
2 OXIDACIÓN EN AGUA SUPERCRÍTICA (OASC)

2.1 PROPIEDADES DEL AGUA EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

Los procesos en agua supercrítica se caracterizan básicamente por operar en condiciones de presión y temperatura superiores a las que definen el punto crítico del agua (221 bar y 374°C). Como se puede ver en el diagrama de fases de la **Fig. 2**, a lo largo de la curva de vaporización, a medida que aumentan la presión y la temperatura para las fases líquida y vapor en equilibrio, en el líquido disminuyen las interacciones intermoleculares debido a la expansión térmica. Por contra, para el vapor prevalece el efecto de la compresión frente al de expansión térmica, produciéndose un aumento de las interacciones. De este modo, las propiedades del líquido y del vapor se van acercando hasta que, llegados al punto crítico, coinciden. En ese punto, existe una sola fase (fase supercrítica) con propiedades intermedias entre las de los líquidos y los gases.

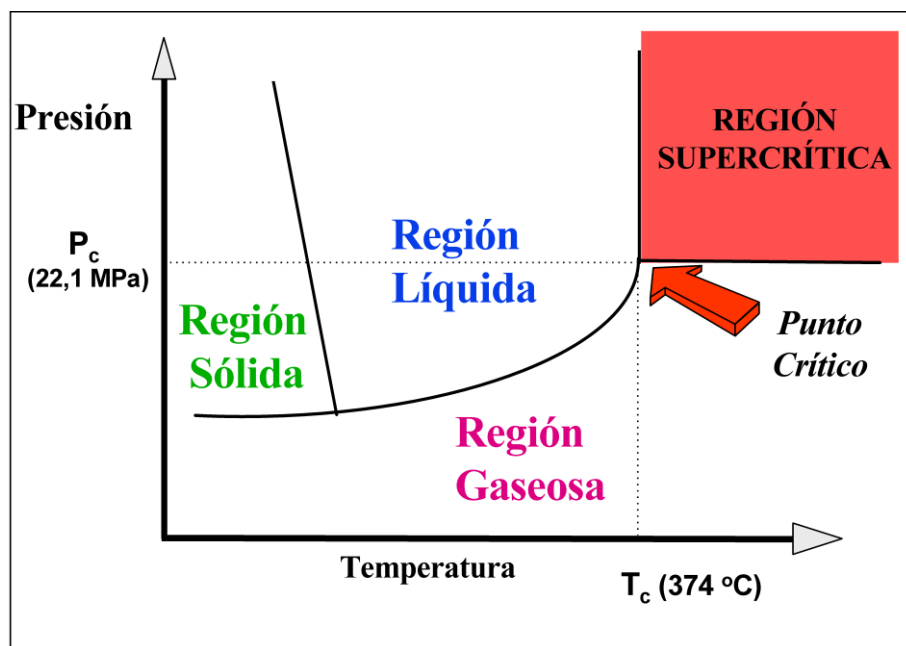


Fig. 2. Diagrama de fases del agua.

Debido a la drástica modificaciones que sufren las propiedades del agua en el punto crítico, en los procesos llevados a cabo en estas condiciones se eliminan los principales inconvenientes propios de los procesos llevados a cabo en condiciones por debajo del punto crítico, gracias a las especiales propiedades que presenta el agua como medio de reacción en condiciones supercríticas. Esto se debe a

que el agua supercrítica tiene la peculiaridad de no ser ni un líquido ni un gas, siendo sin embargo sus propiedades una mezcla entre aquellas de la fase gaseosa y líquida.

A continuación se describen detalladamente las principales propiedades del agua cuando esta en condiciones supercríticas.

Densidad

En las cercanías del punto crítico del agua, la densidad es una función extremadamente dependiente de la presión, ya que el fluido es altamente compresible. De hecho, en dicho punto la compresibilidad se hace infinita por definición. Así, las propiedades dependientes de la densidad, tales como el parámetro de solubilidad, la constante dieléctrica del disolvente y el volumen molar parcial del soluto sufren grandes cambios al producirse pequeñas variaciones en la presión y la temperatura. En la **Fig. 3** se presenta el diagrama temperatura-presión-densidad para el agua pura, donde TP representa el punto triple y CP es el punto crítico del agua.

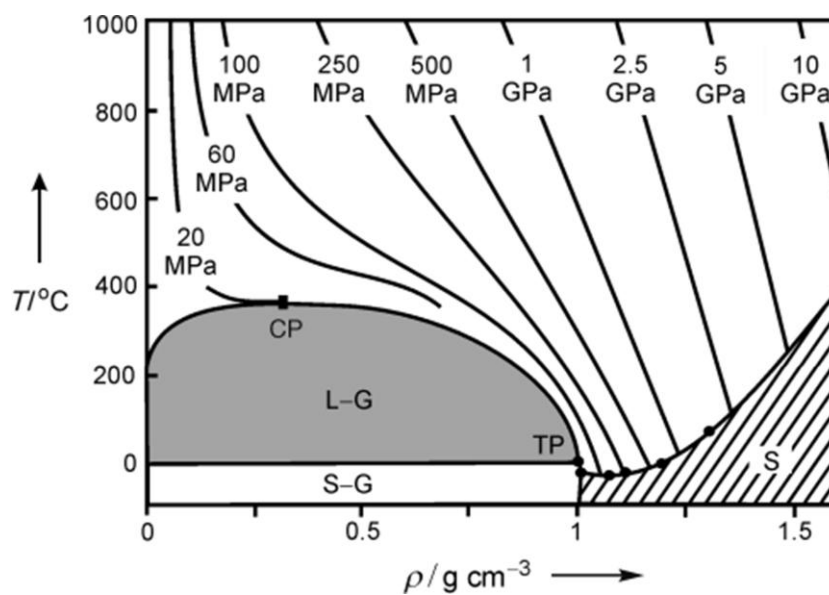


Fig. 3. Diagrama temperatura-presión-densidad para el agua pura [1].

Como puede observarse, la densidad del agua supercrítica podrá controlarse desde valores cercanos a los del líquido hasta los valores próximos a los del estado gaseoso, simplemente variando las condiciones de presión y temperatura. En el punto crítico la densidad del agua, conocida como densidad crítica, es de $0,325 \text{ g/cm}^3$. En la región crítica la densidad del agua es del orden de $0,1 \text{ g/cm}^3$ [1].

Constante dieléctrica

La constante dieléctrica del agua a 25°C y 1 atm tiene un valor de 80 y es consecuencia de las uniones entre distintas moléculas por puentes de hidrógeno. Sin embargo, la constante dieléctrica del

agua disminuye hasta un valor aproximadamente de 6 [1] en el punto crítico y hasta 1-2 a 450°C, por lo que el agua supercrítica tiene un comportamiento más parecido a un disolvente apolar que a uno polar. En general, la constante dieléctrica disminuye al aumentar la temperatura y aumenta con el aumento de la densidad. En la **Fig. 4** puede observarse la variación de la constante dieléctrica (ϵ) en función de la temperatura y la densidad.

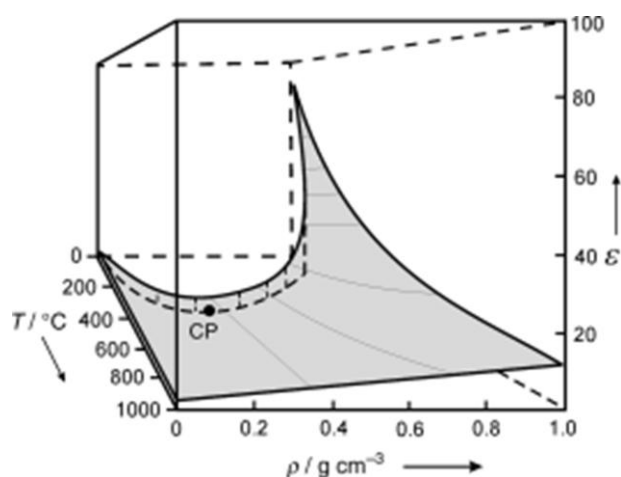


Fig. 4. Variación de la constante dieléctrica del agua con la temperatura y la densidad [1].

Las interacciones que predominan en estas condiciones son las del tipo dipolo-dipolo. Así, el agua como fluido supercrítico es un disolvente eficaz para los compuestos orgánicos y es completamente miscible con gran cantidad de gases, incluido el oxígeno. Por lo que en los procesos hidrotérmicos en condiciones supercríticas se forma una única fase desapareciendo las resistencias a la transferencia de materia.

Por otro lado, el pequeño valor de la constante dieléctrica hace que las sales inorgánicas se hagan prácticamente insolubles en agua supercrítica. Concretamente, para el NaCl la solubilidad llega a ser menor de 100 ppm y para el CaCl₂ puede ser menor de 10 ppm [2].

Producto iónico

El producto iónico, o la constante de disociación (K_w) del agua es hasta tres órdenes de magnitud mayores en la región líquida cercana al punto crítico que a temperatura ambiente. Esto significa que, en esas condiciones, pueden existir concentraciones mayores de los iones H⁺ y OH⁻, por lo que puede ser un medio efectivo para reacciones orgánicas catalizadas por ácidos y bases. Sin embargo, una vez que se supera el punto crítico, K_w disminuye drásticamente por lo que el agua se convierte en un medio pobre para las reacciones iónicas y se favorecen las reacciones de radicales libres [3]. El proceso de oxidación en estas condiciones parece tener lugar a través de un mecanismo de radicales libres. En la **Fig. 5** pueden observarse estas variaciones con la temperatura.

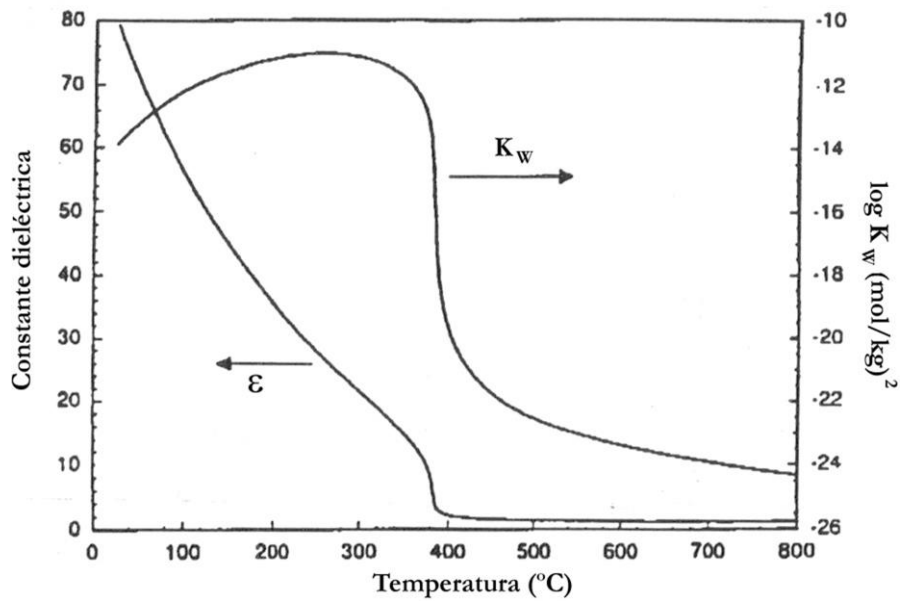


Fig. 5. Variación de la constante dieléctrica (ϵ) y el producto iónico del agua (K_w) con la temperatura a 250 bar [2].

Viscosidad

El agua supercrítica presenta una viscosidad un orden de magnitud menor que el agua líquida y, por lo tanto, los coeficientes de difusión y movilidad iónica son un orden de magnitud mayor.

Cuando la densidad del agua supercrítica es alta, su viscosidad es baja comparada con la que corresponde al líquido en condiciones normales. De este modo las moléculas de soluto difunden con facilidad a través del agua supercrítica, hecho que ayuda a que sea un medio muy favorable para que las reacciones tengan lugar a gran velocidad.

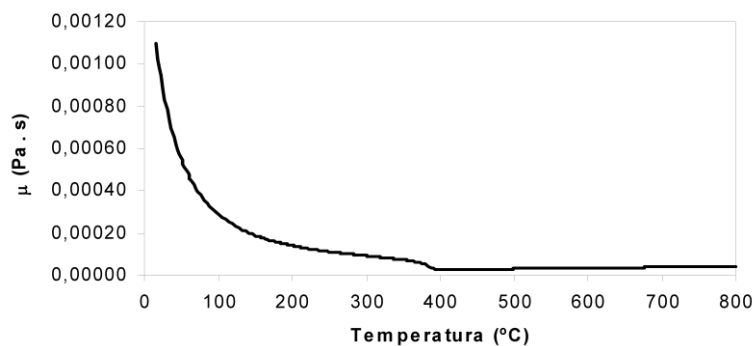


Fig. 6. Variación de la viscosidad (μ) con la temperatura a 250 bar.

Calor específico

El calor específico varía en un amplio rango de presión y temperatura, con valores que tienden a infinito en la cercanía del punto crítico. Esto se debe al aporte energético que se necesita para realizar la fuerte expansión térmica que sufre el agua en las cercanías del punto crítico [4].

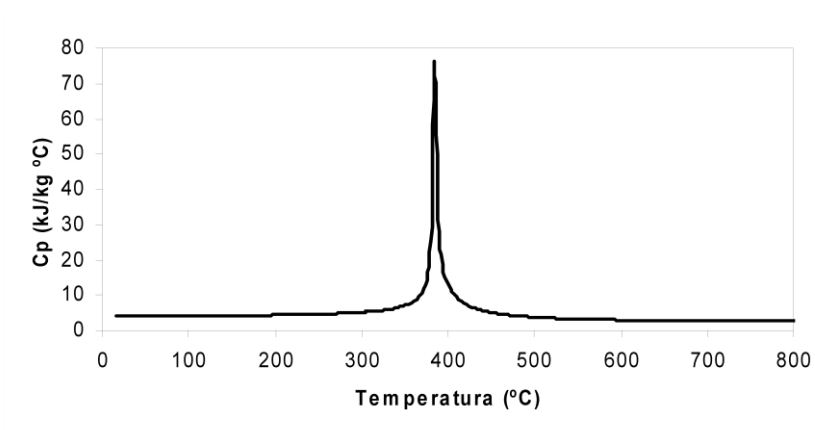


Fig. 7. Variación de la capacidad calorífica (C_p) con la temperatura a 250 bar.

Conductividad térmica

La conductividad térmica del agua aumenta, a presión constante, con la temperatura hasta alcanzar un máximo a los 250°C para disminuir levemente a temperaturas supercríticas como consecuencia de la ruptura de los puentes de hidrógeno.

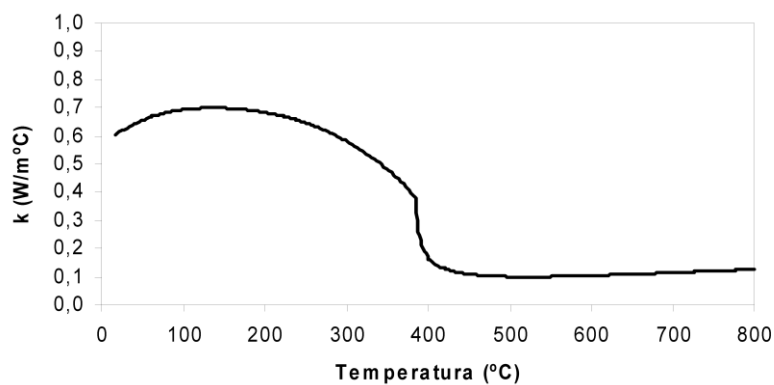


Fig. 8. Variación de la conductividad térmica (k) con la temperatura a 250 bar.

Por todas estas propiedades, el agua en condiciones supercríticas, se convierte en un medio de oxidación de residuos industriales muy bueno, porque se comporta como un disolvente orgánico de baja

polaridad donde los hidrocarburos se disuelven muy bien y donde también lo hacen los gases biatómicos. De este modo, se elimina la barrera a la transferencia de materia y las reacciones de oxidación se llevan a cabo en una sola fase homogénea.

