



# **UNIVERSIDAD DE MURCIA**

## **ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO**

Tratamiento de emisiones de COVs en la industria  
química farmacéutica mediante oxidación térmica  
regenerativa

**D. José Mateo Payá**

2020



# UNIVERSIDAD DE MURCIA

## ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO

Tratamiento de emisiones de COVs en la industria  
química farmacéutica mediante oxidación térmica  
regenerativa

**D. José Mateo Payá**

2020



Esta tesis doctoral está sometida a procesos de protección o transferencia de tecnología o de conocimiento, por lo que los siguientes contenidos están inhibidos en la publicación en los repositorios institucionales.

Autorizado por la Comisión General de Doctorado de la Universidad de Murcia con fecha 22/04/2020.

Agradecimientos:

Al Dr. D. Juan Carlos García Martín, por su inestimable apoyo y por hacer posible el inicio de la labor investigadora en la compañía donde está ubicado el oxidador térmico regenerativo objeto de estudio. Siempre estaré en deuda contigo.

A mi tutora y directora Dra. Dña. Asunción Hidalgo Montesinos por su incondicional ayuda personal y profesional. Desde el primer momento dirigiste la ruta de la tesis doctoral hasta conseguir pulir el trabajo de muchos años de investigación. Mil gracias.

Especialmente a mi mujer Esther y a mis hijos Blanca y Samuel, por su paciencia, a los que tantas horas he robado y tanto me han apoyado en este largo proceso. Espero poder devolveros de inmediato este tiempo tan valioso que no hemos podido disfrutar juntos. Sin vosotros no hubiera podido conseguirlo. Os quiero mucho.

A mis suegros, a mis padres y todos los familiares y amigos que han creído en mi trabajo y me han alentado a finalizar mi tesis doctoral.

A las personas especiales que ya no están, mis abuelos José, Miguel y Manola. Sé que estaríais muy orgullosos de mí. Allí donde estéis os lo dedico.







## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</b> .....	<b>6</b>
<b>2. ANTECEDENTES</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1. Contaminación atmosférica</b> .....	<b>15</b>
2.1.1. Contaminantes atmosféricos – compuestos orgánicos .....	16
<b>2.2. El sector industrial de la química fina</b> .....	<b>36</b>
2.2.1. Sector de la química fina orgánica en España .....	36
2.2.2. Sector de la química fina en la Región de Murcia .....	38
<b>2.3. Sistemas de oxidación térmica para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles</b> .....	<b>42</b>
<b>2.4. Química de la combustión</b> .....	<b>43</b>
2.4.1. Reacciones de oxidación generalizadas .....	43
2.4.2. Productos de combustión incompleta (PCIs) .....	47
2.4.3. Reacción subestequiométrica .....	47
2.4.4. Temperatura de llama .....	48
2.4.5. Formación y control de NO <sub>x</sub> .....	50
2.4.6. Aplicación de la oxidación térmica .....	55
2.4.7. Eficiencia de destrucción de COVs .....	55
2.4.8. Eficiencia de destrucción de COVs y ranking de incinerabilidad EPA .....	59
2.4.9. Compuestos halogenados .....	63
<b>2.5. Eficiencia de destrucción de COVs en la oxidación térmica. Experiencias previas</b> .....	<b>64</b>
<b>2.6. Cinética en la oxidación térmica de compuestos orgánicos</b> .....	<b>66</b>
<b>2.7. Caracterización y clasificación de la corriente a tratar. Componentes inorgánicos</b> .....	<b>70</b>
<b>2.8. Componentes y consideraciones para el diseño de un oxidador térmico regenerativo</b> .....	<b>75</b>



---

2.8.1. Cámara de residencia .....	75
<i>Contenido parcialmente inhibido autorizado por Comisión General de Doctorado de fecha 22/04/2020.</i>	
2.8.2. Relleno cerámico .....	76
2.8.3. Válvulas desviadoras de flujo .....	77
2.8.4. Quemador auxiliar .....	78
2.8.5. Emisiones de contaminantes .....	79
2.8.6. Efectos de los componentes de la corriente a tratar en el diseño y operación .....	80
<b>2.9. Mecanismos de formación de dioxinas y furanos en procesos de combustión .....</b>	<b>82</b>
2.9.1. Reacciones en fase gas (homogéneas a alta temperatura) .....	85
2.9.2. Reacciones no catalíticas en las cenizas volantes .....	86
2.9.3. Ruta de precursores. Reacciones catalíticas en las cenizas volantes (heterogéneas) .....	86
2.9.4. Ruta de novo. Reacciones catalíticas en las cenizas volantes (heterogéneas a baja temperatura) .....	90
2.9.5. Tasa relativa de formación de PCDD/F en procesos de incineración .....	96
2.9.6. Papel del cloro en la formación de PCDD/F .....	96
2.9.7. Papel de la temperatura en la formación de PCDD/F .....	99
2.9.8. Procesos generales de formación y destrucción de PCDD/F .....	100
2.9.9. Flujo de dioxinas en los incineradores de residuos municipales .	104
2.9.10. Minimización de dioxinas durante la incineración: buenas prácticas de combustión y tratamiento final .....	107
2.9.11. Legislación y mejores técnicas disponibles .....	109
2.9.12. Normativa de aplicación .....	115
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>117</b>
<b>3.1 Actividad .....</b>	<b>118</b>

---



---

3.1.1. Actividad de la industria .....	118
<b>3.2 Planta de oxidación térmica regenerativa .....</b>	<b>121</b>
3.2.1. Unidad de pre-tratamiento .....	121
<i>Contenido parcialmente inhibido autorizado por Comisión General de Doctorado de fecha 22/04/2020.</i>	
3.2.2. Unidad de oxidación .....	125
3.2.3. Unidad de <i>quenching</i> y <i>scrubbing</i> .....	133
<b>3.3. Puntos de muestreo y toma de muestras .....</b>	<b>139</b>
3.3.1. Entidad de control ambiental .....	139
3.3.2. Puntos de muestreo .....	140
3.3.3. Metodología para la toma de muestras .....	142
<i>Contenido parcialmente inhibido autorizado por Comisión General de Doctorado de fecha 22/04/2020.</i>	
<b>3.4. Métodos de análisis .....</b>	<b>148</b>
3.3.4. Metodología de análisis .....	148
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>150</b>
<i>Contenido íntegro inhibido autorizado por Comisión General de Doctorado de fecha 22/04/2020.</i>	
<b>4.1. Resultados y discusión</b>	
4.1.1. Parámetros generales de proceso	
4.1.2. Perfil de temperaturas	
4.1.3. Composición del gas crudo	
4.1.4. Resultados de análisis de contaminantes en el gas tratado	
4.1.5. Resultados de análisis de compuestos orgánicos volátiles individuales en el gas tratado	
4.1.6. Resultados de análisis de dioxinas y furanos en el gas tratado	

---



4.1.7. Resultados de análisis de COT en el gas tratado	
4.1.8. Resultados de análisis de Br <sub>2</sub> , HBr y SO <sub>x</sub> en el gas tratado	
4.1.9. Resultados de análisis de CO en el gas tratado	
4.1.10. Resultados de análisis de Cl <sub>2</sub> y HCl en el gas tratado	
4.1.11. Resultados de análisis de NO <sub>x</sub> en el gas tratado	
4.1.12. Resultados de análisis de CO <sub>2</sub> en el gas tratado	
4.1.13. Análisis y discusión de los VLE	
<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	<b>151</b>
<i>Contenido parcialmente inhibido autorizado por Comisión General de Doctorado de fecha 22/04/2020.</i>	
<b>6. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>155</b>
<b>7. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS</b> .....	<b>175</b>
<b>8. ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>178</b>
<b>9. ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>182</b>
<b>10. ANEXOS</b> .....	<b>186</b>
<b>10.1. Contaminantes atmosféricos - Gases</b> .....	<b>187</b>
<b>10.2. Información complementaria</b> .....	<b>198</b>

*Contenido íntegro inhibido autorizado por Comisión General de Doctorado de fecha 22/04/2020.*



CAPÍTULO 1  
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS



## 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La industria química fina orgánica precisa habitualmente para sus procesos, entre otras materias primas, el uso de disolventes como medios de reacción. En muchos casos los procesos requieren de disolventes orgánicos que bien por la temperatura del proceso o por su baja presión de vapor son emitidos en forma de vapores como corriente residual. Estos disolventes orgánicos que forman parte de la corriente residual son los denominados compuestos orgánicos volátiles (COVs) cuyas emisiones deben de tratarse de forma adecuada [1].

Gran parte de los COVs más habituales presentan diversos riesgos, tanto medioambientales como para la salud, puesto que la mayoría son bastante volátiles. Desde el punto de vista medioambiental pueden conducir a la liberación de compuestos desencadenantes de la destrucción de la capa de ozono, contribuir a la formación de ozono troposférico o potenciar el efecto invernadero global. Con respecto a los efectos para la salud, algunos de ellos presentan efectos tóxicos, carcinógenos y mutagénicos entre otros [2].

Actualmente, el Real Decreto 117/2003, de 31 de enero, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades, regula los efectos nocivos para las personas y el medio ambiente que pueden derivarse de algunas actividades que utilizan en sus procedimientos de fabricación o de trabajo disolventes orgánicos en cantidades importantes, imponiendo a los titulares de instalaciones en las que se realicen dichas actividades determinadas obligaciones, entre ellas, la de no superar los distintos valores límite de emisión que se especifican.

Entre las mejores tecnologías disponibles para el abatimiento de COVs se encuentran la condensación criogénica y la oxidación térmica utilizándose esta última para el tratamiento de caudales volumétricos medios / altos.



Los equipos de oxidación térmica se utilizan para oxidar los compuestos orgánicos volátiles de la corriente de gas residual. El proceso se basa en calentar una mezcla de corriente de gas en presencia de aire u oxígeno por encima del punto de ignición y mantenerla a una temperatura elevada el tiempo suficiente para completar la combustión a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . El tiempo de residencia en el oxidador, la temperatura media de la cámara de combustión y la concentración de oxígeno en la mezcla son factores que afectan a la tasa y a la eficacia del proceso.

Dentro de la oxidación térmica se encuentra la oxidación catalítica, la oxidación de llama directa y la oxidación regenerativa [3]. En la industria química fina, las plantas multipropósito requieren de una gran flexibilidad de las instalaciones, asociadas a cambios continuos en los procesos. Cuando estos no están totalmente definidos, la oxidación catalítica no es una opción ya que muchas de las emisiones pueden envenenar la actividad catalítica del oxidador, disminuyendo la eficacia de depuración e incluso aumentando la emisión de compuestos secundarios no deseados.

En función de la concentración de COVs a la entrada del oxidador, por motivos de seguridad, es necesario utilizar la oxidación de llama directa para concentraciones explosivas y la oxidación térmica regenerativa para concentraciones no explosivas.

La oxidación térmica regenerativa también recupera el calor de los gases de escape, por lo que se muestra como una tecnología que presenta una mayor eficiencia energética frente a otras tecnologías como las oxidaciones térmicas no regenerativas. Esta circunstancia permite, además de una mayor eficiencia energética, un menor consumo de combustible para el tratamiento del mismo caudal volumétrico de la corriente a tratar, lo que se traduce a una reducción muy significativa en el caudal másico de productos de combustión, especialmente el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{NO}_x$  [4].



Como subproductos de la oxidación, en presencia de una fuente de cloro, se forman dioxinas o policloro-dibenzo-para-dioxinas (PCDDs) y furanos o policloro-dibenzo-furanos (PCDFs), hidrocarburos tricíclicos aromáticos, siendo sustancias muy estables, liposolubles y bioacumulativas con propiedades extremadamente tóxicas en la mayoría de sus congéneres [5].

El Real Decreto 815/2013 de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales, regula los valores límite de las emisiones industriales, donde se fijan, entre otros, los valores de emisión de las PCDDs y PCDFs. Adicionalmente, la Ley 4/2009, de Protección Ambiental Integrada, puede fijar valores de emisión inferiores cuando estos puedan afectar a población sensible, quedando los mismos reflejados en la Autorización Ambiental Integrada asociada a la actividad de una industria determinada.

