
MÉTODOS AVANZADOS Y NANOTECNOLOGÍA PARA EL TRATAMIENTO EFICIENTE DE OLORES EN PROCESOS INDUSTRIALES Y DE DEPURACIÓN DE AGUAS.

ADVANCED METHODS AND NANOTECHNOLOGY FOR THE EFFICIENT TREATMENT OF ODORS IN INDUSTRIAL PROCESSES AND WASTEWATER TREATMENT.

Autores

M. Calzada^{1*}, E. Campos¹, D. Zarzo¹, P. Terrero¹, E. Ortiz², J.A. Garcia³, B. Calderón³, A. Fullana³ y D. Prats³

¹VALORIZA AGUA. Molina de Segura, 8. 30007. Murcia.

²KHAlacant Innova. Carretera de Alicante, Km 4. 03690. San Vicente del Raspeig.

³Instituto del Agua y de las Ciencias Medioambientales. Universidad de Alicante. San Vicente del Raspeig. 03690. Alicante.

*macalzada@sacyr.com

Palabras clave: Bioscrubber, nanopartículas, fotorreacción, técnicas avanzadas, olores.

Keywords: Bioscrubber, nanoparticles, photoreaction, advanced techniques, odors.

Resumen

El objetivo de esta investigación ha sido desarrollar técnicas avanzadas de tratamiento de olores, a partir de las convencionales ya existentes, que aporten soluciones más eficientes en aquellos procesos industriales que por su emplazamiento y/o características necesitan mayores eficiencias. La experiencia se ha desarrollado en la Fábrica Helados Alacant y su EDARi. Las tecnologías estudiadas fueron:

Bioscrubber: Torre de absorción que se ha acoplado al reactor biológico para que la degradación química de los compuestos olorosos se produzca por los microorganismos.

Nanopartículas de hierro cerivalente: Se han dosificado en la torre de absorción para que reaccionen con los compuestos de azufre responsables de los olores.

Fotorreactor: Torre de absorción que se ha acoplado a un reactor tubular con una lámpara UV, permitiendo que sea la luz ultravioleta la que elimine los compuestos olorosos.

En el estudio se ha evaluado la capacidad de eliminación de compuestos de azufre y COVs, y calculado las condiciones necesarias para un 99% de eficiencia de funcionamiento de los sistemas en las condiciones de la EDARi.

Abstract

The objective of this research has been to develop advanced odor treatment techniques, from the existing conventional ones and to provide more efficient solutions in those industrial processes that by their location or characteristics need greater efficiencies. The experience has been developed at the Helados Alacant Factory and its EDARi. The technologies studied were:

Bioscrubber: absorption tower that has been coupled to the biological reactor so that the chemical degradation of the odorous compounds is produced by microorganisms.

Nanoparticles of Zerovalent Iron: They have been dosed in the absorption tower to react with the sulfur-containing compounds responsible for odors.

Photoreactor: absorption tower that has been coupled to a tubular reactor with a UV lamp allowing ultraviolet light to eliminate odorous compounds.

The study evaluated the sulfur compounds removal capacity and VOCs, and calculated the conditions required for 99% efficiency of the systems for the WWTP conditions.

1. Introducción

El hecho de que muchas industrias se encuentren cercanas a los núcleos urbanos hace necesario la implementación de métodos para la eliminación de olores. Si bien los métodos convencionales son capaces de eliminar la mayor parte de las emisiones odoríferas, en algunos casos la eficacia no es suficiente para una población especialmente sensibilizada. Por esta razón es necesario el desarrollo de métodos alternativos que nos permitan explorar nuevas posibilidades.

La presente investigación se desarrolla en la Fábrica de Helados Alacant y su EDARi, ubicada dentro de una zona urbana muy sensible, por lo cual es necesaria la máxima eficiencia de eliminación. Utilizando un lavador de gases convencional, al que se le han hecho algunas modificaciones, ver Figura1. Se han estudiado los siguientes métodos alternativos de eliminación de olores:

- **Bioscrubber:** Combinación de dos tecnologías: la absorción de los compuestos olorosos en fase acuosa y la oxidación de éstos mediante el uso de microorganismos (Kennes, et al., 1998; Koe, et al., 2000; Le Cloirec, et al., 2001; Kennes, et al., 2001). En nuestro caso el agua procedente del reactor biológico se utiliza para la absorción de los compuestos del aire, una vez que el agua esté saturada se devuelve al reactor biológico para la degradación de dichos compuestos.

