es una tecnología muy versátil, ya que acepta alimentaciones en fase líquida, sólida o gaseosa, debiéndose cuidar únicamente la alimentación de materiales explosivos.

Los medios de disposición final de las sales removidas del sistema son todavía inciertos, siendo éstas solubles se tiene que cuidar el lugar o el empleo que se da a este tipo de efluente, si bien éste es de toxicidad prácticamente nula. Esto se asemeja a lo que ocurre en el Proceso Adams con Azufre, donde se obtiene un polímero sólido, con la ventaja que las temperaturas son más bajas. Una desventaja a ser considerada es que el volumen de carbonatos empleados es elevado, aunque para saber las cantidades exactas se requiere de mayor información, específicamente la relación residuo/carbonato, pero se asegura que el proceso es caro debido a los costos que éste puede representar.

Se observó que en dos procesos investigados, en el Proceso de Arco de Plasma y en el Destoxificador "Synthetica", se requiere de una cantidad de energía eléctrica considerable, así como inversiones fuertes en equipo, con la finalidad de lograr temperaturas adecuadas para la destrucción total, lo cual presenta una clara desventaja con respecto a otras tecnologías en desarrollo.

En la hidrogenación catalítica, los productos de utilidad son recuperados, siendo así las corrientes de salida de efluentes minimizadas, así pues se pueden, dependiendo de su naturaleza, y siempre y cuando no se emitan contaminantes, emplear como combustible para la misma planta.

El catalizador a emplear en el tratamiento de distintos residuos requiere de un desarrollo en particular. Muy probablemente se requiere de un catalizador distinto y por lo tanto de un reactor diferente para cada tipo de residuo a ser tratado, no pudiéndose universalizar el tratamiento de los residuos de naturalezas variadas como en otros procesos mencionados anteriormente. Actualmente para el tratamiento de hidrocarburos halogenados se tienen avances, no así para los residuos que puedan contener nitrógeno o fósforo.

Se recabaron algunos datos sobre los costos que el tratamiento de residuos causan, observándose que los costos de capital fijo son mayores en las instalaciones con procesos novedosos, pero el costo de operación en el tratamiento es menor. Así mismo, se piensa que la implementación de plantas de este tipo puede llegar a ser vista favorablemente por la comunidad, lo que no ocurre en ningún caso con la instalación de incineradores o cementerios industriales.

Se observan varios puntos que debe cumplir una tecnología en fase de implementación antes de ser definitivamente aprobada como alternativa al tratamiento de residuos peligrosos, sintetizándose en: eficiencia en la destrucción, materiales y energía requeridos para la destrucción y los efluentes producidos a raíz de ésta, siendo aquella que reúna de manera óptima todas las variables señaladas, la tecnología próxima a implementarse.

Se observó que en vista de la disponibilidad de la tecnología actual para el tratamiento de los residuos tóxicos no ha favorecido en mucho al desarrollo de nuevas tecnologías, las cuales serían mucho más benéficas.

Durante la elaboración de este trabajo, se observaron diversos aspectos relevantes en materia de residuos peligrosos, observándose que en nuestros días existen en nuestro país como en algunos países industrializados, deficiencias en el control y manejo de los mismos. Se carece de información correcta y confiable que describa desde su naturaleza, producción anual, hasta los puntos a favor y en contra de los tratamientos que se pueden proporcionar para disminuir su toxicidad o peligrosidad, lo que hace que se tenga que recurrir a fuentes muy diversas, que no contienen información exacta y completa tanto para cantidades de residuos manejados y tratados como los generados, ya que en muchos casos las empresas no manifiestan en forma cuantitativa la composición, el origen y características físico-químicas de los residuos.