Por otro lado, dicha Autorización Ambiental Integrada, basándose en las recomendaciones de las mejores técnicas disponibles de referencia europea “Sistemas de Gestión y Tratamiento de Aguas y Gases Residuales en el Sector Químico” y “Producción de Química Fina Orgánica”, establecen las condiciones de diseño y operación para la minimización de la formación de dioxinas y furanos. Entre las condiciones de operación se fijan la temperatura media de cámara y el tiempo de residencia.

Numerosos estudios indicados en la bibliografía se centran en las condiciones óptimas de eliminación de dioxinas y furanos pero muy pocos estudios avalan los mecanismos de destrucción de estos contaminantes. Por este motivo es necesario realizar un estudio más exhaustivo sobre las emisiones obtenidas en diferentes condiciones de operación en la cámara de oxidación, puesto que la formación de dioxinas y furanos no solamente se da en el interior de la cámara (directa o indirectamente) sino que se también se forman en la zona de post combustión y además de forma mayoritaria.



Además, podría ocurrir que un aumento de la temperatura y el tiempo de residencia en la cámara de oxidación, no llegue a obtener mejores rendimientos en la concentración de los contaminantes (carbono orgánico total (COT), dioxinas, furanos,  $\text{NO}_x$  y  $\text{CO}$ ), de la corriente del gas de salida. El hecho de trabajar en condiciones demasiado oxidantes puede provocar que un aumento de la temperatura del sistema ejerza un efecto importante sobre el consumo de combustible necesario para la oxidación, así como en la potencia eléctrica consumida y en consecuencia pueden aumentar de forma significativa las emisiones de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera [6] contraviniendo al propio método de oxidación empleado (oxidación térmica regenerativa) que se basa en la recuperación de calor para una reducción de combustible y una eficiencia energética máxima.

Cabe destacar que la formación / destrucción de las dioxinas y furanos pueden discurrir por distintos tipos de mecanismos. El primero se produce cuando las dioxinas y furanos forman parte de la corriente de entrada del oxidador térmico regenerativo (RTO) (esta vía no es de aplicación al no ser materias primas, intermedios ni finales en este tipo de industria). El segundo sería la formación en fase heterogénea precisando para ello de catalizadores para su formación. El tercero es la formación en fase homogénea. En este caso los halógenos (especialmente el cloro) reaccionan con los COVs no halogenados estables pudiendo producir compuestos más complejos como las dioxinas y furanos. Esta reacción a temperaturas muy elevadas (700 a 900 °C) es muy limitada pero superando valores por encima de los 900 °C y debido a la mayor presencia de cloro atómico aumenta la formación de dichos compuestos en cantidades trazas [7-9].

El objetivo global de esta Tesis Doctoral se centra en estudiar el tratamiento de emisiones de COVs en una industria química ubicada en la Región de Murcia mediante un proceso de oxidación térmica regenerativa, utilizando por consiguiente la mejor técnica disponible en el sector de acuerdo con los documentos BREF (BAT reference documents).



Por ello, el plan de investigación de este trabajo se ha basado en determinar las condiciones de funcionamiento y operación más favorables de un equipo industrial de oxidación térmica regenerativa. Dichas condiciones se centran en conocer el valor óptimo de la temperatura de la cámara de combustión y el tiempo de residencia que debe permanecer la mezcla en la misma, para que la concentración de salida de los diferentes contaminantes (COT, dioxinas, furanos, NO<sub>x</sub> y CO) cumpla con los valores límite de emisión de la legislación ambiental.

Para la consecución del objetivo general establecido, es necesario completar los siguientes objetivos específicos:

- I. Estudiar la bibliografía de referencia basada en estudios de oxidación e incineración de forma que nos permita comprender la relación entre valores de emisión, composición de la alimentación, condiciones de operación y tecnología utilizada.
- II. Estudiar la unidad de oxidación térmica regenerativa utilizada y plantear las estrategias de muestreo y análisis más adecuadas.
- III. Realizar análisis de la composición de la corriente residual que alimenta al oxidador térmico regenerativo así como análisis de emisión de contaminantes con distintas condiciones de operación (temperatura media de cámara y tiempo de residencia) y de los residuos generados en la cámara de oxidación.
- IV. Relacionar las emisiones de contaminantes con la composición de la alimentación así como con las condiciones de operación.
- V. Intentar establecer los mecanismos generales de formación de las dioxinas y furanos así como la zona, factores y las condiciones generación de las mismas.
- VI. Verificación del cumplimiento normativo de valores de emisión así como determinación de las condiciones de operación más adecuadas para el tratamiento



de COVs para el caso estudiado.

Para la consecución de estos objetivos, la metodología empleada en esta investigación se ha desarrollado en diez niveles bien diferenciados:

- Capítulo 1. Introducción y objetivos, donde se realiza un planteamiento general, se formula la hipótesis de partida y los objetivos generales y específicos.
- Capítulo 2. Antecedentes, donde se recopilan los estudios previos que otros autores han realizado sobre la materia, así como la legislación de aplicación.
- Capítulo 3. Materiales y métodos, donde se realiza una descripción de la unidad de oxidación regenerativa, se definen los puntos y métodos de muestreo, compuestos de alimentación a analizar, condiciones de operación a ensayar, así como contaminantes de emisión a ensayar y metodología necesaria.
- Capítulo 4. Resultados y discusión, donde se realiza un tratamiento estadístico de los resultados obtenidos. Una vez realizado el tratamiento estadístico de los datos se intenta relacionar composición de entrada con valores de emisión de los contaminantes seleccionados y se compara con los resultados teóricos de otras investigaciones relacionadas.
- Capítulo 5. Conclusiones, donde una vez realizado el análisis de los datos permite la toma de decisiones respecto a las posibles rutas generales de formación de dioxinas y furanos, localización de las zonas del equipo donde se produce la regeneración de las mismas, así como las condiciones de proceso que las favorecen, permitiendo verificar las condiciones de operación más adecuadas para optimizar la consecución de los objetivos de depuración impuestos por la legislación vigente.
- Capítulo 6. Bibliografía, donde se recopilan las referencias bibliográficas de los capítulos anteriores.



- Capítulo 7. Abreviaturas y acrónimos.
- Capítulo 8. Índice de figuras.
- Capítulo 9. Índice de tablas.
- Capítulo 10. Anexos, donde se incluye información complementaria de esta investigación, así como donde se describen las abreviaturas y acrónimos.

Todos estos capítulos integran esta Tesis Doctoral, titulada: “Tratamiento de emisiones de COVs en la industria química farmacéutica mediante oxidación térmica regenerativa”, que sintetiza un trabajo original de investigación en el área de Química Aplicada, donde se recopilan los estudios previos realizados por otros autores y se presentan los resultados de forma sistemática, lógica, objetiva y rigurosa, con la base del método científico.

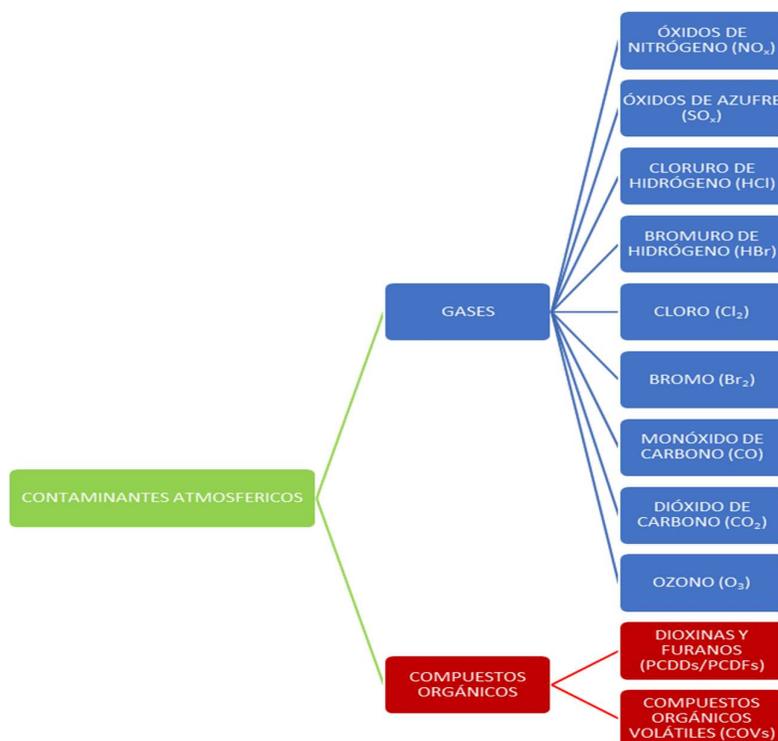


## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

Se define contaminación atmosférica como la incorporación de cualquier sustancia, elemento o forma de energía en cantidades tales que puedan provocar efectos adversos para la salud humana o el medio ambiente.

Dado que estos compuestos pueden proceder de distintas fuentes se ha realizado una clasificación de contaminantes atmosféricos, poniendo especial atención a los contaminantes emitidos por los procesos de oxidación térmica según el BREF química fina orgánica de 2006 y los contaminantes emitidos (o relacionados indirectamente) por la unidad de oxidación térmica regenerativa objeto de estudio. En la **Figura 2.1** se ha representado un esquema de distintos tipos de contaminantes atmosféricos.



**Figura 2.1** Esquema de contaminantes atmosféricos [5]

Dada la especial relevancia respecto a la Oxidación Térmica Regenerativa, este estudio se ha centrado en los contaminantes orgánicos, describiendo los contaminantes gaseosos tales como óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, cloro, bromo, monóxido de carbono, dióxido de carbono y ozono en el Anexo 10.1.

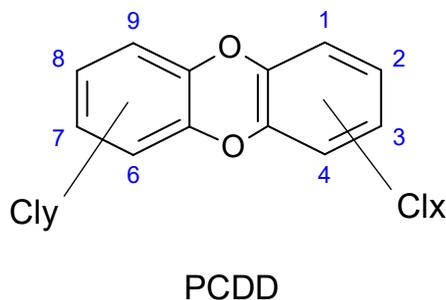
A continuación, se procede a describir los contaminantes atmosféricos orgánicos.

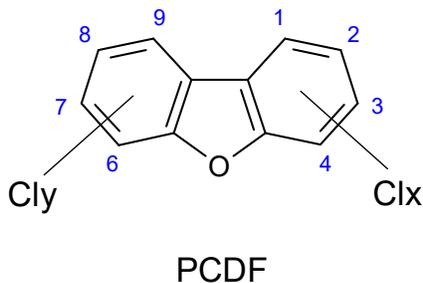
### 2.1.1. Contaminantes atmosféricos – Compuestos orgánicos

#### Dioxinas y furanos

Las dioxinas o policloro-dibenzo-para-dioxinas (PCDDs) y los furanos o policloro-dibenzo-furanos (PCDFs) constituyen un grupo de hidrocarburos tricíclicos aromáticos.

Las PCDDs están compuestas por dos anillos bencénicos enlazados por dos átomos de oxígeno y los PCDFs por dos anillos bencénicos enlazados por un átomo de oxígeno y un enlace entre dos átomos de carbono. Cada uno de los ocho átomos de carbono de los anillos bencénicos que no están enlazados con átomos de oxígeno u otro de carbono, puede combinarse con átomos de otros elementos, como el cloro, bromo y flúor. Convencionalmente estas posiciones libres se asignan a los números 1 a 4 y 6 a 9, y los PCDDs y PCDFs están enlazados a un número variable (entre 1 a 8) de átomos de cloro tal y como se muestra en la **Figura 2.2.** [5,10-13].





**Figura 2.2** Fórmula estructural generalizada de PCDDs y PCDFs

Existen 75 especies posibles de PCDDs y 135 de PCDFs teniendo propiedades y efectos en la salud similares [5,10,12].

Las diferentes formas de dioxinas se llaman **congéneres** y su número se lista en la **Tabla 2.1**. Las dioxinas y furanos con el mismo número de átomos de cloro constituyen un grupo homólogo de **isómeros** [12-14].