En las aplicaciones más importantes, esta característica se emplea para la destrucción de contaminantes recalcitrantes, xenobióticos y no biodegradables, así como aguas residuales o fangos, por contacto con Oxígeno o agua oxigenada.

2.2 PROCESO OASC ESTÁNDAR

La Oxidación en Agua Supercrítica (OASC) tiene como antecedente a la oxidación húmeda, de la que se diferencia básicamente por operar en condiciones de presión y temperatura superiores a las que definen el punto crítico del agua (221 bar y 374°C, respectivamente).

El proceso OASC viene a eliminar los principales inconvenientes propios de la oxidación húmeda gracias a las especiales propiedades que presenta el agua como medio de reacción en condiciones supercríticas, comentadas anteriormente [1],[4].

2.2.1 FUNDAMENTOS Y CARACTERÍSTICAS

Gracias a la solubilidad que presentan los compuestos orgánicos y el oxígeno en el agua supercrítica, es posible obtener una única fase homogénea de reacción en la que los contaminantes orgánicos y el agente oxidante están en íntimo contacto, por lo que el proceso de oxidación tiene lugar sin limitaciones interfaciales de transferencia de materia, lo que aumenta considerablemente la velocidad efectiva de reacción y permite prescindir de medios mecánicos de agitación, simplificando mucho el diseño del reactor. Por otro lado, debido a la temperatura y densidad molecular del medio, las reacciones de oxidación convencionales tienen lugar de forma rápida y completa.

En principio, cualquier compuesto orgánico puede ser completamente oxidado con este sistema hasta compuestos relativamente inocuos, dando como productos mayoritarios dióxido de carbono y agua. Los compuestos que contengan nitrógeno, independientemente de su estado de oxidación, son oxidados a N_2 y N_2O , pues, como predicen los cálculos termodinámicos, no se producen otros óxidos de nitrógeno (NO_x) debido a las relativamente bajas temperaturas de reacción. De hecho, las emisiones de NO_x son generalmente del orden de 1 ppb.

Los heteroátomos de compuestos orgánicos se convierten en compuestos inorgánicos, generalmente ácidos, sales u óxidos. El azufre se convierte en sulfato, el fósforo en fosfato y los halógenos originan los correspondientes haloácidos. Excepto ácidos como H_2SO_4 y HCl , los compuestos inorgánicos son insolubles en las condiciones de operación de la OASC. Los ácidos pueden ser neutralizados *in situ* para formar sales que posteriormente precipitarán, ya que cualquier sal inorgánica u óxido que esté inicialmente presente en el residuo a tratar o que se forme por reacción química, precipitará en las condiciones de reacción.

Residuo	Rango de temperatura (°C)	Autores
Industrias papeleras	550-650	Modell y col. [5]
Industria electrónica	500-650	Steeper y Rice. [6]
Radioactivos	500-650	Steeper y Rice. [6]
Residuos DNT	250-500	Li y col. [7]
PCBs	600-625	Staszak y col. [7]
Partículas sólidas	540	Pisharody y col. [9]
Compuestos aromáticos	400-500	Houser y col. [10]
Lodos urbanos	200-600	Goto y col. [11], Motonobu y col. [13]
Destilerías de alcohol	200-600	Goto y col. [12]
Industria olivarera	400-650	Erkonak y col. [14]
Colorantes textiles	340-480	Martín. [15], Alonso y col. [16]
Lignina sulfonada	305-505	Drews y col. [17]
Taladrinas	400-500	Portela y col. [18], [19], Sánchez-Oneto y col. [20]
Industria textil	423-573	Chen y col. [21]
Lodos urbanos e industriales (biosólidos)	300-450	Shanableh. [22]
Industria manufactura LCD (liquid cristal display)	396-615	Veriansyah y col. [23]
Industria manufactura acrilonitrilo	299-552	Shin y col. [24]
Residuo de refinerías	390-450	Cui y col. [25]

Tabla 1. Resumen de algunos residuos industriales eliminados mediante el proceso OASC. En ninguno de los casos presentados se utilizaron catalizadores.

El proceso se ha aplicado con éxito a gran cantidad de residuos acuosos orgánicos, en escala piloto y experimental, alcanzando eficacias de destrucción de hasta 99,999 %, con tiempos de residencia del orden de segundos a minutos. En la **Tabla 1** se presenta una recopilación de los residuos industriales más representativos que han sido estudiados desde que comenzara a estudiarse el proceso OASC.

2.2.2 DIAGRAMA DE FLUJO GENERAL

En la **Fig. 9** se representa un diagrama de flujo típico de la OASC con las etapas del proceso, componentes fundamentales y rangos de temperatura y presión aproximados en cada etapa. Como es evidente, algunos elementos pueden variar de un sistema a otro dependiendo de las características concretas del residuo a tratar y los objetivos específicos de cada tratamiento. No obstante, el proceso OASC característico puede dividirse en siete etapas principales [26]:

1) Acondicionamiento de la alimentación presurización.

La corriente acuosa de alimentación, que contiene compuestos orgánicos y/o inorgánicos, ha de bombearse hasta la presión de operación (aproximadamente 240 bar) antes de entrar en el reactor. Por otro lado, para conseguir la mezcla de reacción adecuada, se bombea el oxidante elegido hasta dicha presión y se introduce en el reactor.

Si la alimentación no alcanza el contenido entálpico necesario para que la reacción se automantenga sin aporte de calor, o en el caso de la puesta en marcha del sistema, es posible alcanzar el valor de entalpía adecuado mediante una mezcla con otra corriente más concentrada o con la adición de un combustible auxiliar (gas natural o fuel) antes de entrar en el reactor. En el caso opuesto es posible diluir la alimentación con agua o con una corriente de agua residual de baja concentración. Cuando el residuo orgánico a tratar contiene heteroátomos como Cl, F, P o S, en la oxidación se forman ácidos minerales, por lo que es aconsejable introducir en el proceso una corriente alcalina que neutralice los ácidos que se formen, precipitándolos en forma de sales.

2) Pre calentamiento

Las corrientes de alimentación y oxidante se hacen pasar por sendos intercambiadores de calor por los que fluye el efluente de salida a alta temperatura. Esto facilita la iniciación de la reacción de oxidación y favorece el balance energético óptimo del sistema. Existen otras posibilidades de diseño para llevar a cabo esta etapa [27].

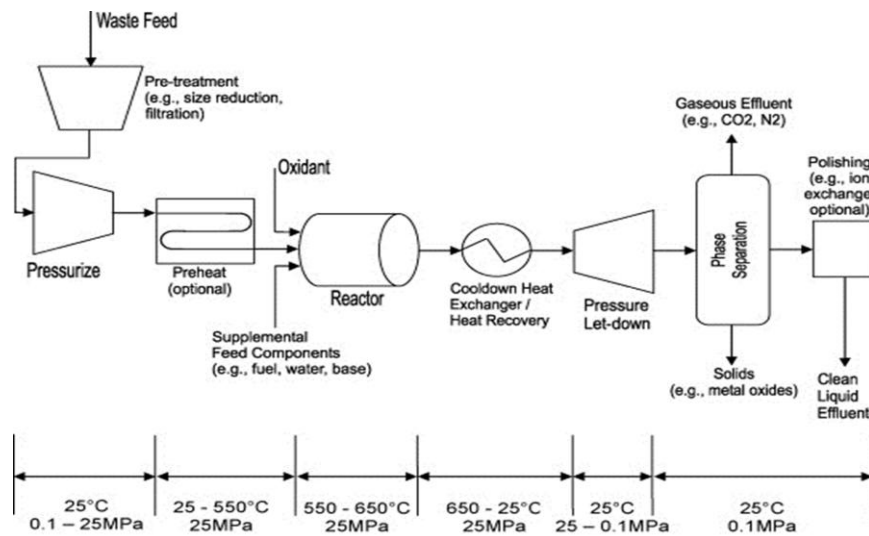


Fig. 9. Esquema general de flujo del proceso OASC.

3) Reacción

La mezcla de las corrientes de oxidante y residuo orgánico a elevada temperatura en el reactor origina una rápida reacción exotérmica que aumenta aún más la temperatura de la mezcla, acelerando el proceso de oxidación que se completa en tiempos de residencia muy reducidos. En otros diseños es posible añadir una segunda etapa de reacción mediante otro reactor en el que se alcancen los requerimientos de destrucción para materiales altamente tóxicos, o para asegurar la oxidación completa del CO y NH₃ [27].

4) Formación de sales y separación

El sistema debe estar diseñado para separar las sales, presentes inicialmente en la alimentación o formadas durante la reacción, puesto que precipitan debido a su insolubilidad en agua supercrítica. Debido a su densidad, las sales caerán al fondo del reactor donde pueden ser disueltas y eliminadas en forma de salmuera concentrada o eliminadas periódicamente en forma sólida.

En otros diseños [28] se hace pasar la mezcla de reacción a través de un reactor tubular horizontal a velocidad suficiente para evitar la deposición de las sales del medio de reacción. A la salida de dicho reactor, se enfría el efluente hasta una temperatura que permite la separación de las fases gas y líquido, esta última conteniendo las partículas sólidas disueltas.

5) Enfriamiento

El efluente de salida presenta un exceso de energía térmica por lo que, además de precalentar las líneas de alimentación, puede ser objeto de un aprovechamiento energético.

6) Despresurización

Una vez enfriado el efluente, se separa en una fase líquida y otra gaseosa. Esta separación debe llevarse a cabo en varias etapas para minimizar el desgaste de las válvulas y optimizar el proceso de separación.

7) Purificación del agua de salida

Debido a la naturaleza corrosiva del medio de reacción y al hecho de que los metales pesados están presentes en muchos residuos, pueden aparecer en el efluente trazas metálicas de Cr, Ni, Zn, Hg, etc [29]. Por consiguiente, puede ser necesaria una etapa de purificación, por intercambio iónico o adsorción selectiva, particularmente cuando se utiliza el agua en un proceso de fabricación o se pretende obtener agua de alta calidad.

2.2.3 ASPECTOS ENERGÉTICOS Y ECONÓMICOS

Las reacciones de oxidación que tienen lugar en el proceso OASC son fuertemente exotérmicas, por lo que, si el residuo contiene una capacidad calorífica adecuada, sólo es necesario un aporte calorífico al iniciar el proceso, llegándose a generar posteriormente el calor necesario para hacerlo autosuficiente e incluso un exceso de energía, cuyo aprovechamiento puede llevarse a cabo. Generalmente, una concentración del 1-20% en peso de compuestos orgánicos es adecuada para el tratamiento mediante el proceso OASC. El objetivo para el control de un reactor OASC comercial es conseguir una flexibilidad en carga orgánica de la alimentación mientras se mantiene un balance de calor adecuado sin sobrepasar los límites de la temperatura de diseño [30].

En sistemas en continuo, el efluente puede utilizarse para calentar la corriente de alimentación hasta la temperatura supercrítica por medio de un intercambiador de calor. El exceso de energía térmica contenida en el efluente puede ser usado para generar vapor destinado a la producción externa de energía eléctrica o para cubrir las necesidades de procesos industriales a alta temperatura. En sistemas a mayor escala puede generarse energía mediante la expansión directa de los productos del reactor a través de una turbina de vapor supercrítico [31]. Este sistema sería capaz de generar la energía requerida para la compresión de aire o para el bombeo de oxígeno y de la alimentación, aunque es necesario estudiar más a fondo el tratamiento requerido para el efluente de salida del reactor.

Kodra y Balakataiah (1992) [32], analizaron la oxidación acuosa de residuos diluidos, encontrando diferencias importantes entre la operación en condiciones subcríticas y supercríticas. Los requerimientos energéticos son considerablemente mayores para la oxidación supercrítica (a temperaturas cercanas a los 600°C) y son comparables a los de la incineración. Sus cálculos muestran que la eficacia del intercambiador de calor disminuye significativamente en las cercanías del punto crítico y se requieren áreas de transferencia de calor excesivamente grandes incluso para residuos que

contengan calores de combustión cercanos a 1000 kJ/kg (aproximadamente 25 g/l de benceno, lo que supondría una DQO de 77g O₂/l).

A la hora de evaluar la viabilidad del proceso OASC, hay que tener en cuenta que debido a la propia naturaleza y características del proceso, los costes de inmovilizado son muy elevados. Por un lado, son necesarias instalaciones capaces de operar a altas presiones y temperaturas. Por otro lado, los problemas de corrosión obligan a emplear reactores construidos con aleaciones de alta resistencia a la corrosión (preferiblemente con gran porcentaje de níquel). Todo ello unido a que las condiciones de presión y temperatura de operación hacen mayores los costes de bombeo y compresión dificultan su viabilidad económica. Como consecuencia de esto, para lograr que el proceso de OASC pueda llegar a ser rentable económicamente, su integración energética juega un importante papel, de esta forma no solo se debe de producir suficiente energía durante el proceso para obtener un sistema autotérmico, si no que debe producirse un excedente de energía que se pueda aprovechar integrándolo energéticamente en el mismo proceso o rentabilizándolo en procesos externos.

El proceso OASC será más económico cuanto mayor sea la eficacia de destrucción alcanzada y cuanto más se reduzca el volumen del reactor (o más cortos sean los tiempos de residencia), ya que un elevado porcentaje del coste total del equipo se debe al propio reactor [33]. En este punto, el tipo de oxidante utilizado es un asunto a tener muy en cuenta; algunos estudios afirman que puede resultar más económica la utilización de oxígeno puro frente al aire, ya que el equipo de mayor coste de la instalación es el compresor (aunque se ha de tener en cuenta el coste del oxígeno puro en el mercado) [31].

Savage y colaboradores [34], apuestan por el proceso OASC catalítico como alternativa comercialmente más competitiva, permitiendo un ahorro considerable de energía.

En la **Tabla 2** se muestra los costes de operación en una Planta *Aquacritox*[®] presentada en una renovación del 2008 sobre el Estado del Arte realizado por Chematur-Aquacritox. Los costes de operación se presentan para una planta de tratamiento de lodos de depuradora en la que se presenta los costes del proceso OASC, el sistema de oxígeno, equipos, etc. Los costes de la alimentación no se tienen en cuenta, puesto que estos dependerán de la facilidad para obtener la alimentación y los costes de pretratamiento necesarios en cada caso.

Costes de Operación	Consumo-Hora	Precio Unitario	Unidad	Coste (€/h)	Coste (€/m ³)	Coste (€/ton seca lodo)
Operador + overhead 50%	0,5	20	h	19	2,67	17,8
Oxígeno	1100	0,05	kg	69,8	10	66
Electricidad	240	0,018	kWh	5,5	0,8	5,2
Agua de Proceso	1,8	0,07	m ³	0,13	0	0,13
Gas Natural	23	0,07	Nm ³	2	0,3	1,9
Agua de Refrigeración	105	0,05	m ³	6,7	0,9	6,4
Mantenimiento (2%inmov.)				15,9	2,3	15,2
Vapor (entrada)	4,4	4,5	ton	25,4	3,6	24,1
Total				144,4	20,57	136,7

Tabla 2. Costes de operación en unidad de tratamiento Aquacritox para 7 m³/h de lodos de depuración (15% lodo seco/h y 1 ton seca lodo/h).

Como principal competidor de la OASC se encuentra la incineración, que se halla restringida en el caso del tratamiento de residuos con una elevada concentración de compuestos orgánicos. Para lograr altas eficiencias de destrucción, debe operar entre 900-1100°C y con un exceso de aire de 100%-200%. Si el contenido en compuestos orgánicos es inferior al 25%, el combustible necesario para satisfacer el balance energético supone un coste elevado. El grado de depuración obtenido con la OASC resulta muy superior que en el caso de la incineración. Asimismo, el aumento de la severidad en las restricciones de la emisión de gases propios de la incineración, hace que deban utilizarse equipos excesivamente caros en las últimas etapas del proceso.

2.3 VENTAJAS E INCONVENIENTES DEL PROCESO OASC.

2.3.1 VALORACIÓN DE LA OASC COMO ALTERNATIVA DE TRATAMIENTO.

Hablar de puntos fuertes y débiles de esta tecnología significa compararla con otras opciones de tratamiento de residuos.