Actualmente en México y en varios países del Mundo, la ecología y el control de la contaminación están siendo consideradas como asuntos prioritarios, lo que ha provocado un cambio obligado en la postura económica y política en la materia, sobre todo al firmarse diversos tratados de comercio internacional (TLC) o al entrar México a la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), lo que contiene implicaciones para varios países. Todo esto se refleja por ejemplo en los esfuerzos serios que se realizan en cuanto a replantear las leyes en donde pueden intervenir factores como la importación de residuos, la normatividad en materia de desechos y tratamiento de los mismos dentro de nuestro país, así mismo se está conduciendo, por medio de SEDESOL, un censo sobre residuos peligrosos, entre ellos los de la industria química, que incluye la caracterización, de ahí la importancia de los métodos analíticos para determinar su composición ya que en su mayoría se trata de mezclas complejas que contienen diversos tipos de sustancias, cantidad de residuos generados, alternativas de tratamiento para cada tipo de residuo, con el objeto de mejorar sustancialmente la capacidad informativa sobre el tema, lo cual es un avance para que en un futuro se pueda contar con una planeación concreta en materia de requerimientos de plantas de tratamiento, empleando de preferencia las tecnologías avanzadas que se encuentran en fase de implementación.

FALTA PAGINA

No.

113

BIBLIOGRAFIA

1. Baéz, Armando, "Residuos Peligrosos, un Punto de Vista Actual", Revista del IMIQ, 6, 25 (1994)
2. Diario Oficial de la Federación, 22 de Octubre de 1993, México D.F.
3. Gordon, A.J., "The Chemist Companion. A Handbook of Practical Data, Techniques & References", John Wiley & Sons, New York, 1977
4. Elizondo, Gabriela, Tesis Profesional: El Problema de la Contaminación en México", México D.F., 1993
5. Wittcoff, Harold A., Reuben Bryan G., Productos Orgánicos Industriales Vol. I y II, ed. Limusa, México 1991
6. Metry, A.Amir et. al., "A Handbook of Hazardous Waste Management", 4ª ed., Pergamon Press, USA, 1984
7. Torres B., Rodolfo, Comunicación Personal
8. Stanley E. Manahan, Hazardous Waste Chemistry, Toxicology & Treatment, Lewis Publishers, Chelsea Michigan, 1990
9. Dirección General de Normatividad del Instituto Nacional de Ecología. SEDESOL
10. Torres B., Rodolfo, Comunicación Personal
11. Josephson, Julien, "Hazardous Waste Management", Environmental Science & Technology, 27, 2298 (1993)

12. Stevenson, E. Malone, "Waste Incineration Provoking a Firestorm", *Environmental Science & Technology*, 25, 1808 (1991)
13. Stanley E. Manahan, *Hazardous Waste Chemistry, Toxicology & Treatment*, Lewis Publishers, Chelsea Michigan, 1990
14. Perry, R. H., Green D., *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 6^a ed., McGraw-Hill, New York, 1989
15. Hanson, David J., "Hazardous Waste Incineration Present Legal, Technical Challenges", *Chemical & Engineering News*, March 29 (1993)
16. Andersen, Earl V., "Environmental Activists Take Aim at Trade Growth and Policy", *Chemical & Engineering News*, April 5 (1993)
17. Taylor, Philip H. et al., "Development of a Thermal Stability Based Ranking of Hazardous Organics Compound Incinerability", *Environmental Science & Technology*, 24, 316 (1990)
18. Ponce A., Rocio, Tesis Profesional "Evaluación de procesos térmicos para el tratamiento de residuos peligrosos", México D.F., 1993
19. National Academic Press, "Alternative Technologies for the Destruction of Chemical Weapons & Munitions", New York, 1993
20. Mullen, J.F., "Lecho Fluido y su Aplicación a la Incineración de Residuos Peligrosos", *Agua Potable*, 6, 11, (1994)
21. Leyes y códigos de México, "Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente", 4^a ed., ed. Porrúa, México 1991
22. Diario Oficial de la Federación, 22 de Octubre de 1993, México D.F.

23. Leyes y códigos de México, "Reglamento General en Materia de Residuos Peligrosos", ed. Porrúa, México 1991
24. Copz & Gitchel, Wet Oxidation, en el Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, H.M. Freeman, ed. McGraw-Hill, New York 1989
25. Boisselier, B. et. al., "Optimiser l'oxidation Avancée des Polluants" Informations Chimie N° 352, pp. 80-84, Octobre 1993
26. Tedder, William et al., Emerging Technologies in Hazardous Waste Managment Vol. III, ACS symposium Series 518, Atlanta Georgia, 1993
27. William, Tedder, Polhand, Emerging Technologies in Hazardous Waste Managment, pp 416
28. Gulf Publishing Co. "Environmental Processes 1994", Hydrocarbon Processing, 73, 51, (1994)
29. National Academic Press, "Alternative Technologies for the Destruction of Chemical Weapons & Munitions", New York, 1993
30. Thornton, LaDue & Savage, "Phenol Oxidation in Supercritical Water", Environmental Science & Technology, 25, 1507 (1991)
31. Staszak, C.N., Malinowsky, Killea, "The Pilot Scale Demonstration of the MODAR Oxidation Process for the Destruction of Hazardous organic Waste Material", Environmental Progress, 6, 39 (1987)
32. Thornton & Savage, AIChE Journal, 38, 321 (1992)