**Tabla 2.1** Número de isómeros de PCDD y PCDF

<i>Número de átomos de cloro</i>	<i>Número de isómeros de PCDD</i>	<i>Número de isómeros de PCDF</i>
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
<b>TOTAL</b>	<b>75</b>	<b>135</b>



Se pueden formar por procesos naturales o como subproductos no deseados en los procesos termoquímicos entre 200 y 800 °C en presencia de una fuente de cloro y compuestos orgánicos alifáticos o aromáticos [10,15-23]. Su síntesis puede ser homogénea y/o heterogénea, donde requiere la presencia de catalizadores (cobre, hierro, aluminio, etc.) y materia carbonosa (cenizas volátiles y materia particulada). Por todo ello las fuentes de estos contaminantes son múltiples, siendo las más importantes las siguientes: procesos de combustión industriales, incineradoras, incendios, tráfico rodado, procesos de pirólisis, industrias siderometalúrgicas, reciclado de metales, fabricación de cloro, fabricación de pesticidas, industria maderera, retardantes de llama bromados, refinería petroquímica, industria alimentaria (recuperación de grasas animales) e industria textil (tintes).

La dispersión atmosférica es su principal medio de transporte hasta alcanzar y acumularse en el ecosistema animal.

Son sustancias muy estables, persistentes, liposolubles, lipofílicas y bioacumulativas. Estas propiedades químicas les permiten depositarse en los tejidos grasos de los animales inferiores y penetrar en la cadena alimentaria humana. Son altamente tóxicos en animales y en las personas. El 98% de la exposición humana se cree que es a través de la vía digestiva por los alimentos contaminados (carne, pescado, leche, huevos y sus derivados). Una vez en el organismo, se depositan en los adipocitos y presentan una vida media de entre 7 a 11 años, ya que no se eliminan por orina, heces, sudor ni transpiración [5,10-13].

### **Toxicidad**

La toxicidad de las 210 especies de los PCDDs y PCDFs es muy variable, pero los 17 que presentan átomos de cloro en las posiciones 2, 3, 7 y 8 son considerados los más tóxicos, siendo el 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (2,3,7,8 TCDD) el más tóxico de todos ellos.



Para medir la potencia y comparar la toxicidad relativa de cada congénere, se adoptó en 1989 la creación de los llamados equivalentes tóxicos internacionales o ITEQ (International-Toxic Equivalency). Se asignó el valor 1 al 2, 3, 7, 8 TCDD, valores 0 a los compuestos sin átomos de cloro en las posiciones 2, 3, 7, 8, y valores distintos de 0 a los que presentan átomos de cloro en dichas posiciones. La International Agency of Research on Cancer (IARC) considera el 2, 3, 7, 8 TCDD como un agente cancerígeno para los humanos ocasionado además efectos tóxicos muy importantes [5].

Actualmente se recomienda una ingesta diaria tolerable (TDI: Tolerable Daily Intake) no fuera superior de 2 picogramos I-TEQ/ kg peso grasa /día para el total de PCDDs y PCDFs [24]. En occidente y concretamente en los países de la Unión Europea, la mayoría de los ciudadanos recibe unas TDI superiores a las recomendadas, siendo España uno de los países con promedios más elevados [5].

Los valores de ITEQ están representados en la **Tabla 2.2**. Estos factores son aplicados para calcular la concentración equivalente como un congénere de dioxina. Si, por ejemplo, la concentración de 2,3,4,7,8 PCDF es de  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , su valor ITEQ es  $(0,1 \cdot 0,5) 0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , donde 0,5 se ha extraído de la **Tabla 2.2**.

**Tabla 2.2** Isómeros y su ITEQ

<i>Grupo homólogo</i>	<i>Isómero Tóxico</i>	<i>ITEQ</i>
TCDD	2,3,7,8	1
PCDD	1,2,3,7,8	0,5
HxCDD	1,2,3,4,7,8	0,1
	1,2,3,6,7,8	0,1
	1,2,3,7,8,9	0,1
HpCDD	1,2,3,4,6,7,8	0,01
OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9	0,001



<i>Grupo homólogo</i>	<i>Isómero Tóxico</i>	<i>ITEQ</i>
TCDF	2,3,7,8	0,1
PCDF	1,2,3,7,8	0,05
HxCDF	2,3,4,7,8	0,5
	1,2,3,4,7,8	0,1
	1,2,3,6,7,8	0,1
	1,2,3,7,8,9	0,1
HpCDF	2,3,4,6,7,8	0,1
	1,2,3,4,6,7,8	0,01
	1,2,3,4,7,8,9	0,01
OCDF	1,2,3,4,6,7,8,9	0,001

Generalmente es aceptado que la fracción molar de congéneres de dioxinas homólogos tetra a octa son específicas de los procesos de formación de PCDD/F. La concentración relativa de homólogos y congéneres se representan como un histograma llamado **firma o huella de dioxinas**. La firma completa contiene 10 homólogos con sus 17 congéneres tóxicos (tal y como se representa en la **Tabla 2.2**) y la ratio relativa como la suma de congéneres para el total PCDD/F [10,12-14].

### **Efectos sobre la salud**

Su toxicidad está asociada a la capacidad química para ligarse muy eficazmente a un tipo específico de receptor de proteína intracelular, conocido como Ah. El complejo resultante (TCDD/F-Ah) puede penetrar al núcleo celular y acoplarse al ADN alterando los mecanismos genéticos moleculares para la secuencia y síntesis de proteínas.

Los estudios epidemiológicos disponibles se han basado en los resultados de exposiciones ocupacionales o accidentales y todavía no se conoce con exactitud el alcance real de todos los efectos a largo plazo de las exposiciones prolongadas a dosis bajas.



Los principales efectos adversos observados en los humanos son los siguientes [5,12,25,26]:

1. Efectos cancerígenos: la exposición incrementa significativamente el riesgo de mortalidad global por cáncer entre el 40-100 %, siendo directamente proporcional al nivel y tiempo de exposición. Están asociados a un mayor riesgo de desarrollar los siguientes tipos de cáncer: pulmonar, sarcoma de partes blandas, leucemia, linfoma, cáncer de mama, endometrial, testicular, glandular adrenal, hepatobiliar, colorrectal, vesicular, mieloma múltiple y carcinoma de células basales.
2. Alteraciones dermatológicas: produce cloracné, hiperpigmentaciones cutáneas, hipertrichosis, queratosis actínica, enfermedad de Peyronie y la exposición perinatal ocasiona mayor riesgo de desarrollar quistes dermoides periorbitarios.
3. Alteraciones oftalmológicas: produce conjuntivitis, blefaritis y aumento de la vascularización conjuntival.
4. Alteraciones hepatodigestivas: produce hepatomegalia, aumento de las transaminasas, de la gamma-glutamyl transferasa (GGT) y del ácido D-glutámico.
5. Alteraciones neuropsicológicas: produce cefaleas, insomnio, irritabilidad, nerviosismo, depresión, ansiedad, disminución de la libido sexual, encefalopatías y polineuropatías periféricas.
6. Alteraciones endocrinológicas: la exposición prenatal y durante los primeros meses de vida ocasiona hipotiroidismo neonatal. Además, aumenta el riesgo a padecer diabetes mellitus, produce alteraciones en las hormonas gonadales con



disminución de testosterona y aumento de FSH (hormona foliculoestimulante), LH (hormona luteoestimulante), estrógenos y prolactina.

7. Alteraciones en la reproducción: ocasiona una disminución del número y motilidad de los espermatozoides. Además, produce endometriosis con disminución de la capacidad fértil femenina.
8. Alteraciones del desarrollo embrionario: ocasiona abortos espontáneos, malformaciones congénitas, alteraciones dentarias (desarrollo y mineralización), retraso de crecimiento intrauterino, bajo peso al nacimiento y afecta adversamente al crecimiento postnatal. Aumenta la mortalidad prenatal, perinatal y el riesgo a desarrollar cánceres infantiles. Junto con la exposición postnatal se asocia a un mayor riesgo de alteraciones neuroconductuales y retraso psicomotor y cognitivo.
9. Alteraciones pulmonares: ocasiona irritación de las vías respiratorias, traqueobronquitis, disminución de los parámetros de función pulmonar y enfermedad pulmonar obstructiva crónica.
10. Alteraciones cardiovasculares: aumenta la mortalidad secundaria a enfermedades isquémicas miocárdicas y los niveles plasmáticos de colesterol y triglicéridos.
11. Otros efectos adversos. Ocasiona disfunciones del sistema inmunológico con aumento de la vulnerabilidad infecciosa, alteraciones en el metabolismo de las porfirinas y aumento de la producción de la tiroglobulina.



## Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs), son compuestos orgánicos constituidos fundamentalmente por carbono, que pasan fácilmente a vapor o gas y que tienen en condiciones normales una presión de vapor igual o mayor a 0,01 kPa, o una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso. En general son compuestos con puntos de ebullición que oscilan entre 50 y 260 °C [14]. Los heteroátomos más habituales que forman parte de los COVs suelen ser oxígeno, flúor, cloro, bromo, iodo, azufre o nitrógeno. El término COV agrupa a una gran cantidad de tipos de compuestos químicos, entre los que se incluyen los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, y otros compuestos como aldehídos, cetonas, éteres, ácidos y alcoholes.

Los COVs son liberados por la combustión de combustibles fósiles, así como por los disolventes, pinturas, pegamentos y multitud de productos industriales incluso de uso doméstico.

Los COVs están dentro de los denominados Hazardous Air Pollutants, agentes contaminantes peligrosos (HAP). Los HAP están generalmente presentes en la atmósfera en mucha menor concentración que los Major Air Pollutants, principales agentes contaminantes (MAP), comprendidos por dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, monóxido de carbono, partículas y ozono.

La liberación de COVs al aire puede compararse sobre la base de su capacidad para formar ozono en relación a etileno también denominado factor de producción de ozono troposférico POCP (Photochemical Ozone Creation Potential):



La relación de sustancias volátiles precursoras de ozono, según la Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al ozono, se muestra en la **Tabla 2.3**.

**Tabla 2.3** Relación de sustancias volátiles precursoras de ozono

<i>Relación de sustancias volátiles precursoras de ozono</i>			
Etano	Cis-2-Buteno	n-Heptano	1,2,3- Trimetilbenceno
Etileno	1,3-Butadieno	n-Octano	1,3,5- Trimetilbenceno
Acetileno	n-Pentano	i-Octano	Hidrocarburos totales
Propano	i-Pentano	Benceno	no metálicos <sup>1</sup>
Propeno	1-Penteno	Tolueno	Formaldehido
n-Butano	2-Penteno	Etilbenceno	
i-Butano	Isopreno	m+p-Xileno	
1-Buteno	n-Hexano	o-Xileno	
Trans-2-Buteno	i-Hexeno	1,2,4-Trimetilbenceno	

*NOTA (1): Corresponde a la suma de todos los identificados y no identificados por cromatografía de gases en el intervalo C2 a C12*

En el año 2003, el POCP relacionado con emisiones de disolventes fue de 2,21 millones de kilogramos equivalentes a etileno. En las moléculas orgánicas más complejas se mide su importancia como contaminante por su capacidad de producir ozono.

El factor de producción de ozono fotoquímico (POCP) asociado a cada tipo de compuestos se indica en la **Tabla 2.4**.

**Tabla 2.4** Factor de producción de ozono fotoquímico

Compuesto	POCP
Alquenos	84
Aromáticos	76
Aldehídos	44
Alcanos	42
Cetonas	41



Compuesto	POCP
Esteres	22
Alcoholes	20

Los COVs cuando se mezclan con NO<sub>x</sub> óxidos de nitrógeno, reaccionan para formar ozono (O<sub>3</sub>) a nivel del suelo o *smog*, dándose dos tipos de *smog* [2,26]:

### ***Smog* industrial**

El llamado *smog* industrial fue muy típico en grandes ciudades, con una gran actividad industrial, sobre todo por la quema de grandes cantidades de carbón y petróleo pesado con gran contenido de azufre, en instalaciones industriales y de calefacción. Por efecto de la combustión se formaba SO<sub>2</sub>, partículas sólidas y en presencia de la humedad del aire, gotas de ácido sulfúrico, originando una espesa niebla cargada de contaminantes, con efectos muy nocivos para la salud de las personas y los materiales.

En la actualidad en los países desarrollados los combustibles que originan este tipo de contaminación se queman en instalaciones con sistemas de depuración y dispersión mejores y raramente se encuentra este tipo de polución, pero en países en vías de industrialización como China o algunos países de Europa del Este todavía es un grave problema en algunas ciudades [2].