En relación a este sistema de gestión final de un residuo y, centrandolo en el tratamiento de residuos orgánicos peligrosos, la OASC supone:

1. Una *disminución* importante en la *temperatura* de operación.
2. Asegurar una ausencia de dioxinas o precursores de las mismas en la corriente gaseosa. Las reacciones para dar agua y dióxido de carbono están muy desplazadas hacia el lado de los productos a las temperaturas normales de trabajo, 500-650 °C.
3. El proceso puede ser autosuficiente y no necesita un aporte extra de calor, incluso con residuos con un calor de reacción no demasiado elevado y con un contenido en materia orgánica bajo.

Si se contempla como sistema de tratamiento de residuos de gran volumen, por ejemplo los fangos de depuradora, la comparación económica pasa a ocupar un segundo plano, puesto que el problema generado por un volumen tan grande de producto ha de ser observado desde un punto de vista medioambiental. En este sentido, la OASC asegura una separación en forma de sales de los metales que puedan estar incluidos en el lodo y obtiene el agua que constituye el medio de oxidación del propio residuo con un contenido en materia orgánica muy adecuado.

2.3.2 LIMITACIONES TÉCNICAS DEL PROCESO OASC.

Los problemas más importantes a los que se enfrenta la OASC vienen dados por las propiedades del agua supercrítica en relación a la solubilidad de sales y óxidos inorgánicos.

Aquellos residuos que contienen sustancias cloradas o heteroátomos no pueden ser tratados directamente con esta tecnología sin tener en cuenta que en el medio de reacción se forman los ácidos correspondientes que atacan fuertemente a los materiales con los que se construyen los reactores.

Existe la posibilidad de neutralizar estos ácidos añadiendo una base en la alimentación, pero en condiciones subcríticas las sales precipitan causando problemas importantes de atascos y dificultando la transmisión de calor en el procesos si se acumulan en partes sensibles.

A elevada temperatura, los óxidos que se pueden formar por ataque de los ácidos y su nivel de disociación es un factor muy importante que depende de la densidad y del producto iónico.

Cuando el sistema se comporta con baja densidad, el agua actúa como un disolvente no polar y las disoluciones de HCl son menos agresivas. Densidades bajas del medio favorecen la formación de reacciones radicalarias, mientras que, si la densidad es mayor, el agua supercrítica se comporta como un buen disolvente de compuestos orgánicos y también de las sales.

Las sales que se forman, bien originadas por el contenido inorgánico del medio, bien por neutralización de los ácidos, precipitan en las proximidades del punto crítico formando aglomerados que pueden causar problemas de obstrucciones. Estas sales presentan una solubilidad máxima a 300°C (25 MPa) pero esta propiedad desciende muy rápidamente con la temperatura. Por ejemplo, una disolución al 40 % p/p de NaCl a 300°C en agua subcrítica puede llegar a las 100 ppm de concentración a 450 °C.

A esta temperatura también los metales pesados pueden formar carbonatos u óxidos y precipitar. En torno a los 370 °C el potencial electroquímico del sistema Cr+3 / Cr+6 disminuye y el oxígeno aumenta su solubilidad, destruyéndose la capa protectora de Cr₂O₃ y CrOOH que son los responsables del pasivado de las aleaciones Ni /Cr. Sin embargo a temperaturas muy elevadas la solubilidad vuelve a cambiar siendo muy baja y disminuyendo notablemente la corrosión.

A pesar de este problema se han realizado estudios exhaustivos del comportamiento de los sistemas salinos en agua supercrítica para buscar opciones de trabajo compatibles con los residuos tratados e inhibir la corrosión provocada.

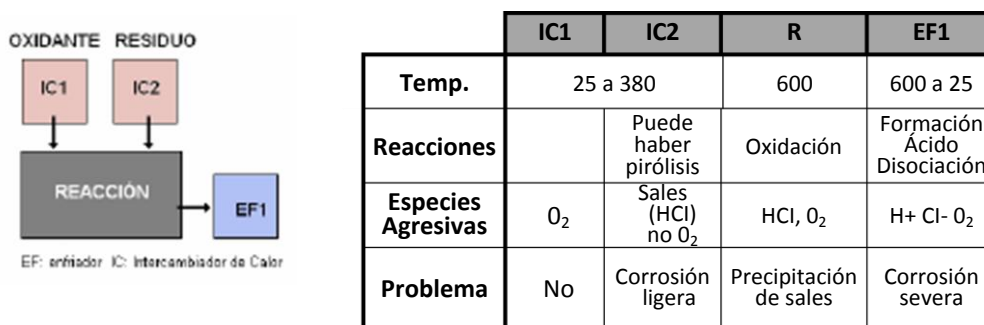


Fig. 10. Esquema simplificado proceso OASC y principales problemas por línea.

En líneas generales, se proponen las siguientes soluciones:

- Trabajar con sistemas que permiten retirar las sales o controlar el lugar donde precipitan.
- Trabajar aumentando la presión para mejorar la solubilidad puesto que aumenta la densidad de la mezcla. Esta opción tiene el inconveniente de que también se mejora la solubilidad de los óxidos metálicos que protegen los materiales, aumentando considerablemente la corrosión.
- Evolución en los diseños de los reactores con nuevos conceptos como el de pared transpirable que permite manejar el problema de las sales con ciertas garantías.
- En cuanto a la corrosión causada por los ácidos, la elección de un buen material para aplicación es la mejor medida para combatirla, puesto que aleaciones basadas en Ni /Cr o aleaciones de titanio han demostrado su eficacia a este nivel.

2.4 APLICACIONES

2.4.1 APLICACIONES A GRAN ESCALA.

TRATAMIENTO DE RESIDUOS DE LA ARMADA.

El origen de las aplicaciones de la OASC se encuentra muy vinculado al tratamiento de residuos militares. Los resultados publicados por Crookery Price [35] de la compañía Foster and Wheeler (FW) en el año 2000 muestran datos de operación para dos plantas con reactor de pared transpirable de capacidades 45 y 145 kg/h que trabajaban con aire y oxígeno como oxidantes respectivamente.

La primera de las plantas estaba destinada a tratar residuos de la armada, *EHM* (Exceso Hazardous Materials), y llegaba a temperaturas de operación comprendidas entre 594 y 816°C.

La segunda de ellas se orientó al tratamiento de fangos de colorantes y rebajaba el umbral de temperatura máxima hasta los 750 °C.

Los datos de operación que ofrecen apuntan a eficacias del 99,9 % para 10h/d de ritmo de trabajo y fracciones del colorante $C_{37}H_{36}N_3O_6S_2$.



Fig. 11. Esquema de la planta de tratamiento, FW.

El otro gran valedor de esta tecnología en EEUU ha sido la empresa *General Atomics (GA)* que llevó a cabo el tratamiento de residuos de aceites lubricantes, fuel deteriorado, pinturas y residuos de fotografía, procedentes sobre todo de los productos de desecho de los barcos de la armada americana. GA colaboró con FW en el desarrollo de una unidad compacta para ser implementada en los buques estadounidenses.

La planta tiene capacidad de tratamiento de 458 kg/d de residuos producidos en un portaviones [36]. El recipiente con el que trabajan está basado en el diseño de una cámara de reacción resistente a la corrosión y otra cámara que trabaja a presión. La configuración del reactor sería vertical y la mezcla la resuelven con un chorro de inyección, construyendo este elemento, el mezclador, en una aleación de titanio.

Los productos de salida del proceso se neutralizan con NaHCO_3 antes de su vertido y se pasa el efluente por un sistema de microfiltrado para eliminar las partículas inorgánicas procedentes de sales de Cd, Cr, Ni, Mo, Ag, Zn.

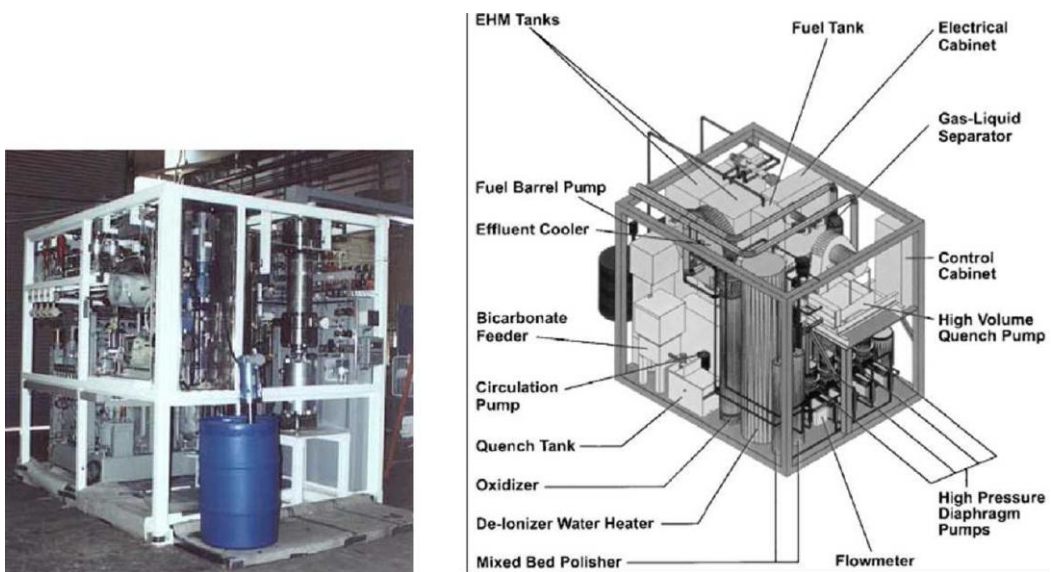


Fig. 12. Sistema compacto de OASC para residuos navales de un portaviones. GA.

L.S. Cohen señala que se han llegado a probar 200 tipos de residuos diferentes en 5000 horas de operación trabajando con 28 MPa de presión en el reactor y 920 K.

Actualmente, la compañía *General Atomics* está ampliando una instalación para el tratamiento de residuos militares a gran escala en Newport, Indiana. El objetivo es el tratamiento de VX/NaOH sobre el que ya han realizado pruebas, así como la implantación de un nuevo mezclador de platino en el reactor.

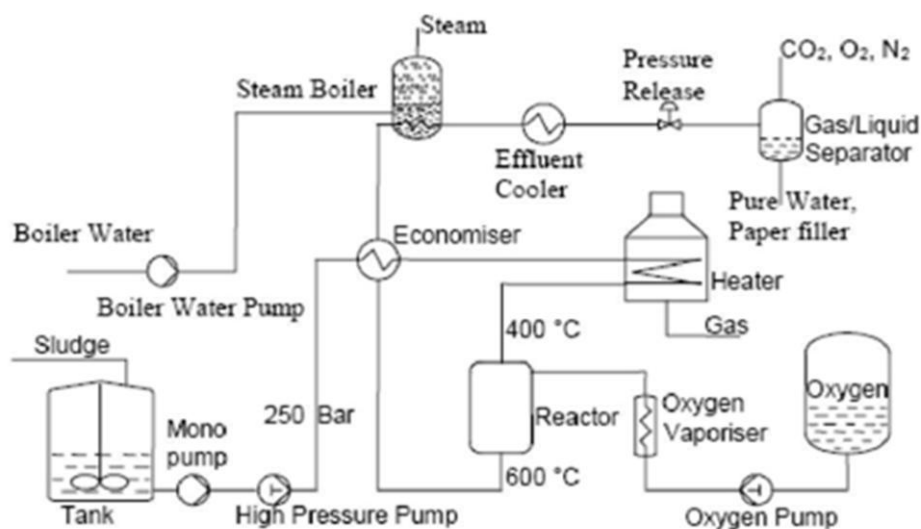


Fig. 13. Vista general de la planta de OASC en Newport - Indiana, GA.

TRATAMIENTO DE UN AGUA RESIDUAL PROCEDENTE DE UNA INDUSTRIA PAPELERA.

Dentro de las pruebas que la empresa Chematur ha realizado en Europa, el desarrollo del proceso Aqua Citrox [37], [38] para el tratamiento de un agua residual industrial del sector del papel, ha permitido obtener una experiencia importante en la oxidación en agua supercrítica.

La planta con capacidad para tratar 250 kg/h gestionaba un residuo con un 3 % de materia orgánica, la mayor parte fibrosa y un 3 % de contenido inorgánico. La DQO a la entrada era de 70000 mg/l y el tiempo de residencia de entre 30 y 90 segundos aseguraba que no se formaban dioxinas. La alimentación concentrada hasta un 20 % de materia seca se acondicionaba con una molienda para evitar las partículas de mayor tamaño que podían resultar agresivas a para la bomba. El reactor con el que se trabajó era de tipo tubular y permitía llegar a valores de DQOE menores de 5 mg/l.



ESPECIFICACIONES DE DISEÑO. CHEMATUR

Flujo por línea	0,5-12 m ³ /h
DQO max. en alimentación	200 g/l
Destrucción de materia orgánica	99,9 %
% de sólidos suspendidos en la alimentación	15-30
Máxima DQO para operación autotérmica	75 g/l (2-7 %wt)

Fig. 14. Esquema del proceso Aqua Citrox. Co. Chematur y especificaciones de diseño de la planta. Se dan también los valores de materia orgánica que permiten un proceso autotérmico. Por encima de estos valores sería necesario un consumo extra de calor y oxígeno en exceso.

TRATAMIENTO DE BIOCIDAS Y RESIDUOS FARMACÉUTICOS EN EUROPA.

En Alemania, el *German Federal Ministry of Education and Research* ha financiado la construcción de una planta de oxidación en agua supercrítica, que trabaja a 70 MPa y una temperatura inferior a los 500 °C.

Durante 3 años se han probado diferentes tipos de residuos en lo que han denominado proceso SUWOX [39]. El combustible que han empleado para compensar el poder calorífico de los residuos es el metanol y el tiempo de residencia es de entre 6,7 y 1,5 minutos.

Aplicando un factor de escala de 24, *B. Gerber* [39], ha calculado los costes de tratamiento para un biocida con amortizaciones de la planta a 5 y 10 años, obteniendo respectivamente 545 y 160 €/t para un flujo de 200 kg/h.

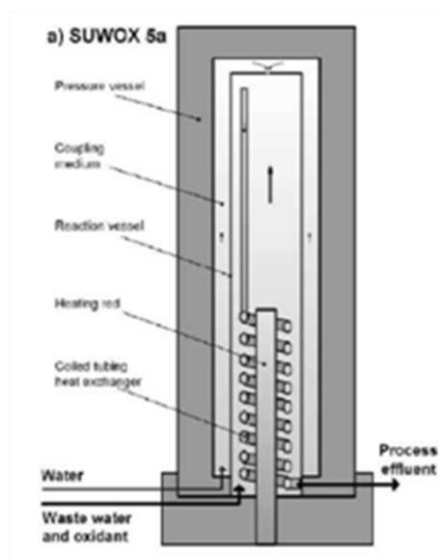


Fig. 15. Esquema del reactor SUWOX 5^a.

OASC PARA EL TRATAMIENTO DE FANGOS DE DEPURADORAS MUNICIPALES.

Uno de los campos de aplicación de la OASC con mayor volumen de mercado es la gestión de los lodos de depuradora. En Europa, la directiva 91/271/CEE está regulando la incorporación de sistemas de tratamiento de agua para la mayoría de los municipios urbanos antes del pasado 2005 [40]. Debido a la proliferación de estaciones de depuración, se está produciendo un aumento en la cantidad de lodos generados y una demanda creciente de planes adecuados de gestión.

El volumen de residuos generados es muy importante y justifica el desarrollo de sistemas que permitan reducirlo y abaratar los costes que su tratamiento genera. Este problema requiere de una solución técnica y viable capaz de ofrecer una alternativa al vertedero tradicional y que conduzca a un tratamiento sostenible de las aguas residuales urbanas.