-
- Nanopartículas de hierro: Se ha demostrado que las Nanopartículas de hierro pueden tener también una aplicación en la eliminación de olores (Li, et al., 2007; Singh, et al., 2010; Calderon, et al., 2012), dada la gran afinidad que tiene el hierro hacia los compuestos de azufre que son en muchos casos los causantes de los malos olores. La viabilidad de este material se va a estudiar mediante la adición de nanopartículas de hierro cerovalente al lavador de gases.
 - Fotooxidación: en presencia de catalizadores y luz ultravioleta se pueden formar radicales hidroxilo que son capaces de oxidar la materia orgánica (Hoffmann, et al., 1995; Linsebigler, et al., 1995; Fujishima, et al., 2000; Carp, et al., 2004; Fujishima, et al., 2008). Si bien la fotooxidación se ha utilizado para la eliminación de olores en fase gas su viabilidad se ve limitada en el caso de grandes caudales. Por esta razón se ha considerado la posibilidad de realizar la fotooxidación en fase acuosa.



Figura 1. Izquierda: piloto de lavado químico de 1000 m³/día. Derecha: fotorreactor de fotocatalisis. EDARi Helados Alacant. Proyecto OLORES

2. Materiales y métodos

Para llevar a cabo los experimentos en planta piloto se utilizó la torre de lavado vertical PP con depósito de recirculación compacto de 1m³ diseñada para tratar 1000 m³/h por la empresa Plastoquímica S.L. El aire tratado procede de diferentes partes de la planta depuradora.

Se realizaron las siguientes modificaciones: para el bioscrubber el agua de lavado se bombea desde un tanque de 1000 L a un caudal de 2000 L/h. El agua del tanque saturada se va sustituyendo por agua procedente del reactor biológico a caudales comprendidos entre 0.7 y 1.5 m³/h. En el caso de las nanopartículas se han adicionado nanopartículas de hierro cero Valente al tanque de la torre de lavado. Se han utilizado nanopartículas comerciales NanoFer25 de la empresa Nanolron Future Technology.

Se adicionaron 3 kg de nanopartículas de Fe en 600 litros de agua, para obtener una concentración de 5 g/l. Se realizó un seguimiento de la eliminación en el tiempo. Para evaluar la eficiencia del fotorreactor, se estudió a escala laboratorio la degradación de la butanona (uno de los COVs que aparece en la planta) en agua para diferentes combinaciones de reactivo/catalizador. Las características del reactor son: lámpara de baja presión Hg de 65W (254 nm+185nm), volumen 1,2 l, cuerpo del reactor en vidrio borosilicio, ver figura 1.

Métodos analíticos

Para la validación de las tecnologías de eliminación de olores y evaluar su eficiencia de eliminación se analizaron los siguientes parámetros a la entrada y a la salida de la torre de lavado:

- Concentración de azufre (S) con el analizador de gases Serinus 57 de ECOTECH® que mide en continuo azufre total reducido (TRS).
- Concentración de COVs mediante tubos Tenax® y posterior desorción térmica por cromatografía de gases modelo AGILENT TECHNOLOGIES 6890N.
- Medidas de Carbono Orgánico Total (COT) para verificar la cantidad de COVs que se absorben en agua.

3. Resultados y discusión

Con el bioscrubber se estudió la absorción de compuestos de azufre en la corriente de aire (1000 m³/h) para diferentes caudales de agua en la torre de absorción, ver Figura 2.

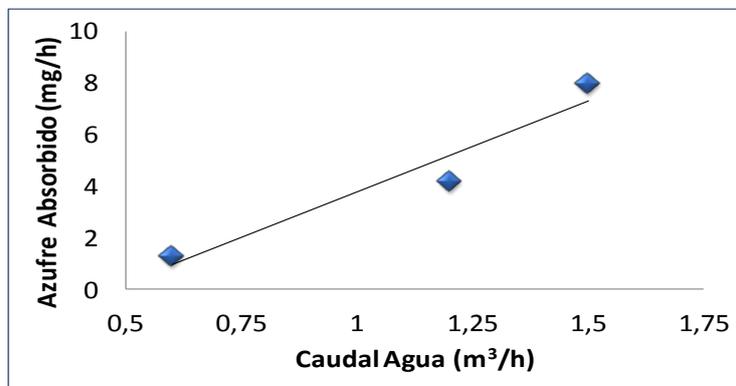


Figura 2. Absorción de Azufre Total por m³/h de agua renovada en el Bioscrubber.