### ***Smog* fotoquímico**

Es una mezcla de contaminantes de origen primario (NO<sub>x</sub> y COVs) con otros secundarios (O<sub>3</sub>, peroxiacilo, radicales hidroxilo, etc.) que se forman por reacciones producidas por la luz solar al incidir sobre los primeros, produciendo una niebla de color marrón rojizo cargada de compuestos perjudiciales.



Prácticamente en todas las ciudades del mundo hay problemas de *smog* fotoquímico, pero resaltan especialmente las ciudades con clima seco, cálido, soleado y con gran cantidad de vehículos. El verano es la peor estación para este tipo de contaminación agravándose el problema con las inversiones térmicas ya que dificultan la renovación del aire y la eliminación de los contaminantes.

Las reacciones fotoquímicas que originan este fenómeno suceden cuando la mezcla de  $\text{NO}_x$ , COVs y el  $\text{O}_2$  atmosférico reaccionan, inducidos por la luz solar, en un complejo sistema de reacciones que acaba formando  $\text{O}_3$ . El  $\text{O}_3$  es una molécula muy reactiva que sigue reaccionando con otros contaminantes presentes en el aire y acaba formando un conjunto de varias decenas de sustancias distintas como nitratos de peroxiacilo (PAN), peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\cdot$ ), formaldehído, etc. Estas sustancias, en conjunto, pueden producir importantes daños en las plantas y sobre la salud de las personas.

Los procesos biogénicos naturales también suponen un aporte de COVs a la atmósfera e incluyen las emisiones de plantas, árboles, animales, incendios forestales, procesos anaerobios en turberas y pantanos, etc. Por otra parte, algunos COVs también están presentes en la atmósfera como resultado de la degradación fotoquímica de otros COVs [2].

### **Efectos de los COVs sobre la salud y el medio ambiente**

Los COVs son los causantes de los siguientes efectos medioambientales y sobre la salud de las personas:

- a. Agotamiento del  $\text{O}_3$  estratosférico. Muchos COVs presentan gran estabilidad química y son capaces de alcanzar la estratosfera. Si contienen cloro o bromo en su estructura, los procesos de fotólisis estratosférica y la destrucción



a cargo del radical  $\text{OH}^\cdot$  pueden conducir a la liberación de compuestos desencadenantes de la destrucción de  $\text{O}_3$ .

b. Efectos tóxicos o carcinogénicos en la salud humana. Tienen un interés especial los que presentan efectos carcinogénicos como el benceno y el 1,3-butadieno, que son agentes inductores de leucemia, o los hidrocarburos policíclicos aromáticos, que además son mutagénicos.

c. Formación fotoquímica de ozono  $\text{O}_3$ . En presencia de  $\text{NO}_x$  y luz solar, los COVs reaccionan formando  $\text{O}_3$ , siendo perjudicial, tanto para la salud humana como para la vegetación.

d. Potenciación del efecto invernadero global. El  $\text{O}_3$  es un gas de efecto invernadero que posee un potencial 2000 veces superior al  $\text{CO}_2$ , además al aumentar o disminuir la distribución de radical  $\text{OH}^\cdot$  troposférico se altera la distribución de metano.

e. Acumulación y persistencia en el ambiente. Algunos COVs, especialmente los de alto peso molecular, superan los procesos de oxidación y se vuelven persistentes, siendo adsorbidos sobre partículas y transportados a largas distancias.

Muchos de los COVs más habituales presentan diversos riesgos tanto medioambientales como para la salud, puesto que la mayoría son bastante volátiles:

a. Los **hidrocarburos saturados** suponen un grave riesgo si son inhalados, afectando al sistema nervioso central (originando desinhibición y/o depresión), a los pulmones, de manera que una exposición prolongada a los mismos puede originar cardiomiopatías, atrofia cerebral, o inclusive demencia.



b. Los **hidrocarburos halogenados** pueden originar problemas de irritación y dermatitis a nivel tópico, y si se inhalan, conducen a alteraciones en el sistema nervioso central, riñón, hígado o corazón. Además, son sospechosos de ser carcinogénicos, mutagénicos o teratogénicos. Cabe destacar:

- Los hidrocarburos clorofluorocarbonados (CFCs) que contienen tanto cloro como flúor. Estos compuestos son especialmente peligrosos por su extrema volatilidad que les permite ascender hasta la estratosfera siendo extremadamente perjudiciales para la capa de ozono.
- Los bifenilos policlorados (PCB), especialmente preocupantes en el desarrollo embrionario, ya que afecta al desarrollo del sistema nervioso y, por tanto, a la capacidad intelectual.
- El cloruro de polivinilo (PVC) es un carcinógeno donde su metabolito epoxi puede provocar cáncer de hígado. Presenta una reactividad óptima que le permite alcanzar el núcleo celular sin ser inactivado. Una vez en el núcleo se une de forma covalente con el ADN.

c. Los **hidrocarburos aromáticos**, entre los que cabe destacar el benceno, cancerígeno muy extendido presente en la pintura, resinas, aceites, plásticos, detergentes, explosivos, productos farmacéuticos, fracciones ligeras del petróleo, etc. El benceno es absorbido en el organismo por inhalación, contacto dérmico e ingestión produciendo en función del tiempo y tipo de exposición a diferentes tipos de lesiones. El benceno es metabolizado por el hígado originando diferentes tipos de metabolitos, entre ellos el muconaldehído, el cual se une de manera covalente tanto a las cadenas de ADN como a diferentes proteínas, por lo que la exposición continuada al benceno tiene efectos mutagénicos y teratogénicos y se ha relacionado con el aumento de leucemia en la población. Ciertos estudios en humanos y animales concluyen que la inhalación de benceno que produce de riesgo de cáncer es de  $8,3 \cdot 10^{-6} \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Se estima que el 70-75% del riesgo de cáncer se atribuye a compuestos como el benceno, 1,3 butadieno y formaldehído.



d. Los **alcoholes** están considerados como disolventes “verdes”, aunque pueden originar, en caso de exposición prolongada, problemas de irritación ocular, dolores de cabeza, fatiga o pérdida de concentración.

e. Los **éteres** son poco perjudiciales para el entorno, pero recientemente se ha detectado que el empleo de terc-butilmetil éter (TBME) como sustitutivo del tetraetilplomo en las gasolinas puede conllevar diferentes riesgos para la salud humana o animal.

f. Los **disolventes polares apróticos** presentan distintos efectos:

- Las cetonas presentan una casuística semejante a los éteres.
- El acetónitrilo puede inhibir la cadena respiratoria.
- La dimetilformamida (DMF) puede originar daños renales, hepáticos y puede producir impotencia.
- El dimetilsulfóxido (DMSO) origina dermatitis y mal funcionamiento hepático.
- La hexametilfosforamida (HMPA) puede incidir sobre los pulmones, riñones y sistema nerviosos central.

g. El **formaldehido** puede causar alergias múltiples y sensibilidades a sustancias totalmente no relacionadas, con exposición permanente, así como tos, asma, bronquitis, cáncer de pulmón y cáncer nasofaríngeo. La unidad de riesgo de inhalación para el formaldehido se ha estimado en  $1,3 \cdot 10^{-5} \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

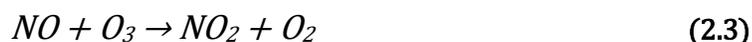
h. Los **compuestos aromáticos polinucleares** (HAPs) se forman cuando el 1,3 butadieno y otras sustancias encontradas en los COVs (propano, propeno, butano o vinil acetileno) son quemados. Estos compuestos constituyen un grupo de contaminantes de estudio prioritario debido a sus propiedades mutagénicas, tóxicas y cancerígenas [2].



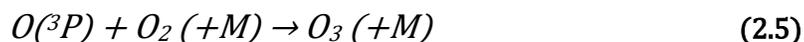
### Formación fotoquímica de O<sub>3</sub> troposférico

La emisión de NO<sub>x</sub> y COVs en la troposfera, situada a 10-15 km, pueden presentar un alto riesgo como resultado de la oxidación de estos compuestos cuyos productos obtenidos son potencialmente más dañinos que sus precursores. Debido a que la mayor parte de los procesos químicos que dirigen este tipo de reacciones están gobernados por la luz solar, los productos oxidados son denominados contaminantes fotoquímicos secundarios incluyendo el O<sub>3</sub>.

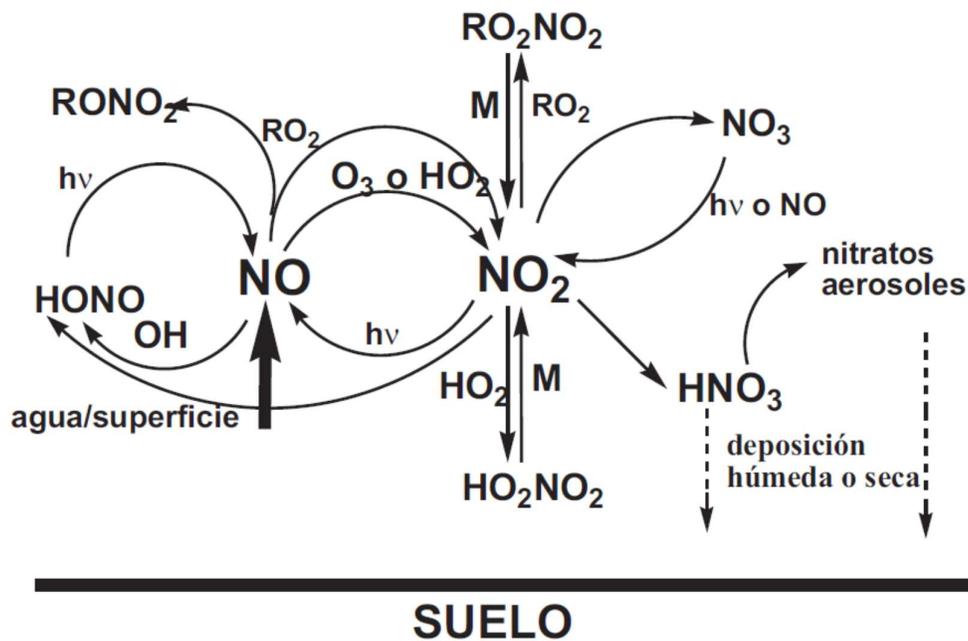
El NO<sub>2</sub> puede formarse en pequeña proporción a partir del NO por reacción con O<sub>2</sub>, mediante la ecuación (2.2) aunque por esta vía la aportación es mínima ya que la reacción (2.3) es muy rápida (~ 1 minuto) [2,27]:



Por otra parte, durante las horas de luz solar, el NO<sub>2</sub> es convertido de nuevo en NO según muestran las ecuaciones (2.4) y (2.5):



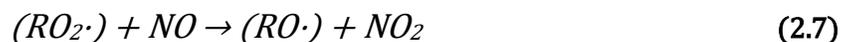
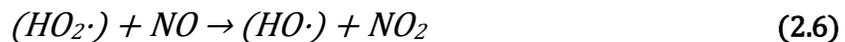
donde M representa un tercer componente, generalmente N<sub>2</sub>. Por tanto, las ecuaciones (2.2) a (2.5) forman un ciclo con una nula producción neta, tal y como aparece representado en la **Figura 2.3**, de forma que las concentraciones de NO y NO<sub>2</sub> estarían relacionadas con la concentración de O<sub>3</sub>.



**Figura 2.3** Interconversiones entre los diferentes compuestos oxidados de nitrógeno mediadas por la luz solar en la troposfera [2].

No obstante, existen otros procesos químicos mediados por la luz solar que interconvierten las dos especies a través de radicales libres. Especialmente importantes son los que proceden a través de radicales peróxido, ya sean del tipo hidropéroxido (H-O-O·) o de tipo orgánico (R-O-O·), los cuales se originan en la troposfera como intermedios en la oxidación fotoquímica tanto de CO como de otros COVs, como se describe a continuación.