En España por ejemplo, sólo se incineran del orden del 4,7 % de los residuos generados. Una instalación de OASC iría encuadrada en el marco legal de la Directiva IPPC 96/61/CEE donde se regulan las condiciones de explotación de estos sistemas de tratamiento basados en quemar los residuos. La OASC ofrece una alternativa a la incineración muy interesante para un residuo con un contenido en materia orgánica no demasiado grande, acompañado de un medio acuoso que puede representar el 80 % del total de caudal tratado.

Autores como *Ernest Gloyna* de la Universidad de Texas, iniciaron a principios de los 90 estudios exhaustivos sobre la aplicación de la oxidación en agua supercrítica al tratamiento de los fangos de depuradora [41]. En una comparación entre las salidas finales del lodo como vitrificación, oxidación

húmeda, incineración u oxidación en condiciones supercríticas, la OASC presenta la gran ventaja de resultar una solución final con una opción importante de recuperación de energía, permitiendo dar lugar a un producto libre de metales y con una importante reducción en volumen del fango.

La valorización de un fango de depuradora vía incineración u oxidación en agua supercrítica supone un ahorro muy importante de consumo de combustibles fósiles, lo cual supone una clara disminución en la emisión de contaminantes. El alto poder calorífico de los fangos estabilizados (4000 a 5000 kcal/kg) los convierte en un combustible muy atractivo y perfectamente sustitutivo de las tradicionales fuentes fósiles [42]. En el proceso OASC se estaría generando un vapor de agua a alta presión y temperatura con unas posibilidades muy grandes de aprovechamiento energético para producción de electricidad.

La política Europea va orientada hacia una contribución en el 2010 de un 12 % de las energías renovables, otorgando a los fangos un alto valor económico. En este sentido, recientes estudios publicados [43], han comparado el coste de tratamiento de los fangos por diferentes alternativas, entre las que se cuentan la incineración, oxidación húmeda y la oxidación en agua supercrítica, encontrando que para un nivel de sequedad del 10-25 % la OASC puede revelarse como una alternativa competitiva.

TÉCNICA	VALORACIÓN
<i>Dilución</i>	No es posible
<i>Biológico /físico/ químico</i>	Rentable económicamente y muy eficiente para concentraciones bajas con eficacias del 50 al 90%
<i>Evaporación solar</i>	Contaminación aire
<i>Vertido</i>	Problemas de afección al terreno. No corresponde con una buena política medio ambiental
TRATAMIENTOS TÉRMICOS.	
<i>Incineración</i>	Se necesitan concentraciones > 20% y está sujeta a la normativa de emisiones que hay que controlar. Temperatura requerida >>1000°C y $t_r > 2s$.
<i>Ozonización</i>	Limitado por la transferencia de materia. Lento. Produce productos orgánicos de bajo peso molecular.
<i>Oxidación húmeda</i>	Eficacia del 50 %, costoso, implica mezclas de dos fases y la solubilidad del oxígeno no es suficiente para lograr altas eficacias. T (175-320 °C); P (20-200 atm) t_r : 2h.
<i>Oxidación supercrítica.</i>	Eliminación completa de sustancias orgánicas. Tiempos de residencia muy bajos aptos para grandes volúmenes de tratamiento. Versátil. Posibilidad de recuperar energía el proceso. T (400-700°C) P (23-28 MPa)

Tabla 3. Comparación de algunas técnicas de tratamiento de los fangos de depuradora.

La compañía Hydroprocessing, LCC, en 2001, construyó una planta de OASC para el tratamiento de fangos de depuradora en Harlingen, Texas [44]. La instalación constaba de dos unidades de tratamiento y era capaz de gestionar 9,8 t/d de fango seco. El coste con respecto a la digestión anaerobia resultaba bastante inferior puesto que el fango no requiere ser deshidratado. La rentabilidad de la planta en el

balance económico se conseguía a través de la venta de energía a través, fundamentalmente de la corriente de agua caliente y también del CO₂ generado que se vendía como acidificante a una industria cercana para neutralizar el pH. El coste de tratamiento de los fangos en el balance económico era del orden de 180 \$/t fango seco (2002).

En la Fig. 16 se muestra un esquema general de tratamiento de un agua residual con la inclusión de una planta de oxidación en agua supercrítica en la línea de fangos para su tratamiento.

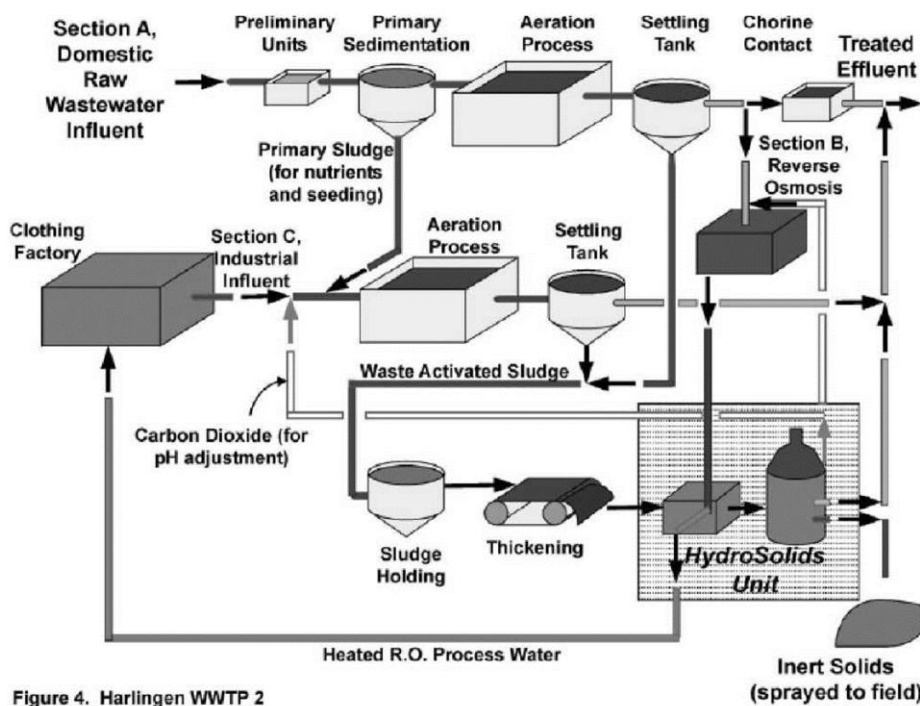


Figure 4. Harlingen WWTP 2 with HydroSolids® Unit

Fig. 16. Esquema y ubicación de la planta de OASC en el esquema de una EDAR.

2.4.2 APLICACIONES DE MENOR ESCALA.

La elaboración de pantallas de cristal líquido (LCD) para multitud de aplicaciones tecnológicas es hoy en día una fuente de producción de residuos con unas características muy concretas que pueden ser eliminados mediante oxidación en agua supercrítica. Un grupo de investigación Coreano está desarrollando esta vía de tratamiento [45].

También es posible aprovechar las propiedades del agua supercrítica como medio de reacción para la síntesis de productos con alto valor añadido. Se ha probado con éxito en la formación de nanopartículas de óxido de cinc con un alto interés en el campo de los catalizadores [46].

2.5 CONFIGURACIONES DE REACTORES OASC.

REACTORES TUBULARES

Los reactores tubulares presentan una relación superficie/volumen elevada. En el caso de la oxidación hidrotérmica, el objetivo de la investigación llevada a cabo en este tipo de reactor es obtener un régimen de flujo tipo pistón. En estas condiciones, el fluido reactivo avanza en porciones paralelas e independientes, es decir, sin intercambio de materia o calor. Así, las características del fluido solamente dependen de la variable de espacio situada a lo largo del reactor. En régimen estacionario, el flujo tipo pistón permite atribuir el mismo tiempo de residencia a todas las partículas que atraviesan el reactor. A causa de su sencillez, el reactor tubular es el más empleado en reactores de OASC, especialmente en instalaciones a escala de laboratorio dedicadas a estudiar la viabilidad de nuevas aplicaciones OASC [23], [47] o para determinar parámetros cinéticos o calores de reacción [48],[49],[50] y [51].

Ventajas

Los reactores tubulares presentan numerosas ventajas a nivel técnico, hidrodinámico y desde el punto de vista de la reactividad:

Técnicas: el reactor tubular puede construirse por simple soldadura de tubos disponibles comercialmente y se adapta satisfactoriamente a las altas presiones gracias a su elevada relación superficie/volumen.

Hidrodinámicas: con el fin de obtener régimen de flujo tipo pistón en el seno del reactor, es necesario que el fluido alcance velocidades elevadas, comprendidas entre 0,5 y 3 m/s, permitiendo evitar la deposición de partículas y producir un elevado grado de turbulencia para homogeneizar el medio de reacción.

Reactividad: este concepto de reactor permite controlar el tiempo de residencia del efluente y, por tanto, su conversión. Además, este tipo de reactor permite una mejor gestión de la energía producida por las reacciones exotérmicas.

Inconvenientes

Este tipo de reactor conlleva ciertas desventajas a nivel técnico. En efecto, al ser relativamente altas las velocidades de flujo en el interior del reactor, es necesaria una longitud de tubo que puede alcanzar la centena de metros con el fin de obtener un tiempo de residencia del orden de un minuto.

Diversos conceptos de reactores tubulares han sido concebidos para paliar los problemas de la exotermicidad de la reacción de oxidación y la precipitación de sales debido a las condiciones de funcionamiento a presión y temperatura supercríticas. A continuación se presentan las configuraciones de reactores más representativas que se han desarrollado.

REACTOR TIPO "MODELL"

Este reactor tubular incorpora el precalentador, la zona de reacción y la zona de refrigeración sobre un único tubo de diámetro constante, permitiendo la eliminación de volumen muerto [52]. Las elevadas velocidades de flujo permiten mantener las partículas sólidas en suspensión y arrastrarlas hacia la zona de refrigeración, en la cual las sales son redisolueltas. El residuo y el oxidante son inyectados en el reactor a 400°C y la elevación de la temperatura se limita a 600°C mediante el control de la concentración de materia orgánica a tratar. Este tipo de reactor fue empleado para tratar lodos de depuradora con un 10 % en peso de sólidos.

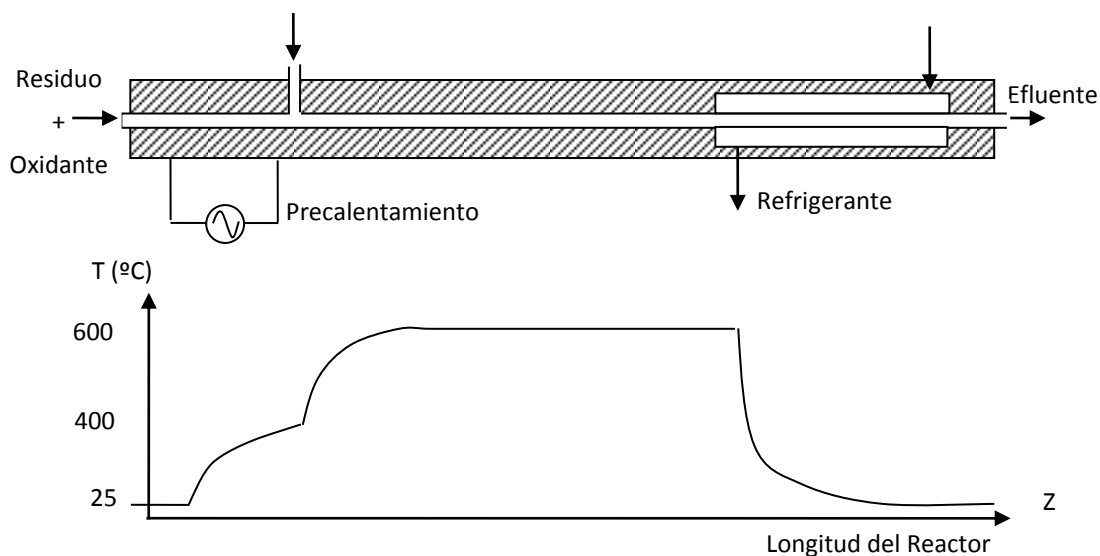


Fig. 17. Esquema del reactor tubular tipo "Modell" y perfil de temperatura.

Ventajas: Este concepto de reactor permite el transporte de partículas sólidas, tales como las sales, que finalmente pueden resolubilizar en la parte fría. Además, el sistema permite la posibilidad de utilizar en línea medios de limpieza mecánica como cepillos, etc.

Inconvenientes: La gestión de la exotermicidad es difícil y no existe procedimiento de parada rápida de la reacción en el reactor en caso de sobrecalentamiento.

REACTOR TIPO "CHEMATUR"

Este tipo de reactor permite un control de la exotermicidad de la reacción de oxidación. Tal y como se muestra en la **Fig. 18**, el oxidante se inyecta en diversos puntos a lo largo del reactor. La

primera de las inyecciones tiene lugar a una temperatura de 400°C a la entrada del reactor, en una cantidad en defecto respecto a la carga orgánica. Cuando el oxidante es prácticamente consumido y la temperatura alcanza su valor máximo (aproximadamente 600°C), se realiza una inyección de agua fría para reducir la temperatura del medio de reacción hasta 400°C. A continuación, se efectúa una nueva inyección de oxígeno, conduciendo a un nuevo aumento de la temperatura hasta un valor próximo a los 600°C. Una nueva inyección de agua fría se lleva a cabo para volver a reducir la temperatura del medio de reacción hasta los 400°C. Esta regulación se repite a lo largo del reactor hasta la completa destrucción de la materia orgánica presente en el residuo. Este concepto ha sido desarrollado y comercializado por la sociedad «Chematur Engineering». Esta sociedad ha desarrollado varias aplicaciones industriales como son los procesos Aquacat® y Aquacritox®.

Ventajas: De forma análoga al concepto de reactor Modell, permite el transporte de partículas sólidas y de sales, pero se diferencia por el control de la exotermicidad por medio de inyecciones de agua fría.

Inconvenientes: Las multi-inyecciones de agua conllevan una fatiga térmica en diversas zonas del reactor. Además, el consumo de agua de refrigeración y la potencia necesaria para bombearla son importantes, además de producir una dilución del efluente.

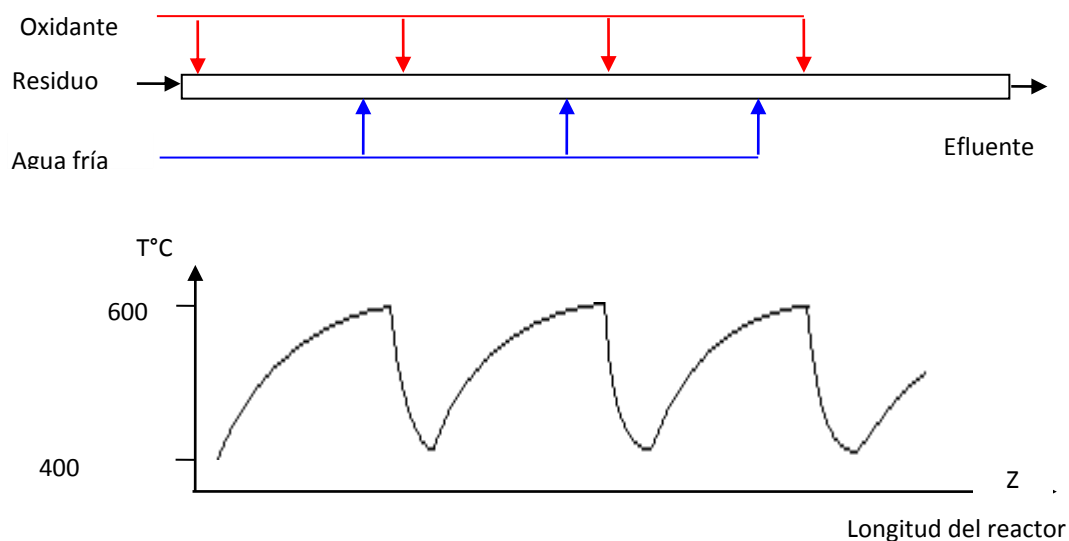


Fig. 18. Esquema del reactor tubular tipo "Chematur" y del perfil de temperatura.