Como era de esperar la absorción es directamente proporcional al caudal de agua renovada, siendo el valor medio de eliminación de 3,8 mg de azufre/por m³ de agua renovada. Se estudiaron también los porcentajes de eliminación en el bioscrubber de los principales COVs mediante tubos Tenax®, ver Tabla 1.

Tabla 1. Eficacia de eliminación de COVs en el Bioscrubber media con tubos Tenax®.

Compuesto	Absorción (%)	Constante de Henry
Etanol	41,7	0,00148
Disulfuro de carbono	5,9	0,647
2-Butanona	44,3	0,00162
Acetato de Etilo	23,1	0,00522
Dimetildisulfuro	14,3	0,0318

Se puede observar que la mayor eficacia se consigue en el caso de los compuestos más polares: etanol y butanona. Se absorben mejor aquellos compuestos que tienen valores de la constante de Henry bajos.

Los resultados de eliminación del azufre mediante nanopartículas se incluyen en las Figura 3. Como se puede observar se obtuvieron altos rendimientos en la eliminación de Azufre, con las nanopartículas de Fe (37,7 mg S/g Fe).

El experimento se paró a los 7 días cuando todavía estaba eliminando azufre, aunque los ensayos de laboratorio han demostrado que se pueden conseguir capacidades de eliminación de hasta 200 mg S/g Fe. Respecto a la eliminación de COVs, se observaron porcentajes altos de eliminación de los compuestos que tienen azufre como el disulfuro de carbono (CS_2) y el dimetildisulfuro ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$).

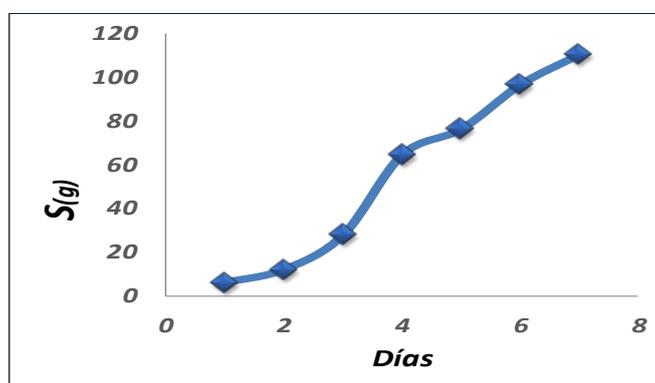


Figura: 3 Eliminación de S diaria en el Bioscrubber con nanopartículas.

En cuanto al fotorreactor, los resultados de los experimentos en laboratorio con butanona disuelta en agua con diferentes reactivos se pueden ver en la Figura 4. La combinación más efectiva (por su velocidad de descomposición) se consiguió en presencia de H_2O_2 sin catalizador de titanio con una eliminación de 50 mg butanona/h.

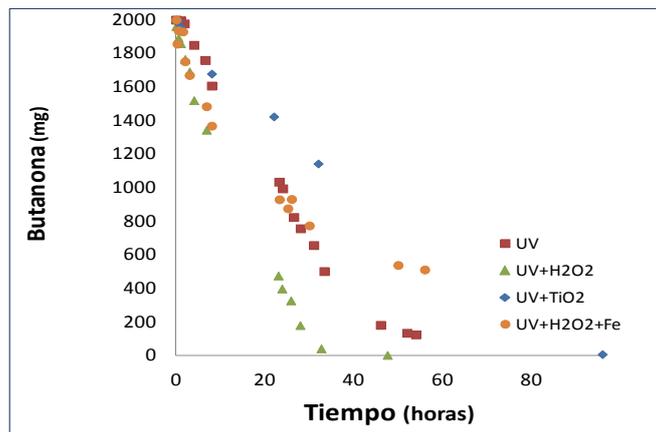


Figura: 4 Degradación Butanona vs tiempo para diferentes procesos fotoquímicos.