Las rutas adicionales para la interconversión entre las especies NO<sub>x</sub> se reflejan en las ecuaciones (2.6) y (2.7):





Sin embargo, como estas dos rutas de conversión de NO hasta NO<sub>2</sub> no consumen ozono, la introducción del exceso de NO<sub>2</sub> generado vía (2.6) y (2.7) en el proceso fotolítico representado en (2.4) y (2.5) implica una fuente neta de producción de O<sub>3</sub> a nivel troposférico, con las implicaciones que se comentarán más adelante.

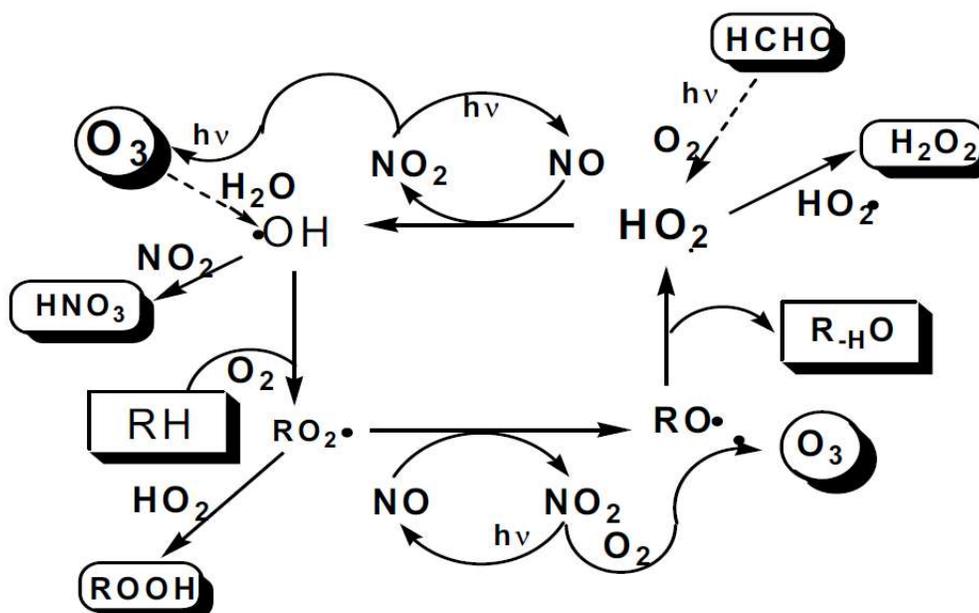
Existen otras transformaciones químicas de NO<sub>x</sub> que llevan a la generación de una amplia variedad de compuestos oxidados de nitrógeno, tanto de tipo orgánico como inorgánico, normalmente denominados NO<sub>y</sub>, que incluye NO, NO<sub>2</sub>, óxidos superiores (trióxido de nitrógeno (NO<sub>3</sub>) o pentóxido de nitrógeno (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)), oxiácidos (ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) ácido peroxinítrico (HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>) y ácido nitroso (HONO)), peroxinitratos orgánicos (RO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>), o nitratos orgánicos (RONO<sub>2</sub>). De esta forma, a las especies NO<sub>y</sub> excluyendo a NO<sub>x</sub> se les suele llamar NO<sub>z</sub>. La mayoría de estas especies se generan durante el día, a través de diferentes procesos representados en la **Figura 2.3** [2].

### **Papel de los COVs en la formación fotoquímica de ozono**

Una gran variedad de COVs emitidos de diversas fuentes biogénicas y antropogénicas pueden entrar a formar parte de este ciclo de oxidación esquematizado en la **Figura 2.4** para un alcano genérico (RH) hasta su primer estadio de oxidación (R-HO).

La oxidación se inicia a través de radicales hidroxilo (HO·) (2.8), desencadenado una rápida secuencia de reacciones tal y como se indica a continuación:





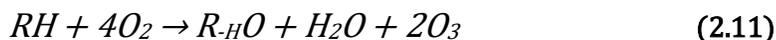
**Figura 2.4** Representación esquemática de la oxidación catalizada por radicales de un hidrocarburo saturado (RH) hasta su primer producto de oxidación (R-HO) [2].

Puesto que se generan radicales hidroxilo en el último paso (2.6) se manifiesta de presencia de un ciclo catalítico en el cual las diversas especies radicalarias actúan como propagadores del mismo.

La reacción (2.10) muestra cómo los radicales  $RO\cdot$  se convierten en hidroperóxido. El mecanismo de este paso depende obviamente de la naturaleza de  $RO\cdot$  y de la estructura del compuesto orgánico de partida. Para pequeños radicales (ejemplo,  $CH_3O\cdot$ ), la producción de hidroperóxido consta de un solo paso, por reacción con oxígeno, originando a su vez un producto de oxidación tipo aldehído o cetona, del tipo genérico R-HO (formaldehído en este caso), tal y como se indica en la **Figura 2.4**. Los radicales orgánicos de cadena más larga pueden también sufrir otros procesos de descomposición térmica o de isomerización, para cadenas de al menos 4 átomos de carbono. En estos casos, el mecanismo implica diversos pasos, lo que conlleva la existencia de otros intermedios radicalarios, aunque en la mayoría de los casos se genera el radical

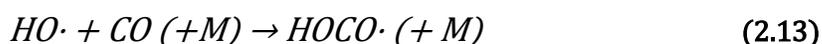


hidroperóxido en el paso final. Por tanto, si se asume la **Figura 2.4.** como el mecanismo general de reacción de los radicales  $RO\cdot$ , el proceso general de oxidación del alcano  $RH$  hasta  $R_{-H}O$  se puede representar en la ecuación (2.11).



Además, como la fotólisis del ozono es una de las principales fuentes de producción de radicales hidroperóxido, nos encontramos ante un proceso autocatalítico.

Hay que tener en cuenta que los primeros compuestos generados por oxidación ( $R_{-H}O$ ) pueden seguir oxidándose por mecanismos similares, generando más  $O_3$ , hasta que llegan a su último grado de oxidación ( $CO_2$ ). El penúltimo producto oxidado es de manera habitual el  $CO$ , pues de hecho su mayor fuente de producción es la oxidación atmosférica de compuestos orgánicos. Por otro lado, su oxidación hasta dióxido de carbono también genera radicales hidroperóxido y  $O_3$ :



La oxidación atmosférica que ha sido descrita es la de los alcanos, pero los mecanismos respecto al resto de COVs son similares.

Por tanto, la velocidad de oxidación de los COVs depende de la concentración ambiental de radicales  $HO_x\cdot$ , la cual está controlada por un delicado balance entre los procesos que los originan y los que los destruyen.



Así, estos radicales (hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ) e hidroperóxido ( $\text{HO}_2\cdot$ )), se generan a través de la fotólisis de diferentes especies que existen en la atmósfera en niveles traza. La radiación solar que penetra en las capas más bajas de la atmósfera lo hace en ondas de longitudes de onda mayores de 290 nm, por lo que las especies que son potenciales generadores de radicales serán aquellas que sean capaces de absorber a dichas longitudes de onda, de manera que se debe romper el enlace más débil de la estructura molecular. Entre los compuestos que son capaces de generar estos radicales se encuentra el  $\text{O}_3$ , diversos aldehídos volátiles, así como el ácido nitroso ( $\text{HONO}$ ).

Por lo que se refiere a su eliminación, existen diferentes mecanismos por los que desaparecen, y se transforman en los llamados reservorios, puesto que pueden volver a producirse a partir de los mismos vía reacciones termo o fotoquímicas.

La forma más habitual de desaparición es a través de la coligación de dos radicales entre sí (dos radicales hidroperóxido originarían una molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y una de  $\text{O}_2$ ; un radical hidroxilo coligado con un radical hidroperóxido originaría una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  y otra de  $\text{O}_2$ ), o bien a través de las ya comentadas reacciones con estructuras tipo  $\text{NO}_x$  [2].



## 2.2. EL SECTOR INDUSTRIAL DE LA QUÍMICA FINA

### 2.2.1. Sector de la química fina orgánica en España

El sector de la química fina orgánica se dedica a la elaboración de una serie de productos que normalmente tienen un elevado valor añadido, en pequeñas producciones, utilizándose generalmente procesos discontinuos en instalaciones multiproducto y multipropósito para poder atender a la flexibilidad inherente de este tipo de mercado. Estos productos pueden ser bien un intermedio que sirve de materia prima de otras industrias químicas de este mismo ramo o bien principios activos (APIs) que son utilizados directamente por el sector farmacéutico.

Generalmente el producto de la química fina orgánica va destinado a uso farmacéutico, aunque en menor medida puede ir destinado a uso veterinario, alimentario y cosmético.

Las fábricas de este sector pueden ser desde empresas de pequeño tamaño (<10 trabajadores) a grandes empresas multinacionales (> 20000 trabajadores), aunque el tamaño medio de este tipo de sector en España está entre los 150 y 250 trabajadores.

Las operaciones básicas realizadas en cualquier proceso de síntesis son, entre otras, la carga y descarga, inertización, reacción, decantación, cristalización, extracción, filtración, destilación, aislamiento, lavado y secado. Estas operaciones pueden realizarse a distintos rangos de temperatura (-90/+250 °C) y presiones (-1/+60 bar).

Desde el punto de vista ambiental, caben destacar, las emisiones de compuestos orgánicos volátiles, las aguas residuales con posibles cargas elevadas de compuestos orgánicos no degradables y alta conductividad, las cantidades elevadas de disolventes usados y la presencia de residuos no reciclables. Dada la flexibilidad del sector y la configuración multiproducto de la instalación, el abanico de materias primas, disolventes, intermedios y producto final presenta una inmensa variedad de sustancias con distintos riesgos tanto para la salud como para el medio ambiente.



Además de los reactivos se utilizan disolventes como medios de reacción. En muchos casos los procesos requieren de disolventes orgánicos que bien por la temperatura del proceso o por su baja presión de vapor son emitidos en forma de vapores como corriente residual. Estos disolventes orgánicos que forman parte de la corriente residual son los denominados compuestos orgánicos volátiles (COVs) cuyas emisiones deben de tratarse de forma adecuada [1].

Gran parte de los COVs más habituales presentan diversos riesgos tanto medioambientales como para la salud, puesto que la mayoría son bastante volátiles. Desde el punto de vista medioambiental pueden conducir a la liberación de compuestos desencadenantes de la destrucción de la capa de ozono, contribuir a la formación de ozono troposférico o potenciar el efecto invernadero global. Con respecto a los efectos para la salud, algunos de ellos presentan efectos tóxicos, carcinógenos y mutagénicos entre otros [2].

Para este sector existen diversas técnicas de eliminación de COVs, tal y como se enumeran a continuación [4]:

- Adsorción.
- Condensación
- Biofiltros.
- Absorción.
- Depuración química.
- Incineración.
- Combustión combinada.
- Combustión catalítica.
- Oxidación catalítica regenerativa.
- Oxidación térmica regenerativa.
- Tratamientos oxidativos.
- Tratamiento de plasma no térmico.



La elección de unos u otras tecnologías dependerá de diversos factores entre los que destacan, tipología de los COVs a tratar, grado de depuración requerido, caudal volumétrico de entrada, % LEL en la alimentación, presencia de compuestos inorgánicos en la corriente a tratar, variabilidad de corriente de entrada, etc.

Como subproductos de la oxidación, en presencia de una fuente de cloro, se forman PCDDs y PCDFs, hidrocarburos tricíclicos aromáticos, siendo sustancias muy estables, liposolubles y bioacumulativas con propiedades extremadamente tóxicas en la mayoría de sus congéneres [5].

### 2.2.2. Sector de la química fina en la Región de Murcia

Los principales datos del subsector de química fina en la Región de Murcia quedan expuestos en la **Tabla 2.5**.

**Tabla 2.5** Principales datos del subsector de química fina / farmacéutica

<b>Química fina, farmacéutica, bioquímica y química de la nutrición</b>	
CNAE	21
Nº empresas	10
Facturación (€)	116.166.533
Nº empleados	666
Valor añadido (€)	34.400.076
Total activo (€)	147.743.542
Facturación media (€)	11.616.653



### **Particularidades del sector**

El sector químico tiene algunas particularidades que podemos resumir en los siguientes puntos:

- La aparición de mercados emergentes como China, India o Turquía, con gran potencial, ofertando una extensa tipología de productos a precios mucho más competitivos.
- Poco poder de negociación respecto a los proveedores de materias primas debido al no existir, en determinadas ocasiones, alternativas de sustitución de los mismos.
- La problemática medioambiental está muy presente en la industria química. Respecto a ello, el aumento de las leyes y su complejidad dificulta la actividad de la industria en la Unión Europea. A esto se le añade que a los nuevos competidores no europeos, además de producir a menores costes, no tienen las mismas exigencias legales y medioambientales.
- Dificultad de beneficios de economía de escala debido a la fuerte atomización del sector.
- El elevado coste de energía y materias primas, debido al alto consumo, supone una disminución drástica de los márgenes.