REACTOR TIPO "HOO"

Este concepto de reactor ha sido desarrollado en Francia, en el Instituto de Química de la Materia Condensada de Burdeos, ICMCB [53]. Tal y como muestra la **Fig. 19**, la invención consiste en inyectar el oxidante (O_2) en diversos puntos del reactor y comenzar la reacción de oxidación a partir de 250°C.

Este tipo de reactor permite un control del proceso a partir de la regulación de la cantidad de oxidante inyectada en cada punto. El comienzo de la reacción a 250°C permite tratar una carga orgánica mayor y generar en el proceso una cantidad de calor más importante que es posible valorizar en forma de vapor a la salida del sistema.

Este tipo de reactor se ha empleado en varios estudios realizados a diferentes alimentaciones como quedan recogidos en la bibliografía [54], [55] y [56].

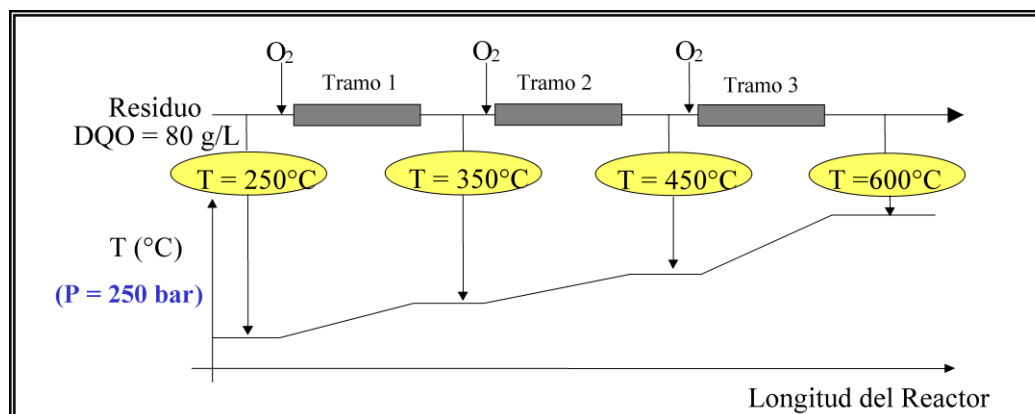


Fig. 19. Perfil de temperatura teórico para el reactor multi-inyección HOO.

Ventajas: Este concepto permite un buen control térmico del proceso gracias a la multi-inyección del oxidante. Además, puesto que la reacción comienza a 250°C, es posible eliminar un intercambiador de calor para precalentar el fluido desde 250°C hasta 400°C.

Inconvenientes: La gestión de sales se basa en mantener altas velocidades de flujo, pero puede no ser suficiente para altas concentraciones o generación de sales adherentes a la pared del reactor. No existe procedimiento de parada rápida de la reacción en el reactor en caso de sobrecalentamiento

REACTOR TUBULAR COAXIAL

Estos reactores están constituidos por una doble carcasa donde uno o varios reactivos son precalentados en la parte anular del reactor por intercambio de calor con la parte central del reactor donde tiene lugar la reacción de oxidación [57].

El reactor coaxial vertical está constituido por un filtro a la entrada de la parte interna del reactor con el objetivo de eliminar las partículas que caen en la parte inferior del reactor. Casal y Schmidt [58], emplean este tipo de reactor en su aplicación SUWOX en el cual el diclorometano es tratado durante más de 1000 h., con tiempo de residencia entre 22-224s, 420-460°C y 400 bar alcanzando porcentajes de eliminación mayores de 99,99 %.

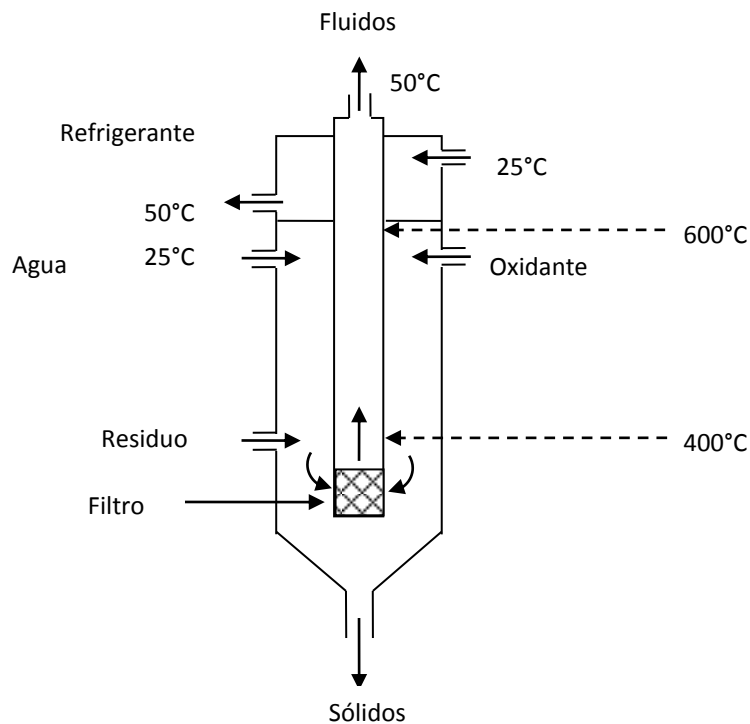


Fig. 20. Esquema del reactor tubular vertical coaxial.

Ventajas: Este concepto permite gestionar las sales y las partículas sólidas por separación en el interior del medio de reacción y utiliza el calor producido en la zona de reacción para precalentar el residuo y el oxidante.

Inconvenientes: Su puesta en marcha es difícil y su mantenimiento requiere frecuentes paradas. Por otro lado, un régimen de flujo pistón es poco probable en el interior de la zona de reacción. La presencia de un filtro a la entrada de la zona reactiva necesita su revisión periódica para evitar su colmatación por las partículas filtradas y por aquellas sales que se forman en la zona de reacción y que caen sobre el filtro.

REACTOR TUBULAR DE PARED POROSA

Este tipo de reactor, conocido comúnmente como “transpiring wall reactor”, ha sido desarrollado para aportar una solución a los problemas de transferencia de calor, de precipitación de sales y de corrosión de los reactores de oxidación hidrotérmica en condiciones supercríticas [59]. Varias sociedades y organismos de investigación utilizan esta tecnología (Aerojet General Corporation, Foster Wheeler (USA), Der Forschungszentrum en Karlsruhe (Alemania), etc).

Este tipo de reactor está constituido por dos tubos concéntricos. El residuo y el oxidante son inyectados en el tubo interno, mientras que por la parte anular entre la pared externa del reactor y la pared porosa circula agua. El agua está a una presión ligeramente superior a la presión interna del

reactor, de modo que pueda atravesar los poros y crear una película protectora de agua a lo largo de la pared interna de la zona de reacción. Esta película permite a su vez solubilizar las sales y evitar su deposición sobre la pared, además reduciendo la corrosión de la pared que soporta la presión del sistema. Este sistema permite concebir los reactores en acero inoxidable como material que aguante la presión y utilizar paredes porosas cerámicas [60] o de aleaciones con alto contenido en níquel.

Ventajas: Este concepto evita la deposición de partículas sólidas y de sales sobre las paredes de la zona de reacción, limitando la corrosión, por lo que es posible utilizar acero inoxidable como material de construcción del reactor.

Inconvenientes: Análogamente al concepto de reactor Chematur, la adición de agua en la zona de reacción conlleva una dilución del residuo. Por otro lado, en la zona de reacción no existe realmente un régimen de flujo tipo pistón. Por último, el coste de construcción del equipo es mucho más elevado que el de un reactor tubular convencional.

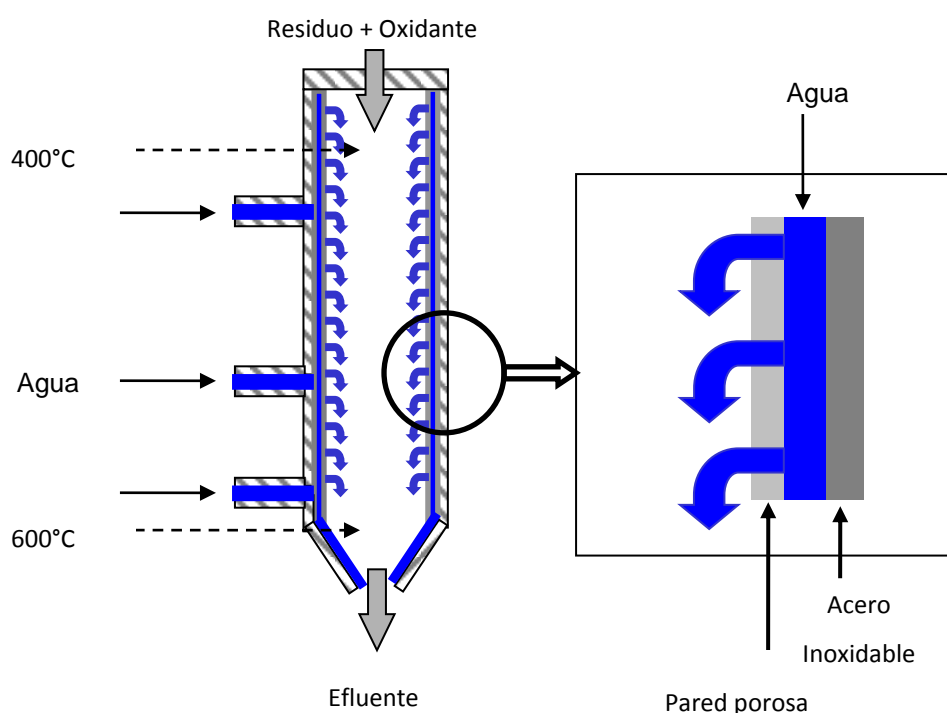


Fig. 21. Esquema del reactor tubular de pared porosa.

Tras haber descrito el concepto de reactor tubular y revisar las diferentes soluciones propuestas para estos reactores, a continuación se describirán de la misma forma los sistemas que corresponden a la categoría de reactores de tanque.

REACTORES DE TANQUE

Estos reactores se caracterizan por una geometría cilíndrica y una relación longitud/diámetro inferior a 10. El concepto de este tipo de reactor permite gestionar mejor el fenómeno de precipitación de sales y proteger más fácilmente las paredes del reactor contra la corrosión por simple encamisado de reactor. Estos reactores se adaptan bien a los efluentes corrosivos y con alto contenido en sales. La gestión térmica de este tipo de reactores es más delicada que para los reactores tubulares, por el hecho de que las superficies de intercambio puestas en juego son mucho menores.

Desde el punto de vista del tratamiento del efluente, el reactor tanque es menos eficiente que el reactor tubular, ya que dicho reactor está basado en el hecho de que la concentración a la salida es la misma que la del interior del reactor. Puesto que esta concentración a la salida debe ser pequeña, las velocidades de reacción en el interior del reactor no son elevadas, siendo necesario un volumen de reactor mucho mayor que en el caso de un reactor tubular que alcance la misma conversión.

Estos reactores son los únicos utilizados actualmente para los efluentes corrosivos que contengan concentraciones de halógenos superiores a 1 g/l.

Ventajas

Los reactores de tanque presentan numerosas ventajas a nivel técnico, hidrodinámico y térmico.

Técnicas: Estos reactores, al tener una pequeña relación longitud/diámetro, pueden incorporar fácilmente encamisados que protejan las paredes del mismo (titanio, cerámica, etc.)

Hidrodinámicas: El régimen de flujo cuasi-laminar en el interior de estos reactores permite una separación por gravedad de las sales que precipiten. Para mejorar la hidrodinámica de estos reactores, es posible introducir elementos mecánicos como deflectores, etc.

Térmicas: Este tipo de reactores funciona en régimen isotérmico, de modo que al no existir distribución espacial de temperatura, el aislamiento térmico es más simple.

Inconvenientes

Los inconvenientes se sitúan a nivel técnico e hidrodinámico, pero también a nivel de la reactividad.

Técnicos: La construcción de un reactor con encamisado puede ser compleja para ensamblar las piezas sin perder la estanqueidad de la zona de reacción.

Hidrodinámicas: La hidrodinámica del reactor es compleja, siendo difícil obtener una concentración homogénea en el interior de la zona de reacción, así como tiempos de residencia uniformes por presencia de volúmenes muertos y caminos preferenciales.

Reactividad: El hecho de no existir una concentración homogénea puede generar la presencia de puntos calientes y de tasas de conversión de DQO variables a lo largo del tiempo.

Varios conceptos de reactores de tanque han sido concebidos para gestionar la formación de sales y la transferencia de calor. A continuación se presentan las configuraciones de reactores más representativas que se han desarrollado.

REACTOR TIPO "MODAR"

Este concepto de reactor fue propuesto en los años 80. Se trata de un reactor a alta presión dividido en dos zonas: una zona superior supercrítica y una zona inferior subcrítica. El residuo y el oxidante son inyectados en la zona superior, donde tiene lugar la reacción de oxidación. Las sales inorgánicas que precipitan en esta misma zona caen por gravedad hacia la zona inferior subcrítica donde son redisueltas y evacuadas por la parte inferior del sistema, mientras que el efluente de reacción abandona el reactor por la parte superior [61].

En los Estados Unidos, la sociedad "General Atomics" ha propuesto para el tratamiento por oxidación hidrotérmica de residuos del departamento de defensa, un reactor tipo Modar en corriente descendente protegido de la corrosión por un encamisado de titanio y equipado de un sistema de eliminación de sales. Se han realizado con éxito diversos experimentos con soluciones conteniendo sales hasta concentraciones del 20% en masa, de lodos de depuradoras municipales con materia sólida hasta un 10,7% y de lodos industriales conteniendo hasta un 27% en peso de sólidos.

Ventajas: La exotermicidad de la reacción y la precipitación de sales son gestionadas satisfactoriamente por separación gravitatoria y redisolución en la zona subcrítica. La utilización de materiales resistentes a la corrosión, por medio de encamisados, permite minimizar la corrosión del reactor.

Inconvenientes: La inyección de agua a fin de mantener la zona subcrítica a 280°C es considerable y conlleva una dilución del residuo.

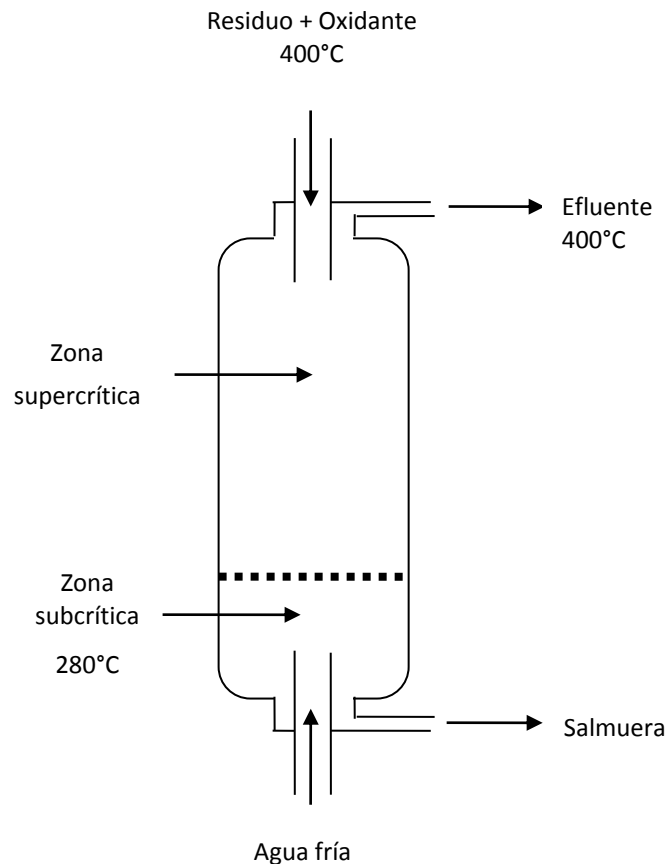


Fig. 22. Esquema del reactor de tanque tipo Modar.