4. Conclusiones

Las conclusiones de esta investigación para las diferentes tecnologías evaluadas fueron las siguientes:

Con el bioscrubber el agua regenerada procedente del biorreactor absorbe tanto los compuestos de azufre ($3.7 \text{ mg de azufre/m}^3$ de agua) como los COVs más solubles, el uso de reactivos para ajustar el pH mejoraría sustancialmente la absorción pero supondría un sobrecoste importante. El Bioscrubber necesario para eliminar un 99% de los COVs del aire de toda la EDARi (caudal $13.016 \text{ m}^3/\text{h}$), asumiendo una concentración media de $7,9 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ de S, tendría un caudal de diseño de $667 \text{ m}^3/\text{día}$ de renovación de agua.

Con las nanopartículas de hierro se han obtenido altos rendimientos de eliminación de azufre y COVs. Para conseguir una eliminación del 99% de azufre en el aire de toda la planta serían necesarios 325 kg de Nanopartículas anualmente (coste NanoFer25® 105€/kg de suspensión. Cabría destacar que para el uso de esta tecnología se necesita equipamiento que no se dañe con partículas metálica, realizar una correcta agitación; y tener en cuenta su coste y que pierden efectividad con el tiempo.

El fotorreactor ha demostrado su eficacia en la eliminación de COVs solubles en agua como la Butanona. El tratamiento más eficaz ha sido la combinación de UV+H₂O₂. La velocidad de degradación únicamente con la lámpara UV se ha estimado en 1 mg/hW . Para eliminar el 99% de los COVs mediante el Fotorreactor, después de su absorción en agua, serían necesario 1200 W de lámparas UV de baja presión de Mercurio. En la aplicación de esta tecnología habría que tener en cuenta además de los costes de electricidad del UV y la reposición anual de las lámparas.

5. Referencias

Artículos de revistas:

Calderon B., Aracil I. and Fullana A. 2012. Deodorization of a gas stream containing dimethyl disulfide with zero-valent iron nanoparticles [Journal] // Chemical Engineering Journal. - [s.l.] : ELSEVIER, - Vol. 183. - pp. 325-331.

Carp O., Huisman c. L. and Reller A. 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. [Journal] // Prog. In Solid State Chem. - 32. - pp. 33-177.

Fujishima A., Rao T.N. and Tryk D. A. 2000. Titanium dioxide photocatalysis [Journal] // Journal of Photochemistry & Photobiology. - 1 : Vol. Photochemistry. - pp. 1-21.

Fujishima A., Zhang X. and Tryk D.A. 2008. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena [Journal] // Surface Science Reports - Journal. - [s.l.] : ELSEVIER, - Vol. 63. - pp. 515-582.

Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W. and Bahneman D. W. 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [Journal] // Chemical Reviews. - [s.l.] : ASC Publications, - Vol. 95.

Kennes C. and Thalasso F. 1998. Waste gas biotreatment technology [Journal] // Journal of chemical technology and biotechnology.. - [s.l.] : John Wiley & Sons., - 4 : Vol. 92. - pp. 462-471.

Koe L. C. C. and Yang F. 2000. A bioscrubber for hydrogen sulphide removal. [Journal] // Water science and tecnologia. - Vol. 41. - pp. 141-145.

Le Cloirec P., Humeau P. and Ramirez-López E. M. 2001. Contro and performances of a biofilter and a bioscrubber. [Journal] // Water science and tecnologia. - Vol. 44. - pp. 219-226.

Li X.Q., Brown D. G. and Zhang W. X. 2007. Stabilization of biosolids with nanoscale zero-valent iron (nZVI) [Journal] // Journal of Nanoparticle Research. - [s.l.] : Springer Science, - Vol. 9. - pp. 233-243.

Linsebigler A. L., Lu G. and Yates J. T. 1995. Photocatalysis on TiO₂ surfaces. Principles mechanisms and selected results [Journal] // Che. - 95. - pp. 735-758.

Singh A. and Krishna V. 2010. Copper coated silica nanoparticles for odor removal [Journal] // Langmuir. - [s.l.] : ACS Publications, - Vol. 26. - pp. 15837-15844.

Libros:

Kennes C. and Vega M. C. 2001. Biorreactors for Waste Gas Treatment. Environmental Pollution [Book]. - [s.l.] : Springer Science+Business Dordrecht.