### Seguridad y medio ambiente

Las empresas del sector, líderes en materia de seguridad, registran un índice de siniestralidad 7 veces inferior a la media industrial española, 4 veces inferior a la media nacional, 3 veces inferior al sector servicios, e incluso por debajo de los índices de sectores aparentemente más seguros como la educación o el personal doméstico. La principal razón de la baja siniestralidad se encuentra en la elevada exigencia legislativa asociada a los niveles de riesgo que conlleva un aumento en la formación del personal, una mejora continua de las instalaciones y procedimientos de trabajo, así como los crecientes inversiones en seguridad, que desde 1993 se han elevado un 91%.

Este sector es el que más invierte en la protección del medioambiente, y se está desarrollando, aumentando la presión legislativa, los siguientes puntos:

- Reducción de contaminantes en los efluentes líquidos y gaseosos así como la minimización de los residuos.
- Reducción de las emisiones fugitivas y difusas.
- Procesos realizados en condiciones “estrictamente controladas” para garantizar la seguridad y salud de los trabajadores implicados.
- Definición de las mejores tecnologías disponibles en cada momento, que posibiliten un control integrado de la contaminación.
- Reducción del impacto ambiental global a lo largo del ciclo de vida de los productos.
- Desarrollar procesos más seguros, utilizando análisis cuantitativos de riesgos.
- Mejoras en el control de procesos y del análisis del efecto de las variables en procesos complejos mediante sistemas expertos.
- Uso de materias primas más seguras y menos contaminantes.



### **La importancia de la I+D+i**

Las inversiones en I+D+i permiten, el desarrollo de productos en fases clínicas, optimización de rutas de síntesis, aumento de la productividad, desarrollo de nuevos productos que mejoran la calidad de vida y de los nuevos procesos que permiten al sector reducir costes y llegar a ser más competitivo. El desarrollo de nuevos productos y procesos es esencial debido al acortamiento del ciclo de vida de los productos fundamentado por las exigencias de renovación del consumidor final y a que las series producidas son cada vez más cortas.

### **Desarrollo potencial de la química para la salud**

Las tendencias observadas son hacia la gran especialización (diferentes productos, diferentes propiedades, diferentes usos y aplicaciones), la incorporación de nuevos componentes funcionales, el desarrollo de nuevos estados de los productos, del envasado, etc. Además, se deben desarrollar estrategias de cooperación que permita una mayor integración con sus clientes para el desarrollo más ajustado de los productos [28].



### **2.3. SISTEMAS DE OXIDACIÓN TÉRMICA PARA TRATAMIENTO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES**

Los COVs, como componentes orgánicos con tendencia a evaporarse, están formados por elementos como el carbón, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, azufre y cloro, excluyendo el monóxido de carbono, siendo emitidos por multitud de procesos industriales y participando en reacciones fotoquímicas atmosféricas. Como consecuencia del Acto de Enmienda de Aire Limpio de 1990, cada vez más empresas son requeridas en la reducción de los COVs en sus emisiones atmosféricas.

Ciertos autores afirman que una de las tecnologías que ha experimentado un rol importante en la reducción de emisiones de COVs es la oxidación térmica, la cual se posiciona como un proceso de una única etapa donde se destruyen los COVs produciendo subproductos totalmente inocuos.

El proceso de oxidación térmica es un proceso de combustión, definiéndose este como el tratamiento térmico de gases, líquidos o sólidos donde la sustancia es oxidada generándose calor. Algunos autores afirman que la oxidación térmica se distingue de la incineración en la medida en la que solo se tratan vapores o líquidos relativamente puros, con lo que los productos de la combustión usualmente no contienen partículas, dioxinas o metales pesados, típicas de los procesos de incineración. Los COVs no son clasificados como residuos peligrosos con lo que normalmente no están sujetos a las estrictas regulaciones de los incineradores de residuos [3,29].



## 2.4. QUÍMICA DE LA COMBUSTIÓN

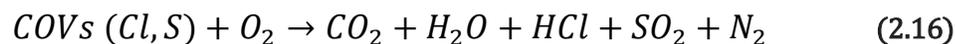
La oxidación térmica es un proceso de combustión. La combustión es una reacción química del oxígeno con un combustible, acompañado de luz y calor. En el contexto de la oxidación térmica solamente consideraremos compuestos orgánicos gaseosos como combustible.

Un compuesto orgánico se define como un compuesto basado en cadenas carbonosas que puede contener o no, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno u otros elementos como cloro, flúor, iodo, azufre y fósforo.

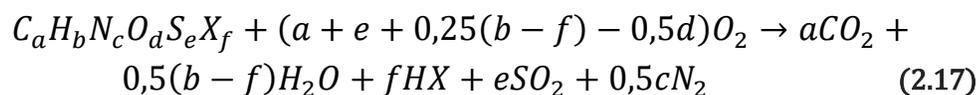
Por definición, los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son compuestos orgánicos cuyos constituyentes no pueden ser separados por medios físicos. En la oxidación térmica las moléculas se rompen para formar otras más simples y estables. Los productos de la reacción de oxidación térmica se denominan productos de combustión [10,29,30].

### 2.4.1. Reacciones de oxidación generalizadas

De forma genérica podemos decir que la reacción de COVs con oxígeno daría los siguientes productos de combustión:



Y de una forma más precisa:





Donde:

C = Átomo de carbono

a = Número de carbonos en la molécula orgánica

H = Átomo de hidrógeno

b = Número de hidrógenos en la molécula orgánica

N = Átomo de nitrógeno

c = Número de nitrógenos en la molécula orgánica

O = Átomo de oxígeno

d = Número de oxígenos en la molécula orgánica

S = Átomo de Azufre

e = Número de azufres en la molécula orgánica

X = Átomo de halógeno (flúor, cloro, bromo, iodo)

f = Número de átomos de halógeno en la molécula orgánica

Cualquier cantidad de oxígeno presente en la molécula de COVs reduce la cantidad de oxígeno añadida necesaria para la oxidación. En la mayoría de los casos en la oxidación térmica el oxígeno necesario se aporta en la corriente de aire de entrada. El nitrógeno, como gas inerte, no interviene en la reacción de oxidación con lo que todo el nitrógeno que entra en la corriente de aire acompañará a los productos de combustión.

Con respecto a los gases de combustión:

SO<sub>2</sub> es el predominante pero también hay cantidades minoritarias de SO<sub>3</sub>

HCl es el predominante pero también hay cantidades minoritarias de Cl<sub>2</sub>

La cantidad relativa de estas cantidades está regida por el equilibrio químico.

La cantidad de cada especie sulfurada producida depende del equilibrio químico y la reacción cinética en las condiciones del oxidador térmico.

La ecuación que establece la relación de  $SO_2/SO_3$  es la siguiente:



$$K_{eq} = \frac{(SO_3)}{(SO_2)(O_2^{0.5})} \quad (2.19)$$

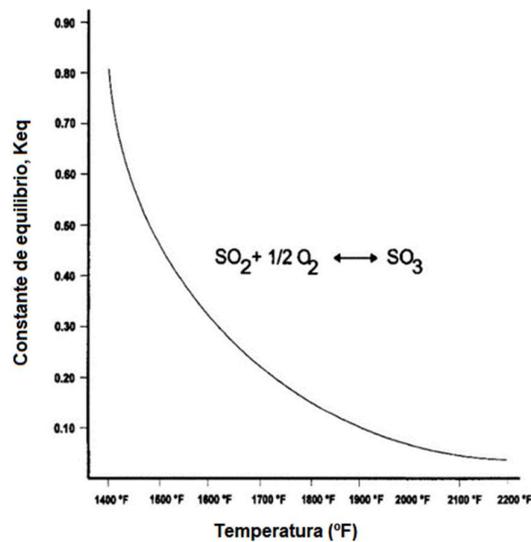
Donde:

$K_{eq}$  = Constante de equilibrio

$SO_3$  = Concentración de  $SO_3$  en los productos de combustión

$SO_2$  = Concentración de  $SO_2$  en los productos de combustión

Donde la concentración de  $SO_3$  puede obtenerse despejando esta de la fórmula y la constante de equilibrio  $K_{eq}$  se obtiene de la **Figura 2.5**. El cálculo se realizará por iteración.



**Figura 2.5** Constante de equilibrio  $SO_2/SO_3$  vs. temperatura [29]



Por otro lado, la ecuación que establece la relación de  $X_2/HX$ , donde X es un halógeno (Cl, F, Br o I), es la siguiente:

$$K_{eq} = \frac{(X_2)(H_2O)}{(HX)^2(O_2)^{0,5}} \quad (2.20)$$

Donde las constantes de equilibrio son las siguientes:

$$\text{Para HCl/Cl}_2, K_{eq} = 10^{\left(\frac{3114,7}{T(K)} - 3,5816\right)} \quad (2.21)$$

$$\text{Para HF/F}_2, K_{eq} = 1 / \left( 2,718^{5,874 * \left( \frac{T(K)}{6672,923} \right)^{-0,98} * 2,718^{\left( \frac{T(K)}{6672,923} \right)}} \right) \quad (2.22)$$

$$\text{Para HBr/Br}_2, K_{eq} = 1707,97 * (T(^{\circ}F))^{\left(\frac{-3010,123}{T(^{\circ}F)}\right)} \quad (2.23)$$

$$\text{Para HI/I}_2, K_{eq} = 10^{(15,216 * (T(K))^2 + 321,423 * (T(K)) + 2645,6)} \quad (2.24)$$

Los gases halogenados y el  $SO_2/SO_3$  se vuelven corrosivos frente a los metales cuando alcanzan el punto de rocío. El punto de rocío es la temperatura a la que se produce la condensación en forma líquida del HX y  $SO_3$  (como  $H_2SO_4$ ). Esto se puede prevenir a temperaturas altas en la chapa ( $>149$  °C). Esta temperatura se puede conseguir colocando una cantidad inferior de aislamiento interior o exterior en las zonas metálicas en contacto con los productos de combustión [10,19,29,30].



### 2.4.2. Productos de combustión incompleta (PCIs)

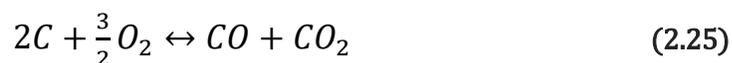
Cuando no hay suficiente temperatura, tiempo, turbulencia u oxígeno en un oxidador térmico los COVs no se oxidan completamente pudiendo producirse otros compuestos orgánicos además de dióxido de carbono y agua. PCIs típicos serían aldehídos, cetonas y éteres. Los aldehídos pueden contribuir a problemas de olores en la chimenea. Consecuentemente, desde un punto de vista ambiental, el oxidador térmico no conseguiría su propósito de destruir todos los compuestos orgánicos [10,19,22,31,32].

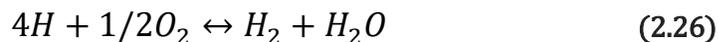
Afortunadamente un oxidador que se diseña y opera convenientemente tiene unas emisiones de PCIs muy bajas. El monóxido de carbono es un indicador clave para indicar combustión incompleta. Si las emisiones de CO son bajas (<50 ppm en volumen) la formación de PCIs será mínima [19,29].

### 2.4.3. Reacción subestequiométrica

La oxidación subestequiométrica ocurre cuando cantidades subestequiométricas de oxígeno son añadidas al proceso de combustión. En este caso el oxígeno suministrado al sistema de combustión es insuficiente para la combustión completa de todos los compuestos orgánicos presentes. En ocasiones determinadas este caso se realiza a propósito, como es el caso de la oxidación de algunos compuestos nitrogenados donde la mayoría del nitrógeno se convierte en nitrógeno molecular inocuo ( $N_2$ ) frente al  $NO_x$  que es muy contaminante. La oxidación parcial viene seguida de una inyección posterior de aire/oxígeno aguas abajo de la sección de oxidación térmica para oxidar los productos de la combustión parcial ( $CO$ ,  $H_2$ , etc.).