REACTOR DE DOBLE CARCASA

Este reactor está diseñado para salvar los efectos de la presión, de la temperatura y del medio de reacción sobre los materiales empleados [62]. El residuo y el oxidante se inyectan de forma separada en dos puntos del reactor. El residuo se inyecta a 25°C en la zona exterior de la carcasa (construida en acero inoxidable) y utiliza el calor de reacción de la zona de reacción para alcanzar los 400°C, a nivel de la entrada de la zona de reacción donde se inyecta el oxidante (construida en Inconel con un pequeño espesor, gracias a que existe la misma presión a ambos lados de esta pared). En esta zona, los reactivos se ponen en contacto y se inicia la reacción hasta que la temperatura alcanza los 600°C. La zona de reacción puede contener un lecho de esferas de alúmina para mejorar la eficacia del reactor [63] [64] emplean este tipo de reactor para tratar residuos con alta concentración de amonio alcanzando eliminaciones prácticamente totales del residuo.

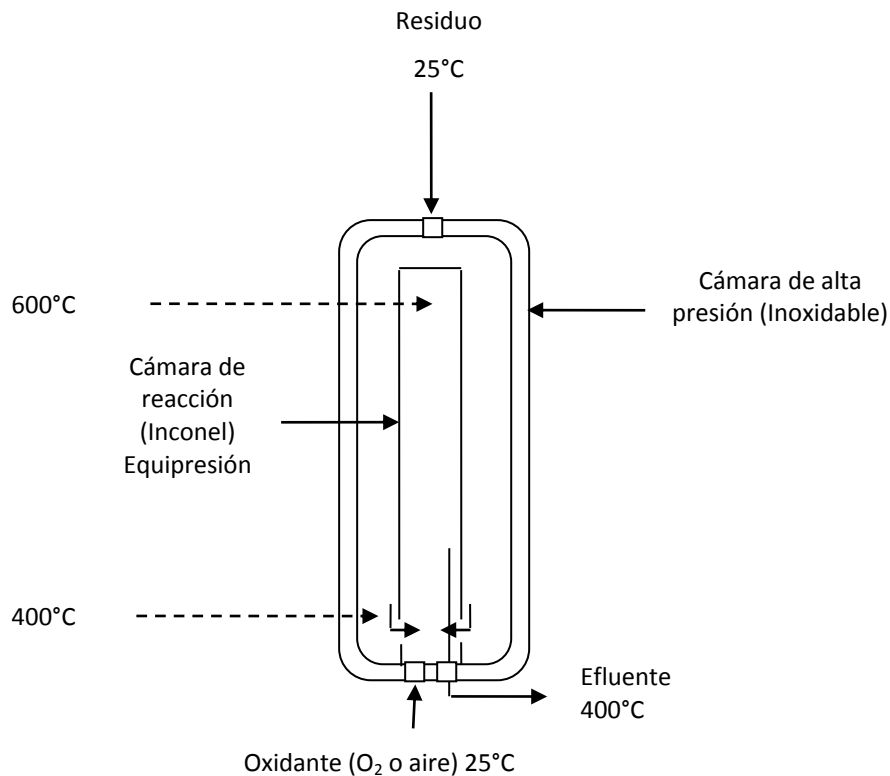


Fig. 23. Esquema del reactor de doble carcasa.

Ventajas: Puesto que la zona de reacción no soporta la presión del sistema, puede construirse de pequeño espesor, lo que favorece la transmisión de calor y reduce su precio considerablemente, por lo que puede considerarse como material fungible. El precalentamiento de los reactivos tiene lugar por transferencia de calor desde la zona de reacción.

Inconvenientes: La gestión de sales es inexistente en este sistema y la evaluación de los tiempos de residencia son aproximativos.

Este concepto de reactor ha sido optimizado introduciendo un agitador en el interior de la zona de reacción para evitar la precipitación de sales y mejorar la homogeneidad del medio y así reducir el volumen del reactor [65], [66].

REACTOR HÍBRIDO "MODAR – DOBLE CARCASA"

Este reactor ha sido diseñado por la sociedad japonesa "Organo Corporation" [67]. El sistema está constituido por una cámara interna de reacción construida en Inconel 625 o Hastelloy C-276 de pequeño espesor, encontrándose a la misma presión que la cámara exterior, tal y como ocurría en el reactor de doble carcasa. La cámara de reacción está compuesta de dos zonas como ocurría en el

concepto Modar, una zona inferior subcrítica (refrigerada por agua fría) donde las sales se redisuelven y una zona supercríticas de reacción y de precipitación de sales.

Ventajas: La corrosión se controla gracias a la cámara de reacción « fungible » de pequeño espesor (desacoplamiento de la influencia de la corrosión y de la presión). Los reactivos presentes en la doble carcasa son precalentados directamente por transferencia de calor desde la cámara de reacción. La gestión de sales se efectúa por redisolución en la zona fría.

Inconvenientes: Los tiempos de residencia y las tasas de conversión son difíciles de controlar. La cantidad de agua inyectada para mantener la zona inferior en condiciones subcríticas no es despreciable, lo que produce una dilución considerable del residuo.

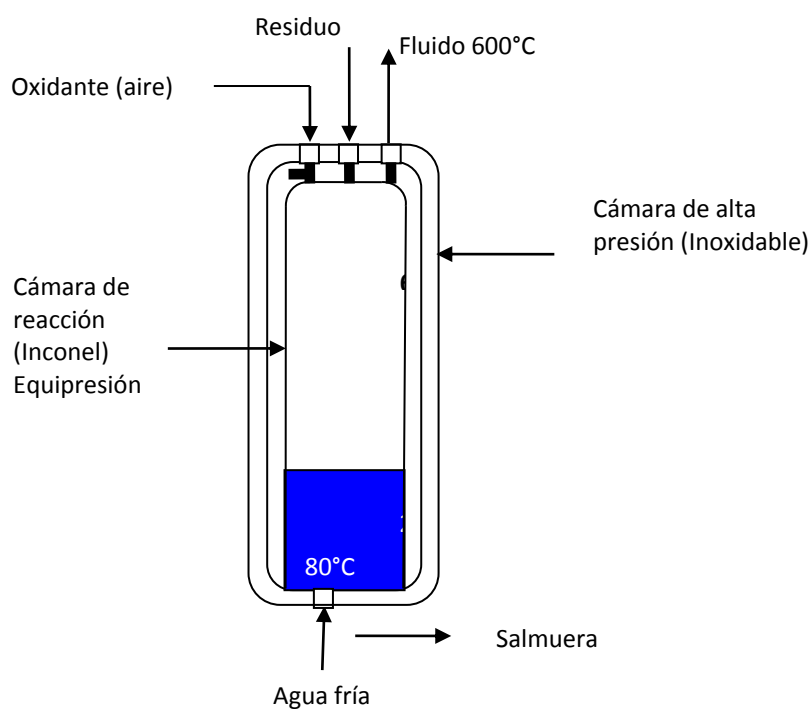


Fig. 24. Esquema del reactor de tanque híbrido "Modar - Doble carcasa".

Este estado de desarrollo de los reactores de oxidación hidrotermal permite hoy seleccionar el tipo de reactor (tubular o de tanque) en relación a los otros y permite orientar la elección de un concepto en función del carácter corrosivo del residuo a tratar. En efecto, parece que los reactores de tanque con encamisado son los más desarrollados para el caso de residuos clorados o con alto contenido en sales. Sin embargo, un reactor tubular construido en Inconel 625, utilizado para residuos orgánicos (con pequeño contenido en halógenos), permite un mayor rendimiento en la destrucción del residuo y una mejor gestión térmica del proceso. No se excluye, sin embargo, la posibilidad de acoplar

ambos conceptos combinando un reactor de tanque y un reactor tubular en función del avance de la reacción de oxidación hidrotermal.

Además de los reactores presentados en este apartado existen los denominados Quemadores hidrotérmicos de carcasa refrigerada. Estos equipos están diseñados para evitar los problemas de corrosión y deposición de sales pues la alimentación se precalienta a temperaturas moderadas (<300°C). La alimentación debe tener un contenido orgánico tal que al entrar en contacto con el oxidante se produzca una autoignición de modo que se genere una llama hidrotérmica en la que se alcanzan temperaturas superiores a los 1000°C. El tiempo de reacción en la llama es de microsegundos, pero las elevadas temperaturas consiguen la combustión de los compuestos. Alrededor de la llama fluye una corriente de agua subcrítica por lo que las altas temperaturas no llegan a las paredes del reactor [68]. En la **Fig. 25** se presenta un detalle de la cámara de ignición.

Actualmente existe en la bibliografía diversos estudios empleando este sistema para analizar más en profundidad la formación de las llamas hidrotérmicas [69][70][71][72]. Serikawa y col. [73] analizaron la influencia de la concentración del isopropanol en la formación de llama hidrotérmica en el proceso OASC. No se observó formación de llama hidrotérmica en concentraciones menores del 2 % en volumen de isopropanol y un coeficiente de exceso $n = 1,8$. Con este mismo coeficiente, entre 2-5 % en volumen de isopropanol se obtienen llamas esporádicas. La duración de estas llamas está alrededor de 0,5-3 s y la ignición y extinción se repiten durante unos 10 s. Llamas hidrotérmicas similares se observaron en otros experimentos empleando hexano y bifenilo como combustible, mostrando que la generación de llama hidrotérmica en OASC no es solo del isopropanol. Para concentraciones mayores del 5% se observa llamas continuas. La concentración máxima estudiada en este caso es del 6% en volumen de isopropanol para no superar la temperatura máxima de diseño del reactor.

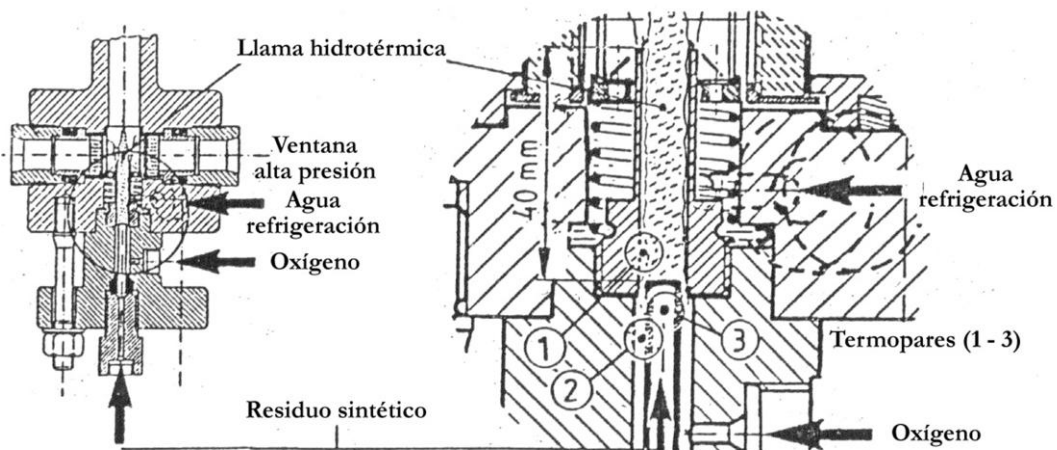


Fig. 25. Detalle de la cámara de ignición utilizada en el equipo denominado “quemador hidrotérmico de carcasa refrigerada”, desarrollado en el instituto tecnológico suizo en Zurich (ETH) [68].

Tras haber detallado los diferentes tipos de reactores que permiten llevar a cabo la oxidación hidrotérmica, en el siguiente apartado se presentan las instalaciones industriales desarrolladas a partir de dichos conceptos.

MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

A lo largo de esta sección se describirán las propiedades más importantes y los criterios de selección de los materiales utilizados en las plantas de alta presión, haciendo referencia en particular a las aplicaciones dentro de la planta de OASC.

En general, los materiales que se utilizan en la construcción de plantas de Oxidación, deben tener un buen comportamiento en servicio en condiciones de alta presión y temperatura.

Para diseños donde se requieran grandes cantidades de material se buscará un acero que pueda cubrir la aplicación con el menor coste posible. Por ejemplo, las carcasas de recipientes de volumen grande se suelen construir en aceros inoxidable. Sin embargo, en los servicios extremos que requieren unas determinadas propiedades en las condiciones de servicio, por ejemplo alta temperatura, se requiere un material capaz de solucionar la aplicación concreta.

En resumen, en las plantas de oxidación, se pueden emplear o estudiar los siguientes materiales metálicos:

- Aceros inoxidables.
- Aleaciones especiales.
- Aleaciones de titanio.

De todos ellos se indicarán las características más destacadas de cara a su aplicación en la construcción de una planta de OASC.

ACEROS INOXIDABLES.

Este acero se utiliza en aplicaciones donde se requiera gran cantidad de material en términos de masa puesto que su precio es más competitivo que el de las aleaciones especiales, del orden de 10 veces menor.

En situaciones de trabajo donde se manejan o transportan residuos con un alto contenido acuoso, se aconseja el uso de acero inoxidable debido a los problemas de corrosión.

En las plantas de OASC, se utiliza en:

- Carcasa de presión.
- Conducciones.
- Accesorios y válvulas.

PROPIEDADES MECÁNICAS.

La **Tabla 4** resume las propiedades mecánicas de los aceros inoxidable utilizados en las plantas OASC.

ACEROS ESPECIALES: Aceros Inoxidables		
AISI 304	<i>Fe/Cr18/Ni10</i>	
AISI 316	<i>Fe/Cr18/Ni10/Mo 3</i>	

PROPIEADES	AISI 304	AISI 316
Resistividad eléctrica (uOhm)	70-72	70-78
Densidad (g/cm ³)	7,93	7,96
Punto fusión (°C)	1400-1455	1370-1400
% alargamiento	<60	<60
Dureza Brinell	160-190	160-190
Módulo elasticidad (GPa)	190-210	190-210
Resistencia Tracción (MPa)	460-1100	460-860
Coef. Expansión térmica (20-100°C) (x10 ⁻⁶ K ⁻¹)	18	16-18
Conductividad térmica a 23 °C (w/mK)	16,3	16,3

Tabla 4. Composición/propiedades más relevantes de los aceros inoxidable empleados en las plantas OASC.

COMPOSICIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE FABRICACIÓN

Todos los aceros inoxidable son aleaciones de hierro con, al menos, un 10,5 % de cromo que permite formar una capa superficial de óxido de cromo Cr₂O₃ que lo protege y aísla del ambiente de servicio [74].

Los dos aceros comparados, 304 y 316, austeníticos, son no magnéticos en recocido y se endurecen únicamente en frío. La principal diferencia entre ambos es la ligera aleación con molibdeno del 316 que aumenta su resistencia frente al ataque de los cloruros. Ambos cristalizan igual, en cúbica centrada en caras y cuanto menor es el contenido en carbono, caso del 316, mejor es su resistencia en estructuras soldadas.

En ocasiones se pueden allear ligeramente con pequeñas cantidades de níquel, titanio, cobre, nitrógeno o molibdeno para mejorar la resistencia a la corrosión, maleabilidad y ductilidad. No obstante, siempre que se busquen propiedades más específicas, el precio del acero se verá incrementado.

ALEACIONES ESPECIALES.

Las aleaciones níquel-cromo son uno de los materiales más ampliamente utilizados en los procesos que emplean agua supercrítica, siendo el Inconel 625 o el Hastelloy C-276 los más comunes en

las distintos diseños de reactores. Están formadas por níquel-cromo en diferentes proporciones y con cantidades menores de otros metales para manipular determinadas propiedades mecánicas.

Se emplean para cubrir las especificaciones de diseño cuando estas no pueden ser resueltas por otros materiales más económicos, como el inoxidable. En las plantas de OASC se implementan en las partes del reactor que trabajan a temperaturas superiores a los 400 °C en atmósferas oxidantes.

PROPIEDADES MECÁNICAS.

El níquel y el cromo son excelentes componentes para dotar al material de resistencia frente a la corrosión generada tanto por atmósferas reductoras como oxidantes. Estas aleaciones no se fragilizan con temperaturas moderadas ni criogénicas. Poseen buena resistencia a la tracción y a la fatiga y presentan muy buenas propiedades de fluencia y de rotura aunque las temperaturas de servicio sean altas [75].