33. Kodra, D. et al., "Modeling of Supercritical Oxidation of Aqueous Wastes in a Deep-Well Reactor", *AIChE Journal*, 38, 998 (1992)
34. Jain, Vinoid K., "Supercritical Fluids Tackle Hazardous Wastes", *Environmental Science & Technology*, 27, 807 (1993)
35. Modell M., *Supercritical Water Oxidation*, en el *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*, H.M. Freeman, ed. McGraw-Hill, New York, 1989.
36. Nagel, C.J., *Molten Metal Applications via the catalytic extraction process*, en *Destruction of the Chemical Warfare agents, propellants and munitions*. American Chemical Society, *Symposium Series No.518*
37. CEFFIAC, "Methodes de Destruction d'Agents et Armes Chimiques", 1993
38. Lee C., *Plasma Systems*, en el *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*, H.M. Freeman, ed. McGraw-Hill, New York, 1989
39. *Chem. & Eng. News*, diciembre 23 1991, pag. 28 (OACS)
40. National Academic Press, "Alternative Technologies for the Destruction of Chemical Weapons & Munitions", New York, 1993
41. Taylor, L., *Molten Salt Technologies*,
42. Gulf Publishing Co. "Environmental Processes 1994", *Hydrocarbon Processing*, 73, 51, (1994)
43. Jackman, Alan P., Powell, Robert L., *Hazardous Waste Treatment Technologies*, Noyes Publications, Park Ridge New Jersey, 1991

44. Adams, H.W., Processes for Destruction of Toxic Organic Chemicals and the Resultant Inert Polymer By-product. U.S. Patent 4,921,936 (1990)

Sin Mención en el Texto:

1. Cerón, F., "Ecología, México: Punto de arranque", Periódico Novedades, México, 3 de Mayo de 1994
2. Enciso, A., "México sería el principal receptor de desechos al ingresar a la OCDE", Periódico la Jornada, México, 24 de Abril de 1994
3. Gribble, G.W., Journal of Natural Products, 55, 1353, (1992)
4. Harrington, J.M., Chemical Ind., nov.1987 pag 722 (DDT)
5. Hellig, R.K. & Tester, "Oxidation of Simple Compounds & Mixtures in Supercritical Water", Environmental Science & Technology, 22, 1319 (1988)
6. Kirk-Ottmer, Encyclopedia of Chemical Technology
7. Masten, S., Davies, S., "The Use of Ozone to Degrade Organic Contaminants in Waste Waters", Environmental Science Technology, 28, 181A (1994)
8. Moreno Cabrera, Tesis: los Bifenilos Policlorados como Contaminantes al Medio Ambiente, UNAM, Facultad de Química, 1983
9. Schmidheiny, S., Consejo Empresarial para el Desarrollo Sostenible, Cambiando el Rumbo: una Perspectiva Global del Empresariado Para el

Desarrollo y el Medio Ambiente, ed. Fondo de Cultura Económica, México
1992

10. Thibodeaux, Louis, "Hazardous Material Managment in the Future",
Environmental Science & Technology, 24, 456 (1990)
11. Chemical & Engineering News, December 22, 1986, pp 21
12. Environmental Science & Technology, 24, 1277 (1990)
13. Environmental Science & Technology, 24, 1685 (1992)
14. Environmental Science & Technology, 24, 1765 (1990)
15. Environmental Science & Technology, 25, 1808 (1991)
16. Environmental Science & Technology, 25, 813 (1991)
17. Environmental Science & Technology, 26, 1685 (1992)
18. Chem. & Eng. News, enero 15 1979, pag. 26