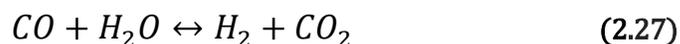
Las reacciones que se producen en la oxidación subestequiométrica son, entre otras:





La cantidad relativa de cada especie está determinada por el equilibrio químico.

Por otro lado, estas especies dan lugar a otras también regidas por equilibrio químico:



Para la resolución del equilibrio es necesario usar un código computarizado. En cualquier caso, este equilibrio es función de la temperatura [29].

#### 2.4.4. Temperatura de llama

Los productos de combustión del gas natural son dióxido de carbono y agua, pero a partir de cierta temperatura empiezan a disociarse en CO y en H<sub>2</sub> absorbiendo calor del proceso.

Las reacciones de disociación de los productos de combustión, las temperaturas a las que tienen lugar y el % de disociación se muestran en la **Tabla 2.6** [29,33,34].

**Tabla 2.6** Disociación de productos de combustión

<i>Reacción</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>% Disociación</i>
$O_2 \leftrightarrow 2O^*$	2725	5,95
$N_2 \leftrightarrow 2N^*$	3950	5,0
$H_2O \leftrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$	1750	0,37
	2200	4,1
$CO_2 \leftrightarrow CO + \frac{1}{2}O_2$	1120	0,014
	1540	0,400
	2200	13,5

*NOTA (\*): Indica especies radicales inestables*

Las temperaturas teóricas de llama del gas natural (LHV=950 btu/scf) se muestran en la **Tabla 2.7** [29].

**Tabla 2.7** Temperaturas teóricas de llama del gas natural (LHV=950 btu/scf)

<i>Exceso de aire (%)</i>	<i>Temperatura teórica (°C)</i>
15	1940
20	1885
25	1829
30	1777
35	1726
40	1678
45	1628
50	1590
60	1512
75	1407
100	1263
150	1050
200	901

#### 2.4.5. Formación y control de NO<sub>x</sub>

Todas las reacciones de combustión producen pequeñas cantidades de NO<sub>x</sub> como subproducto de las reacciones de oxidación. Los óxidos de nitrógeno se pueden combinar con los COVs presentes en la atmósfera y la luz solar produciendo ozono que es dañino para la salud en concentraciones menores a 0,1 ppm en volumen. Es por ello que resulta prioritario la reducción de los óxidos de nitrógeno.

Los óxidos de nitrógeno pueden ser reducidos por control en la combustión y control en la postcombustión. El objetivo del primero es evitar la formación de NO<sub>x</sub> y la del segundo reducir la concentración una vez formados.



Los óxidos de nitrógeno están formados por la combinación de dos especies químicas diferentes, como son el monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), donde a temperaturas de combustión el NO predomina en un 95% sobre el segundo, pero a la salida de la chimenea el NO reacciona con el oxígeno atmosférico para formar dióxido de nitrógeno. Por lo tanto, las emisiones de NO<sub>x</sub> se calculan que todos los óxidos de nitrógeno están en forma de NO<sub>2</sub> [10,19,29,30,35,99].

### Mecanismos de formación

La mayoría de las emisiones de NO<sub>x</sub> de procesos de combustión provienen de fijación térmica en el aire de combustión. El mecanismo más aceptado es el de Zeldovich:



Donde N\* y O\* son especies radicales producidas por la disociación de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> a elevadas temperaturas. Disminuyendo la temperatura de llama del quemador se reduce de manera efectiva la generación de NO<sub>x</sub> [10,19,29,30,35,36].

Cuando el nitrógeno está presente en la corriente de aire a tratar solo una parte se transforma en NO<sub>x</sub>. La ratio de conversión es una función compleja de la estequiometría, temperatura y compuesto orgánico nitrogenado. Generalmente, menores concentraciones de nitrógeno presente dan un mayor porcentaje de conversión en NO<sub>x</sub> y viceversa, tal y como se muestra en la **Tabla 2.8**. [29,37].

**Tabla 2.8** Conversión en NO<sub>x</sub> vs % nitrógeno presente en gas a tratar

<i>Nitrógeno como % del total de compuesto orgánico</i>	<i>% Conversión de nitrógeno a NO<sub>x</sub></i>
1,0	30-35
0,8	23-36
0,7	34-38
0,6	36-40
0,5	39-44
0,4	42-47
0,3	46-51
0,2	51-57
0,1	58-65
0,05	68-72

Otra formación de NO<sub>x</sub> poco conocida es cuando los radicales de hidrocarburos (CH\*) formados por la fragmentación del combustible o gas a tratar reaccionan con nitrógeno en la combustión con aire para formar cianuro de hidrogeno (HCN) intermedio. El HCN reacciona después con oxígeno y nitrógeno para formar monóxido de nitrógeno tal y como se muestra a continuación:



La formación de NO<sub>x</sub> es proporcional al número de átomos de carbono presente en el gas a tratar, teniendo una débil dependencia de la temperatura y un corto tiempo de vida. Este NO<sub>x</sub> solo es significativo en el caso de llamas ricas en combustible



que producen unos niveles de NO<sub>x</sub> bajos, además esta fuente de óxidos de nitrógeno tiene una contribución inferior al resto [10,29,35].

### Equilibrio químico del NO<sub>x</sub>/ Cinética

El equilibrio químico predice que la generación de NO<sub>x</sub> incrementará exponencialmente con la temperatura. La reacción y la ecuación que establece sus proporciones es la siguiente:



$$K_{eq} = \frac{(NO)^2}{(N_2) \cdot (O_2)} \quad (2.34)$$

Donde:

K<sub>eq</sub> = Constante de equilibrio

NO = Fracción molar de NO

N<sub>2</sub> = Fracción molar de N<sub>2</sub>

O<sub>2</sub> = Fracción molar de O<sub>2</sub>

La constante de equilibrio es una función de la temperatura, tal y como se puede apreciar en la ecuación siguiente:

$$K_{eq} = 21,9 \cdot e^{-\frac{43,400}{R \cdot T}} \quad (2.35)$$

Donde:

R = Constante universal de los gases (1,988 cal/g·mol·K)

T = Temperatura absoluta (K)



Dependiendo de las concentraciones de gas, incrementando la temperatura de 1093 a 1427 °C las emisiones de NO<sub>x</sub> aumentan 50 veces. Además, a mayor concentración de O<sub>2</sub> en la combustión favorece la generación de NO<sub>x</sub>. [10,19,29,38,100]

No obstante, aunque el equilibrio químico predice unas tendencias en los sistemas de combustión, los valores están sobreestimados respecto a las cantidades de NO<sub>x</sub> observadas. La razón es que las emisiones del NO<sub>x</sub> son más una función de la cinética de la reacción más que del equilibrio químico. El tiempo de residencia es un factor primario para la cinética de reacción [29].

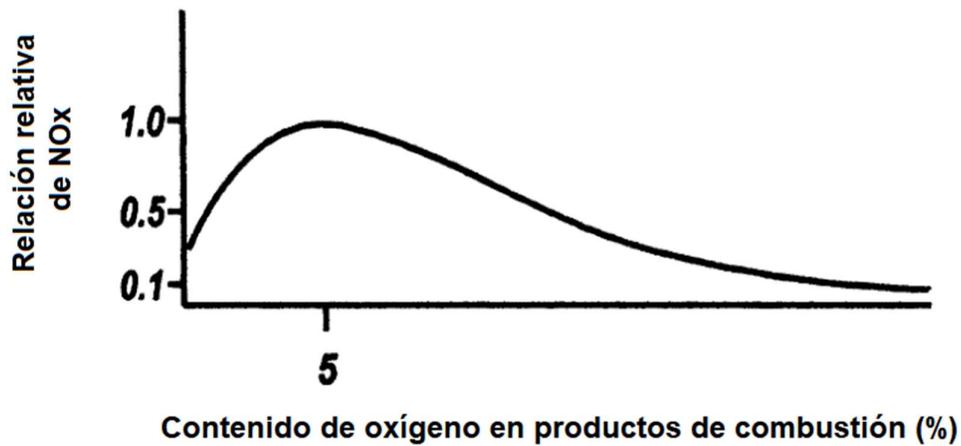
### **Combustión con aire precalentado**

Al utilizar aire precalentado en la combustión se reducen las necesidades energéticas con respecto al combustible auxiliar a utilizar en la oxidación térmica. En el caso de los RTOs la combustión con aire precalentado consigue emisiones de NO<sub>x</sub> bajas [10,19,29].

### **Exceso de aire**

Según el equilibrio químico concentraciones bajas de O<sub>2</sub> favorecen las bajas concentraciones de formación de NO<sub>x</sub> aunque en los valores óptimos de oxígeno (3% de exceso) la formación de NO<sub>x</sub> aumenta siendo particularmente altas si este disminuye del 1%.

Inversamente, si el exceso de aire es muy alto, las concentraciones de NO<sub>x</sub> también se reducen debido al efecto del enfriamiento producido por el calor sensible de este exceso de aire en la corriente a tratar, tal y como se puede observar en la **Figura 2.6** [10,19,29,30].



**Figura 2.6.** NOx vs exceso de aire [29]

#### 2.4.6. Aplicación de la oxidación térmica

La tecnología más efectiva para alcanzar las directivas de reducción de emisiones es la oxidación térmica.

En cualquier caso, la oxidación térmica es efectiva para el tratamiento de COVs, pero las emisiones inorgánicas no pueden ser tratadas por esta al no ser efectivas. Tampoco es efectivo para el tratamiento de sólidos orgánicos o líquidos no volátiles [11,29].

#### 2.4.7. Eficiencia de destrucción de COVs

La oxidación térmica es una reacción química y como tal, pocas reacciones químicas llegan a ser completas al 100%. No obstante, el rendimiento de un oxidador térmico está muy próximo al 100% de oxidación de COVs.



La eficiencia de destrucción (ED) de COVs puede definirse como la ratio entre la cantidad de COVs a la entrada del oxidador menos la que sale por la chimenea dividido entre la cantidad de COVs alimentada:

$$ED\ COVs = \frac{(COVs\ entrada - COVs\ salida)}{COVs\ entrada} \cdot 100 \quad (2.36)$$

Los sistemas de oxidación térmica alcanzan niveles muy altos de destrucción de COVs cuando están diseñados y operados convenientemente. Los parámetros que definen estas condiciones óptimas se han descrito históricamente como “las tres tes de destrucción”: siendo tiempo, temperatura y turbulencia. Una cuarta sería el exceso de oxígeno. Se pueden conseguir eficiencias de destrucción de COVs superiores al 99,99% si estos parámetros se fijan en su rango correcto [11,22,29,30,39,40].

### Temperatura

Es el parámetro que tiene mayor impacto en la destrucción de COVs de un oxidador térmico. Generalmente, los oxidadores térmicos, operan entre 760 a 1204 °C. La excepción sería el tratamiento de sulfuros reducidos totales, tales como sulfuro de hidrógeno, metil mercaptano y sulfuro de dimetilo que opera por debajo de 649 °C.

Un método generalmente aceptado es estimar la temperatura de operación en función de la temperatura de autoignición (TAI) del compuesto orgánico. La temperatura de autoignición es la temperatura, por encima de la cual, una mezcla inflamable es capaz de extraer suficiente energía para producir la autoignición. Compuestos con mayor temperatura de autoignición son usualmente más difíciles de destruir [30,31,41]. Las temperaturas de autoignición más comunes se muestran en la **Tabla 2.9**.