ALEACIONES ESPECIALES. Inconel	
Inc. 600	Ni72/Cr16/Fe 8
Inc. 625	Ni61/Cr22/Mo 9/Fe 5 Aleación Resistente a la Corrosión
Inc. 718	Ni53/Fe19/Cr19/Nb/Mo/Ti Resistente al calor
Inc. 750	Ni74/Cr15/Fe/Ti/Al/Nb

PROPIEADES	600	625	718	X750
Resistividad eléctrica (uOhm)	103	129	125	122-124
Densidad (g/cm ³)	8,42	8,44	8,19	8,25
Punto fusión (°C)	1370-1425	1290-1350	1260-1335	1390-1425
% alargamiento	<50	<40	<15	<20
Dureza Brinell	120-290		240-410	150-280
Resistencia Tracción (MPa)	600-1200	950	800-1360	700-1250
Coef. Expansión térmica (20-100°C) (x10 ⁻⁶ K ⁻¹)	11,5-13,3	12,8	13,0	12,6
Conductividad térmica a 23 °C (w/mK)	14,8	9,8	11,2	12,0

Tabla 5. Composición y propiedades más relevantes de aleaciones de Inconel.

En las aleaciones de Inconel se suelen completar las características básicas del sistema níquel-cromo mediante otros elementos que se adicionan según la necesidad de la aplicación concreta a la que irá destinado el material.

El Inconel 600 [76] puede considerarse como el modelo base de este tipo de compuestos. Resiste a la corrosión causada por el ión cloruro, empleándose frecuentemente en componentes de hornos, en procesos químicos y alimentarios, en la ingeniería nuclear y para electrodos de chispas. Para mejorar la resistencia mecánica y a la corrosión, el modelo 625 incorpora mayores cantidades de Cromo y Molibdeno [76]. Esto también podría conseguirse con el Cobalto o el Tungsteno. La adición de

aluminio, titanio y niobio aumentan la resistencia del material, como ocurre en el caso del Inconel 718 y 750.

COMPOSICIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE FABRICACIÓN

En general, casi todos los Inconel tienen cantidades de hierro que pueden variar entre el 1 y el 20%, sin embargo, son los demás elementos aleantes los que realmente condicionan sus propiedades.

El alto porcentaje de níquel es el responsable de la gran resistencia del material a la corrosión generada por compuestos orgánicos e inorgánicos y a los cloruros. La presencia de cromo da a las aleaciones un mejor comportamiento en ambientes oxidantes a temperaturas altas y una protección frente a compuesto sulfurosos. El inconel 600 podría llegar a sufrir corrosión por craking en el caso de combinar el servicio a temperatura muy alto con restos de metales como el mercurio.

Su estructura se puede considerar como una disolución sólida con carburos y nitruros de cromo y titanio que se insertan dispersos con formas angulares en la matriz de Ni-Cr.

Generalmente estos compuestos no se ven afectados por tratamientos térmicos, siendo bastante estables a temperaturas elevadas y los responsables de la resistencia a medios agresivos en la zona intergranular.

El Inconel 625, presenta la ventaja con respecto al 600 de ser muy resistente en ambientes muy salinos a temperaturas de hasta 316 °C [77]. Es muy fácil de fabricar y algo más ligero que otras versiones de Inconel. Su conductividad térmica puede variar desde 9.8 a 20,8 W/m°C lo cual le convierte en un mejor conductor del calor que el Inc600. Esta aleación puede considerarse prácticamente inmune a la corrosión por pitting, crevice y al ión Cl- por lo que se emplea mucho en las hélices de propulsión de los submarinos.

Las propiedades mecánicas de los Inconel pueden variar mucho según cómo se haya conformado el material, o el tratamiento térmico que haya recibido. Mediante un recocido es posible eliminar tensiones internas y regenerar el material. Aquellas piezas que han sufrido cambios muy bruscos de temperatura pueden tratarse mediante un normalizado para disminuir las tensiones generadas y para uniformar el tamaño de grano, distribuyendo así de modo homogéneo las propiedades a lo largo de todo el material [78], [79].

En cuanto a la soldadura de los materiales, para el Inc600 se puede emplear el electrodo convencional 182 para la soldadura en arco o el hilo 82 en tungsteno para la soldadura con gas. En el caso del Inc625 se necesita el electrodo 112 y el hilo 625 para las dos técnicas señaladas.

NUEVOS MATERIALES. ALEACIÓN DE TITANIO.

El último de los materiales empleados en las plantas OASC es una aleación de titanio muy resistente a temperaturas altas, muy ligera y que permite trabajar a temperaturas cercanas a los 500°C. Sin embargo, este material es frágil si se curva o se somete a torsión.

El titanio puro tiene como principal ventaja su baja densidad, 4,5 g/cm² combinada con un punto de fusión, 1650 °C y un módulo elástico bastante altos. Las aleaciones de este metal con otros elementos son muy fuertes pero también poseen una gran ductilidad lo que permite forjarlas y maquinarias de un modo sencillo. Sin embargo, de cara a su aplicación a un proceso como el de OASC, su principal limitación se encuentra en su reactividad química con otros materiales a temperaturas elevadas [74].

NUEVOS MATERIALES. Aleaciones de titanio					
Aleación titanio		Ti ₃ Al _{2,5} V			
C	< 0,08 %	V	2,0-3,0 %	H2	< 0,015 %
N ₂	< 0,03 %	Al	2,5-3,5 %	Ti	Base
O ₂	< 0,15 %	Fe	< 0,25 %		

PROPIEADES	
Resistividad eléctrica (uOhm)	124
Densidad (g/cm ³)	4.48
Punto fusión (°C)	1704
% alargamiento	15-17
Dureza Rockwell	15
Módulo elasticidad (GPa)	91
Resistencia Tracción (MPa)	621-740
Conductividad térmica a 23 °C (w/mK)	7,6
Resistencia mecánica al 0,2% (MPa)	483-607
Tensión de rotura (MPa) (1000h, 250°C)	421

Tabla 6. Composición y propiedades del Ti₃Al_{2,5}V

COMPARACIÓN ENTRE MATERIALES.

Existen grandes diferencias entre los materiales que se suelen utilizar en las plantas de OASC. Todos los aceros presentan densidades parecidas, del orden de 8 g/cm³ mientras que la aleación de titanio es casi la mitad de ligera. Sin embargo, los puntos de fusión oscilan entre los 1300 - 1400°C de los Inconel y aceros inoxidable y los 1700 °C de la aleación de titanio.

La resistencia mecánica del material condiciona muchas veces su ductilidad y esto se ve reflejado en las propiedades de resistencia a la tracción, en el alargamiento y en su dureza.

Entre los Inconel, el 625 empleado es el que mejores propiedades medias presenta, puesto que tiene una resistencia mecánica media de unos 950 MPa con un 40 % de alargamiento. La versión 600 es algo más dúctil, pero también menos resistente, mientras que el inconel 718 es muy poco dúctil y muy resistente. Estas propiedades tan extremas pueden dar problemas en el mecanizado del material y a la hora de soldarlo. Por ejemplo el Inc718, resistente al calor hasta 700 °C, se fragilizaría por endurecimiento muy rápido si se sobrepasan las condiciones máximas de servicio en temperatura, mientras que los Inc 600 y 625 tienen un margen mayor en este campo.

El Inc718 sería con mucho el más duro de todos los materiales de trabajo, si bien los aceros inoxidable tienen propiedades del mismo orden de magnitud que los inconel 600 y 625 para temperaturas de servicio moderadas. En este sentido para una aplicación a baja-media temperatura el material óptimo es, sin duda, el acero inoxidable.

Más ligero, muy resistente, muy duro y poco dúctil, la aleación de titanio es ideal para condiciones de servicio no muy exigentes, principalmente refrigeradas, donde sea fundamental aligerar peso del equipo.

La **Tabla 7** recoge de modo transversal los principales valores de referencia de algunas de las propiedades mecánicas más interesantes de estos materiales.

Material	Densidad (g/cm ³)	Punto fusión máximo (°C)	% Alargamiento	Resistencia Tracción (MPa)	Dureza
Inc600	8,42	1370	< 50	600-1200	120 DB
Inc625	8,44	1290	< 40	950	
Inc718	8,19	1260	< 15	800-1360	240 DB
AISI304	7,93	1400	< 60	460-1100	160-190 DB
AISI316	7,96	1370	< 60	460-860	160-190 DB
Ti₃Al_{2,5}V	4,48	1704	< 15	621	15 DR

Tabla 7. Comparación de propiedades entre los principales materiales en servicio de la planta.

COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS MATERIALES.

Una vez determinado el material más adecuado para cada aplicación dentro de una planta de oxidación, se ha de considerar el tipo concreto de residuo con el que se va a trabajar y las características que aporta al medio.

Se debe tener en cuenta el pH del residuo y el contenido en heteroátomos ya que son los potenciales generadores de ácidos que atacarán después a los materiales.

Por ejemplo, mientras que el titanio trabaja muy bien en ambientes de HCl, tiene una resistencia muy mala frente a H₂SO₄ y H₃PO₄ a temperatura de 400 °C [80]. La corrosión es máxima en

este caso en condiciones subcríticas y próximas al punto crítico, porque los ácidos y bases están muy disociados y los pH son extremos en un medio bastante denso.

En general, existen pocos datos de potenciales electroquímicos para materiales metálicos en medios acuosos a temperatura elevada [81]. Se han llevado a cabo estudios sobre Hastelloy C-276 y se han obtenido las curvas de polarización en medio acuoso y pH ácido para observar el comportamiento de las sales de los metales en medio supercrítico.

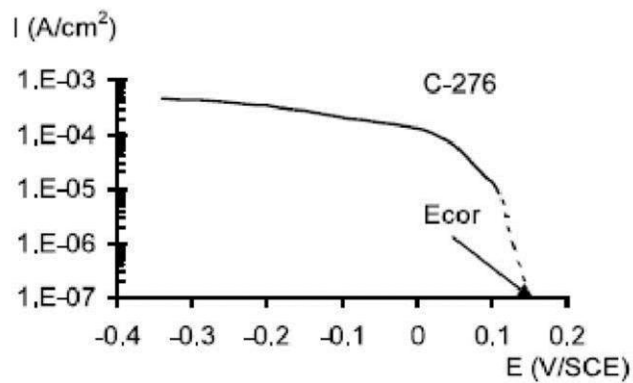


Fig. 26. Curva de polarización C-270.

El comportamiento de los óxidos de Cromo, que pasivan los aceros inoxidable y las aleaciones especiales, es clave en la protección frente a la corrosión. A temperaturas moderadas, estos óxidos son muy solubles y se produce una pérdida importante de material, mientras que en valores de temperatura del orden de 500 °C el comportamiento se invierte y el proceso no es tan favorable [82]. Este aspecto ha de tenerse en cuenta en el diseño a la hora de prevenir posibles fallas de los materiales.

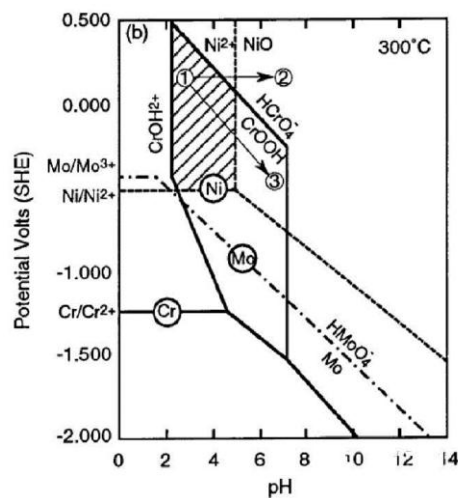


Fig. 27. Potencial electroquímico vs pH para óxidos de Cr, Ni, Mo constituyentes de los aceros.

A pH ácidos aumenta la concentración de níquel y es menor la de cromo y molibdeno. Se produce un proceso de dealloying en medio ácido. A pH altos por el contrario, aumenta la estabilidad de las especies derivadas de Cr, Ni y Fe, mejorando la estabilidad del material. El pH afecta mucho a la corrosión, porque los óxidos pueden disolverse de modo diferente en disoluciones ácidas o básicas. A presiones altas la velocidad de corrosión de los metales también aumenta como también lo hace la solubilidad del oxígeno y por tanto la facilidad para formar el óxido.

2.6 EVOLUCIÓN Y ESTADO ACTUAL DE LA TECNOLOGÍA

El interés actual de la tecnología de oxidación en agua supercrítica para el desarrollo de procesos de tratamiento de residuos principalmente tiene su origen en los estudios y avances llevados a cabo desde la década de los 60 en los EEUU.

Los primeros pasos en el estudio de las propiedades del agua como fluido supercrítico se iniciaron en 1966 con el trabajo de John Connolly de la Stand. Oil Co, quien publicó datos de solubilidades de hidrocarburos en agua en condiciones de temperatura y presión superiores a los de las constantes críticas [83]. Este trabajo tuvo continuidad en la labor del grupo de Robert Reid y Michael Modell del instituto de tecnología de Massachussets (MIT).

En los años 80, Michael Modell desarrolló reactores para la oxidación en agua supercrítica en dos compañías creadas por él, MODAR y MODEC, donde se llevaron a cabo procesos de destrucción de PCB y DDT [84]. A finales de esta década, en 1989 ya se realizaron los primeros intentos de trasladar esta tecnología al tratamiento de fangos de depuradora.

En Europa, también en los años 80, E. Urlich Franck y sus colaboradores, en Karlsruhe iniciaron una etapa de avance en los procesos de oxidación. En 1987, Jeff. Tester y Mikel Modell realizaron estudios concretos de cinéticas bajo la financiación del ejército de los EEUU para la aplicación de esta tecnología a la destrucción de explosivos y otros residuos militares.

En 1991, Los Álamos focaliza la oxidación supercrítica en agua en la destrucción de explosivos y mezclas radiactivas, bajo la cobertura de los resultados publicados en 1989 por los laboratorios Sandia-Livermore sobre el tratamiento de residuos de armas nucleares y propelentes de cohetes.

La oxidación en agua supercrítica implicaba dos líneas de avance en relación a las características técnicas de un proceso a gran escala y a la resolución de las limitaciones prácticas con las que se iba encontrando su escalado. En 1989, Ernest Gloyna en Austin, Texas, comenzó a publicar estudios sobre cinéticas, formación de sales y su efecto corrosivo, así como las posibilidades de emplear catalizadores en el proceso [85].

Desde entonces, se han ido poniendo a punto diferentes plantas para el tratamiento de residuos variados, vinculados a proyectos concretos de desarrollo [86]. Inicialmente el soporte económico que dio impulso al estudio de la tecnología en los primeros años de la década de los 90 venía dado por la financiación del departamento de defensa estadounidense y como reflejo de ello, los

laboratorios Los Álamos National Lab y los proyectos de la base Tyndall Air Force recogieron las primeras plantas construidas.

La eficacia del proceso de oxidación ha quedado demostrada en el tratamiento de residuos de barcos, residuos procedentes de papeleras, propelentes de cohetes, fenoles, PVC, piridinas, tolueno, PCB, dioxinas, fangos activos, ácido acético, aminas, anilinas, 2-4 dinitrotolueno....Para la mayoría de ellos la temperatura necesaria para la eliminación de los componentes orgánicos no superara los 650 °C.

La primera planta comercial civil para el tratamiento de residuos se construyó en Texas por la compañía ECO waste Technology (EWT) en 1994 para el tratamiento de mezclas de aminas y alcoholes, inicialmente. El reactor empleado entonces era tubular de 200 metros de longitud y con una capacidad nominal de tratamiento de 1100 kg/h. Para esta planta los costes de tratamiento que recogen los autores [83] sitúan la oxidación en torno a los 110 / 160 \$/t de residuo sin diluir.

En 1998, General Atomics construyó una planta para el tratamiento de residuos militares de 450 l/h de capacidad y en el mismo año se desarrolló una versión de 36 l/h de capacidad para implementar la planta en el sistema de tratamiento de residuos producidos en los barcos de la armada. El estudio también se ha extendido a otros materiales como por ejemplo la eliminación de biomasa. La NASA ha estudiado la eliminación de aguas residuales mediante OASC para aplicarlo en viajes espaciales de larga duración y existen una amplia experiencia en el tratamiento de fangos urbanos e industriales. En estos procesos donde el volumen de agua cargada es tan grande el aprovechamiento del poder energético del residuo en la producción de energía es clave a la hora de poder cerrar el balance económico del proceso [87].

También en Japón la compañía Organo Corp. con licencia de MODAR realizó el tratamiento de resinas contaminadas radiactivamente. La planta fue transferida a la Universidad en el año 1997 [88].

A nivel europeo, la contribución de las universidades como centros de investigación ha sido muy importante para la construcción de plantas de oxidación y el estudio de los problemas asociados a la transferencia de esta tecnología al sector industrial. En 1998, el instituto Fraunhofer, ITC de Hamburgo-Harburg construyó una planta móvil con capacidad para 20 l/h de residuo. En España, las Universidades Cádiz y Valladolid ha construido plantas piloto con caudales en torno a los 20 kg/h de capacidad, de dónde se han publicado numerosos trabajos en los que se abordan el tratamiento de residuos de diferente procedencia y se valora el escalado del proceso [89],[90].

El mayor impulso europeo viene dado por los trabajos de la empresa sueca Chematur A.B que ha desarrollado una planta para el tratamiento de 250 kg/h de residuos orgánicos y que ha concretado sus esfuerzos en el desarrollo de la mayor planta en funcionamiento para la recuperación y tratamiento de un efluente con un contenido importante de óxidos de un metal precioso, PM. [91].

El proceso se ha denominado comercialmente AquaCat y se ha desarrollado desde el 2003 en colaboración con la compañía británica Johnson Matthey. Con anterioridad, Chematur había

desarrollado el proceso AquaCitrox [92] para el tratamiento de 0,5 a 12 m³/h de fango con un nivel de sequedad de entre el 15 y el 20 %.

Los flujos de trabajo que se han probado en las diferentes instalaciones, así como las características de los reactores en cada caso se han recogido en una tabla para poder visualizar más rápidamente la información y de este modo disponer de una visión global de la evolución del proceso OASC a lo largo del tiempo.

Los **Tabla 8** y **Tabla 9** muestran los procesos industriales y los proyectos a escala piloto que se han ido desarrollando paralelamente en el tiempo.

Proceso (empresa)	Tipo de reactor	Condiciones de operación	Tipo de oxidante	Tipo de residuo tratado	Estado de desarrollo
Aquacritox (SuperCritical Fluids International) (Svensson, 1995)	Tubular	T=520°C P=27 MPa $\tau \approx 1$ min	Oxígeno	Industria química	1m ³ .h ⁻¹ 1994 Hunstman (Texas)
AquaCat (SuperCritical Fluids International/ Johnson Matthey)	Tubular	450≤T≤500°C P=27 MPa	Oxígeno	Recuperación de catalizadores (metales preciosos)	2002 Brimsdown (UK)
HydroSolids (Hydroprocessing) (Lendormi y col., 2001; Griffith y Raymond, 2002)	Tubular	(sin especificar)	Oxígeno	Lodos urbanos e industriales	5,7 m ³ .h ⁻¹ 2000 (Texas)
Aqua Reci™ (SuperCritical Fluids International/Feralco)	Tubular	400≤T≤600°C P=25 MPa $\tau \approx 1$ min	Oxígeno	Aguas usadas	(sin especificar)
Aquacritox www.scfi.eu/aquacritox.html	Tubular	400≤T≤600°C P=25 MPa $\tau \approx 1$ min	Oxígeno	Lodos urbanos	1,1 m ³ .h ⁻¹ 2000
OSTAU (HOO) (Bottreau y Monboisse, 2003)	Tubular	250≤T≤550°C P=25 MPa $\tau \approx 4$ min	Oxígeno	Residuos peligrosos	100 kg.h ⁻¹ 11/2003 Acetex-Lacq (Francia)

Tabla 8. Instalaciones industriales de oxidación supercrítica.

Proceso	Tipo de reactor	Tipo de oxidante	Tipo de residuo tratado	Estado de desarrollo
Komatsu & Kurita Group (Général Atomic)	Tanque Doble carcasa	Aire	Tratamiento de agua	400 kg/h 1000 h de pruebas Japón
Organo Corporation (General Atomic) (Rossignol, 2001; Cansell y Farhi, 2002)	Tanque Doble carcasa	Aire	PCB, dioxinas, lodos y residuos radioactivos	100 kg/día 2Tn/día 1995, Tokyo (Japón)
EBARA (Cansell y Farhi, 2002)	Tanque con generación de llama	Oxígeno	Residuo de humos de incineración de basura doméstica	60 kg/h En servicio antes del 2002, Tsukuba (Japón)
US Navy (General Atomics) (Beslin y Cansell, 1997)	Tanque Doble carcasa	Aire	Propergol	250 kg/h 1997, UTAH (USA)
US Navy (General Atomics) (Beslin y Cansell, 1997)	Tanque Doble carcasa	Aire	Residuos peligrosos Residuos portaviones	250 kg/h 1998, Planta móvil
US Navy (Foster Wheeler) (Crooker y col., 2000)	Tubular con pared porosa	Aire	Residuos peligrosos	250 kg/h 1999, Planta móvil Actualmente no está en operación
US Department of Defense	Tanque encamisado en titanio	(sin especificar)	Residuos radioactivos	0,4 kg/h 1997, Los Alamos (USA)
Aquacritox (SuperCritical Fluids International)	Tubular Inconel 625	Oxígeno	Efluentes industriales	250 kg/h 1999, Karlskoga (Suecia) 2008, Cork (Irlanda)
PIOS HOO (Cansell, 2002)	Combinación Tubular y Tanque	Oxígeno	Residuos peligrosos	100 kg/h 2004, SME-St Médard en Jalles (Francia)
Universidad de Valladolid	Pared transpirable	Aire	Compuestos modelo	40 kg/h
Universidad de Valladolid	Pared transpirable y pared enfriada	Oxígeno	Compuestos modelo	200 kg/h
Universidad de Cádiz	Tubular Acero 316L	Aire	Residuos industriales	25 kg/h
OSCAR (BEFESA-EMASESA)	Tubular Inconel 625	Oxígeno	Aguas Residuales	100 kg/h 2009, Sevilla

Tabla 9. Plantas piloto de oxidación supercrítica. ($P \sim 25$ MPa et $T \sim 550^\circ\text{C}$).

A continuación, se describen más detalladamente algunos de los procesos de OASC desarrollados a escala internacional.

Proceso Hydrosolids® (Hydroprocessing L.L.C.)

Debido a las cada vez más exigentes normativas relacionadas con los lodos de depuradoras, HydroProcessing, LLC ha construido y patentado un proceso de oxidación hidrotérmica de los lodos llamado Hydrosolids®. El proceso ha sido instalado en Harlingen, Texas, para procesar 10 t/día de lodos secos. Se instalaron dos unidades, la primera de las cuales comenzó a operar en Abril del 2001.



Fig. 28. Vista interior de la planta Hydrosolids®.

La **Fig. 28** muestra el interior de la planta de Hydrosolids. En líneas generales, la alimentación está constituida por lodo espesado pero no digerido con un contenido de sólidos volátiles en suspensión entre un 1 y un 14,4% en peso equivalente a un poder calorífico entre 100 y 1400 BTU/lb (232 y 3250 kJ/kg). La inyección de oxidante se realiza en uno o varios puntos del reactor donde la alimentación se encuentra en condiciones de presión supercrítica y temperatura subcrítica. Iniciar la reacción en condiciones subcríticas de temperatura presenta dos ventajas. Por un lado, el calor de reacción proporciona calor sensible para llevar la alimentación a temperaturas supercríticas, consiguiéndose un ahorro energético. Por otro lado, el incremento de temperatura alcanzado es mayor de forma que se puede aumentar la concentración de la alimentación sin que se alcance la temperatura máxima de reacción permitida. El efluente del reactor, por tanto, es enfriado de manera secuencial en el cambiador de calor de la alimentación y el enfriador del efluente.

Los resultados obtenidos indican que la conversión alcanzada es superior al 99,9%, de esta forma Halingen Waterworks System (empresa en cuya estación depuradora se encuentra

instalada la planta de Hydrosolids) considera que este sistema es más económico que otras alternativas tales como la digestión aeróbica termofílica autotérmica y otras formas de digestión más tradicionales que necesitan deshidratación y eliminación final.

Procesos Aquacritox®, AquaCat® y AquaReci® (Chematur Engineering AB)

Chematur Engineering es un grupo de compañías de ingeniería de la industria química situadas en Suecia, EEUU, Finlandia e India. Comenzó sus actividades de ingeniería en 1930 y desde entonces ha evolucionado hasta convertirse en una empresa moderna con experiencia en todos los campos necesarios para llevar a cabo proyectos completos.

Una de sus líneas de trabajo es la Oxidación en Agua Supercrítica, definido como un proceso eficiente en la destrucción de compuestos orgánicos de agua residual y lodos, así como en la recuperación de materiales inorgánicos valiosos de efluentes industriales.



Fig. 29. Vista parcial de la planta de Karlskoga.

Bajo el nombre de AquaCritox se engloba un proceso OASC aplicado a lodos de depuradora y la instalación de esta tecnología se realizó inicialmente en Karlskoga (Suecia) donde opera una planta de 250 kg/h que se muestra en la **Fig. 29**.

Posteriormente, en Japón se ha instalado una planta que opera con una alimentación de 1100 kg/h de la mano de la compañía japonesa Shinko Pantec, cuya foto se muestra en la **Fig. 30**.



Fig. 30. Vista de la planta de Shinko Pantec.

Chematur Engineering AB ha desarrollado junto a la empresa Feralco AB el proceso AquaReci. Dicho proceso se aplica a lodos procedentes de aguas municipales, y se diferencia del anterior en que además de oxidar el lodo, recupera los coagulantes y el fósforo del residuo sólido inorgánico obtenido en la etapa de oxidación supercrítica.

A las tecnologías anteriormente mencionadas hay que añadir la tecnología AquaCat, desarrollada por Chematur a partir de la tecnología AquaCritox junto con Jonson Matthey. El objetivo es la recuperación de metales preciosos de catalizadores agotados. En la **Fig. 31** se muestra una vista parcial de la instalación.



Fig. 31. Vista parcial de la instalación del proceso AquaCat.

En el año 2007 el grupo SCFI (SuperCritical Fluids International) adquiere la división de Fluidos Supercríticos de Chematur Engineering. Este grupo amplía el rango de procesado de la tecnología AquaCritox e introduce generación de energía efectiva desde este proceso. En 2008 este grupo pone en servicio una planta de demostración AquaCritox de 250 kg/h en Cork, Irlanda.

Procesos desarrollados por General Atomics.

La compañía General Atomics (GA) trabaja a nivel mundial en el desarrollo de la tecnología OASC. Posee años de experiencia en el desarrollo y demostración de la tecnología OASC, la cual ha sido demostrada en programas de pruebas de más de 500 horas de duración habiendo completado más de 6000 horas de operación de dicha tecnología. A través de diversos contratos con instituciones de defensa de los Estados Unidos, tales como la “Defense Advanced Research Projects Agency” (DARPA), GA ha demostrado la capacidad de la tecnología OASC para tratar con la mayoría de residuos peligrosos: agentes químicos para guerra, propulsores de cohetes y materiales peligrosos procedentes de barcos.

En la actualidad General Atomics posee diversos sistemas en servicio o bajo construcción, como por ejemplo, un sistema de 272 l/h localizada en Corea que se construyó como parte de una instalación para procesar residuos de la Fuerzas Aéreas; en Tooele, Utah existe una instalación de 680 l/h para tratar residuos procedentes de un proceso de neutralización. En Richmond, en el 2008 han comenzado la construcción de una planta con capacidad de 50 Tm/día para tratar residuos de armamento químico. Otra instalación bajo construcción situada en Alaska con capacidad de 10 Tm/día para poder tratar residuos industriales producidos en esa zona.

Procesos desarrollados por HOO® (Hydrothermal Oxidation Option).

La sociedad francesa HOO, en colaboración con el CNRS (centro nacional de investigación francés) ha desarrollado dos plantas de demostración industrial (ambas de 100 kg/h) para su comercialización en el tratamiento de residuos industriales. En la **Fig. 32** se presenta una fotografía de la planta denominada OSTAU basada en el concepto de reactor tubular de triple inyección de oxígeno. La planta está diseñada para trabajar con un 5 a 10 % de materia orgánica, con un contenido en sales menor a 10 g/l y contenido en cloruros menor a 1 g/l.



Fig. 32. Fotografía de la planta OSTAU.

En la **Fig. 33** se presenta una fotografía de la planta denominada PIOS basada en un sistema de reactores de tanque. Esta planta permite operar con residuos corrosivos con un 5 a 10 % de materia orgánica, con un contenido en sales de 10 a 100 g/l y contenido en cloruros de 1 a 50 g/l.

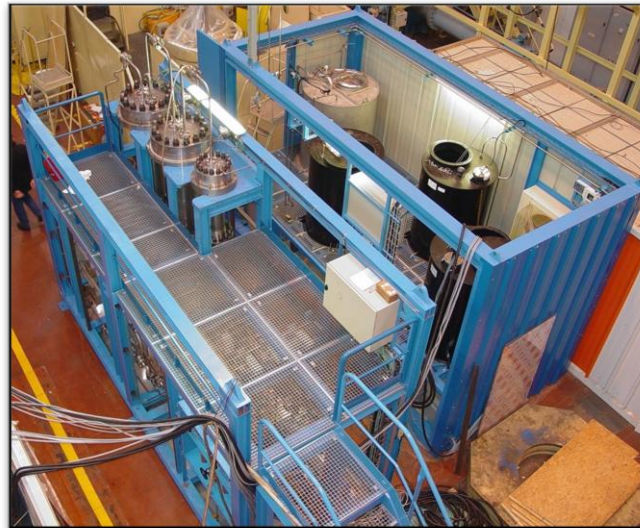


Fig. 33. Fotografía de la planta PIOS.

En la actualidad la sociedad HOO tras graves problemas de financiación, cesó sus actividades.

A partir de este resumen del estado de la tecnología sobre los procesos de oxidación hidrotérmica, pueden evaluarse los diferentes ejes de investigación científica y el estado de avance en el desarrollo industrial.

De sobra son conocidas las severas condiciones de operación que permiten una mineralización completa y rápida de la materia orgánica en productos de reacción inertes, sin formación de NO_x, SO_x u otras moléculas fruto de una combustión incompleta. Está eliminación casi completa de la DQO en el efluente permite un vertido al medio natural de la fase gas y líquida tras una neutralización de los diferentes ácidos correspondientes a los heteroátomos presentes inicialmente en el residuo.

En el lado opuesto, las experiencias existentes demuestran que la tecnología de oxidación en agua supercrítica se encuentra aún en fase de desarrollo y necesita todavía esfuerzos considerables, particularmente a nivel de materiales de construcción para diferentes reactores de oxidación hidrotérmica. Esto es debido a las altas temperaturas y presiones de operación, pero también a las propiedades específicas del agua supercrítica que conllevan una corrosión importante de ciertas partes de la instalación.

En paralelo, también es necesario continuar buscando mejoras en lo relativo a la integración energética de estas plantas, con el objetivo de obtener mayores aprovechamientos energéticos que permitan rentabilizar las plantas en tiempos de amortización del orden de 5 años. En este sentido las herramientas de simulación y optimización juegan un papel muy importante en el desarrollo de la tecnología enfocada a la construcción y escalado de futuras plantas a nivel piloto e industrial que representen nuevas soluciones tecnológicas integradas energéticamente.

Por todo ello, en la actualidad, lejos de haber disminuido el interés por el proceso OASC, se han incrementado los trabajos de investigación y los proyectos industriales que pretenden implantar esta tecnología en un futuro cercano. Si hace una década casi la totalidad de las publicaciones provenían de EE.UU., en los últimos años se han incorporado varios países europeos (entre ellos España con varios grupos de investigación de diferentes universidades) y más recientemente se ha reflejado en la bibliografía el rápido y creciente interés que esta tecnología ha