**Tabla 2.9** Temperaturas de autoignición de compuestos orgánicos comunes

<i>Compuesto</i>	<i>Temperatura autoignición (°C)</i>	<i>Compuesto</i>	<i>Temperatura autoignición (°C)</i>
Acetona	465	Metanol	470
Amoniaco	651	Metil etil cetona	516
Benceno	592	Monóxido de carbono	609
Clorobenceno	674	Nitrobenceno	496
Cloruro de metilo	662	Sulfuro de hidrógeno	260
Diclorometano	641	Tolueno	536
Etanol	426	Xileno	496
Etilbenceno	466		
Etilenglicol	413		
Hidrógeno	580		

### Tiempo de residencia

El tiempo de residencia no tiene el mismo impacto que la temperatura en la eficiencia de destrucción de COVs. No obstante, el tiempo de residencia suficiente permite que la cinética de la reacción ocurra. Generalmente el tiempo de residencia en un oxidador térmico oscila entre 0,5 y 2 s. Tiempos de residencia menores corresponden a eficiencias de destrucción menores y viceversa. Un tiempo de residencia de 1 segundo generalmente se aplica para eficiencias de destrucción de 99,99% o superior. La temperatura de operación puede ser inferior si se aumenta el tiempo de residencia. Sin embargo, como la temperatura es un factor determinante en la destrucción de COVs, esta no se debe de reducir más de 10-38 °C. En algunas ocasiones tanto la temperatura de operación como el tiempo de residencia son fijados por regulaciones medioambientales.



### Turbulencia

El oxígeno y las moléculas de COVs deben de mezclarse exhaustivamente a la temperatura prescrita para que la reacción de oxidación se aproxime a ser completa. Esto se consigue asegurando un alto grado de turbulencia en el interior del RTO. El número de Reynolds generalmente define la turbulencia y se calcula en un RTO como sigue:

$$Re = \frac{\varnothing_i \cdot v \cdot \varphi}{\mu} \quad (2.37)$$

Donde:

Re = Número de Reynolds

$\varnothing_i$  = Diámetro interno del RTO (m)

v = Velocidad del gas (m/s)

$\varphi$  = Densidad del gas ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$\mu$  = Viscosidad del gas ( $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ )

Para asegurar la turbulencia completa el Re debe de ser mayor de 10000. Este concepto puede ser simplificado teniendo en cuenta que los parámetros que lo componen están interrelacionados. Por ejemplo, la velocidad es una variable dependiente del diámetro interior del RTO. Tanto velocidad, densidad y viscosidad son variables dependientes de la temperatura de operación. Hay que tener en cuenta además que la composición de los productos de combustión puede variar dentro de un rango estrecho y además la densidad y viscosidad también lo hacen dependiendo de la temperatura. Es obvio que a mayores velocidades se requieren mayores temperaturas. Esto ocurre porque la densidad disminuye y la viscosidad aumenta a temperaturas más altas. Como regla general, la velocidad del gas debe de ser mantenida a 6,1 m/s.



### Concentración de oxígeno

La concentración de oxígeno es otro factor importante a tener en cuenta en las reacciones de oxidación del RTO. El oxígeno es generalmente suministrado en el aire de combustión o en el caso de corrientes de aire contaminadas con COVs debe de estar presente en la corriente a tratar. Para asegurarse que las moléculas de COVs están en contacto con las de oxígeno, se suministra un exceso de éste al sistema. A nivel general, se establece al menos un 3% de oxígeno sobre los productos de combustión.

#### 2.4.8. Eficiencia de destrucción de COVs y ranking de incinerabilidad EPA

Las ratios de destrucción de COVs son difíciles de cuantificar desde el punto de vista teórico. Algunos autores han realizado estudios de laboratorio y han propuesto modelos estadísticos donde se relacionan los parámetros de diseño y operación de RTO con la composición química y las propiedades físicas. Como las condiciones de ensayo no se dan en la realidad, en los oxidadores térmicos regenerativos, solamente se aplica en sistemas con una eficiencia de destrucción de COVs iguales o superiores al 99%.

En la **Tabla 2.10** se muestran los valores de la eficiencia de destrucción de COVs en función de la temperatura y el tiempo de residencia, asumiendo que hay presente al menos un 3% de exceso de oxígeno en los productos de combustión y un valor turbulencia elevada.

**Tabla 2.10** Eficiencia de destrucción de COVs vs tiempo de residencia y temperatura

<i>Eficiencia de destrucción (%)</i>	<i>Temperatura sobre TAI (°C)</i>	<i>Tiempo de residencia (s)</i>
95	149	0,5
98	204	0,5
99	246	0,75
99,9	288	1,0
99,99	343	2,0

No obstante, aunque se opere a las condiciones descritas en la tabla, en un RTO se observa que no todos los compuestos orgánicos volátiles son destruidos. La teoría sugiere que existen caminos preferenciales con bajo contenido en oxígeno favoreciendo la combustión incompleta de los COVs, ocurriendo este fenómeno, aunque operemos con un gran exceso de oxígeno.

Este fenómeno puede ser explicado por el rango de incinerabilidad EPA, donde la estabilidad térmica de la fase gas en deficiencia de oxígeno puede ser asimilada a la estabilidad térmica de los compuestos orgánicos a oxidar. El Instituto de Investigación de la Universidad de Dayton ha realizado un ranking de estabilidad térmica de cientos de compuestos orgánicos, donde no se indican las condiciones necesarias para la destrucción, pero si hace una comparación con el grado de dificultad para la oxidación térmica de compuestos orgánicos [10,19,29,31,32,42].



Tabla 2.11 Rango de incinerabilidad

<i>Compuesto</i>	<i>Clase 1</i>
Cianuro de hidrógeno	Acrilonitrilo
Benceno	Diclorobenceno
Naftaleno	Triclorobenceno
Acetonitrilo	Tetraclorobenceno
Clorobenceno	Cloruro de metilo
Tetraclorodibenzo-p-dioxinas	Bromuro de metilo

<i>Compuesto</i>	<i>Clase 2</i>
Tolueno	Tetracloroetano
Tricloroetano	Ácido fórmico
Dicloroetano	Fosgeno
Diclorometano	Diclorofenol
	Dimetilfenol

<i>Compuesto</i>	<i>Clase 3</i>
Clorofenol	Piridina
Dicloropropano	Fenol
Cresol	Diclorodifluorometano
Metil etil cetona	Cloruro de vinilo

<i>Compuesto</i>	<i>Clase 4</i>
Cloropropano	Nitrofenol
Tetracloroetano	Pentaclorofenol
Triclorofenol	Hexaclorocilohaxano
Hidrazina	Diclorofluorometano
Dibromometano	Dinitrobenceno



<i>Compuesto</i>	<i>Clase 4</i>
Bromoacetona	Nitroanilina
Nitrobenceno	Pentacloroetano
Dicloropropano	Tricloroetano
Dinitrotolueno	Triclorometano
Dicloropropano	Trinitrobenceno
Dinitrofenol	

<i>Compuesto</i>	<i>Clase 5</i>
Metilhidrazina	Dicloropropano
Tricloroetano	N,N dietilhidrazina
Hexacloroetano	Hexacloropropano
Bromoformo	Pentacloronitrobenceno
Iodometano	Difenilhidrazina
Dimetilhidrazina	

<i>Compuesto</i>	<i>Clase 6</i>
Dietilftalato	Di-n-butil-ftalato

<i>Compuesto</i>	<i>Clase 7</i>
Nitroglicerina	Tiourea
Tetranitrometano	



Los compuestos se agrupan por clases. Aquellos que están en una clase determinada tienen una resistencia similar a la oxidación térmica. Los primeros grupos son más difíciles de oxidar que el resto.

Este ranking fue desarrollado para el diseño de incineradores de residuos peligrosos, aunque los datos pueden aplicarse a la oxidación térmica, con la salvedad de que muchos compuestos listados son sólidos o líquidos, no siendo de aplicación en este campo [10,29].

#### **2.4.9. Compuestos halogenados**

Los elementos halogenados son flúor, cloro, bromo, yodo y astato. Todos ellos poseen propiedades similares al pertenecer a la misma columna de la tabla periódica. Muchos compuestos orgánicos contienen uno o varios de estos elementos, siendo el más común el cloro.

La oxidación térmica de compuestos que contienen halógenos requiere consideraciones especiales. En general, estos compuestos son los más difíciles de destruir debido a su elevada temperatura de autoignición.

También hay consideraciones adicionales en la destrucción de compuestos halogenados como son las emisiones de gases ácidos. En el caso de compuestos con cloro, se emite una mezcla formada por cloruro de hidrógeno gas (HCl) y una pequeña cantidad de cloro molecular gas (Cl<sub>2</sub>).

En ambos casos existen prescripciones ambientales que limitan las emisiones de cloro (HCl o Cl<sub>2</sub>) a la atmósfera. Estos compuestos pueden abatirse en *scrubbers* a la salida del oxidador térmico. El cloruro de hidrógeno puede absorberse en agua, pero el cloro molecular solo puede neutralizarse con una disolución básica, como el hidróxido sódico combinado con bisulfito sódico. A mayor temperatura de operación la proporción de cloruro de hidrógeno frente a cloro disminuye debido al equilibrio químico [19,29,39].



Para corrientes a tratar de hidrocarburos que contengan más de un 1% de halógenos orgánicos (expresados en cloro) algunos países requieren TMC de 1100 °C y un tiempo de residencia de 2 segundos ya que la combustión da lugar a halógenos que servirían de base a los precursores de dioxinas y furanos, siendo una emisión típica 0,1 ng/Nm<sup>3</sup> TEQ. Estas emisiones pueden superar las máximas legales si no se implementan controles [39].

## **2.5. EFICIENCIA DE DESTRUCCIÓN DE COVs EN LA OXIDACIÓN TÉRMICA. EXPERIENCIAS PREVIAS**

Uno de los temas de discusión en la tecnología de oxidación térmica es determinar la eficiencia de destrucción en los distintos compuestos orgánicos volátiles, tanto halogenados como no halogenados, en la corriente de aire a tratar. Diversos autores, tras realizar distintos test con diferentes oxidadores térmicos y distintas condiciones de operación a escala industrial, llegan a los siguientes resultados [6]:

- a. Para distintas concentraciones de entrada de compuestos orgánicos halogenados se consigue aproximadamente la misma eficiencia de destrucción (99,99%) a partir de 704 °C.
- b. Para distintas concentraciones de entrada de compuestos orgánicos halogenados la eficiencia de destrucción es ligeramente superior a mayor concentración de entrada de estos.
- c. En el caso de compuestos orgánicos que contienen oxígeno, como las cetonas, la eficiencia de destrucción es ligeramente superior a mayor concentración de entrada de estos pero dicha eficacia a 760 °C solo es de aproximadamente del 98,5%.
- d. Para conseguir eficiencias de destrucción por encima del 99% en el caso del benceno es necesaria una temperatura de oxidación superior a 871 °C.

Como conclusión a los test, estos autores afirman que:



- a. Las pruebas realizadas en los distintos oxidadores cumplen con la eficiencia de destrucción requerida.
- b. En las condiciones del test se obtienen eficiencias de destrucción a temperaturas de oxidación más bajas que las teóricas, pudiendo atribuirse al tiempo de residencia, a la mezcla de los gases de combustión y posiblemente a la estabilidad de los compuestos seleccionados [6,43].
- c. Los resultados obtenidos indican que la eficiencia de destrucción de los POHCs (Principal Organic Hazardous Costituyents) se basa en su estabilidad térmica, donde se puede comprobar que algunos compuestos halogenados como el cloroformo o el tetracloruro de carbono pueden ser destruidos a baja temperatura 732 °C con altas eficiencias de destrucción (99,5 a 99,99 %) donde los beneficios como la disminución del consumo de combustible y el aumento de tiempo de vida del equipamiento puede ser bastante interesante frente a operar a temperaturas superiores. Entre los compuestos más estables se sitúa el benceno que puede ser eliminado con una eficiencia entre el 99,5 a 99,82% a una temperatura de oxidación de 871 °C.

Siempre que no exista regulación local al respecto, trabajar a temperaturas inferiores obteniendo los mismos rendimientos de eliminación sería una opción más que razonable. Como nota de precaución los autores comentan que cuando se diseña un equipo para una temperatura de operación y se pretende trabajar a otra menor hay que asegurarse de no originar otros problemas como la condensación de gases ácidos y la corrosión consecuencia de la misma que deterioraría rápidamente el equipo.



## 2.6. CINÉTICA EN LA OXIDACIÓN TÉRMICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

Para conseguir la eficiencia de destrucción deseada una mayor TMC permite menores tiempos de residencia y viceversa. Para la mayoría de compuestos orgánicos, un RTO diseñado en el intervalo de 760 a 816 °C con un tiempo de residencia entre 0,1 y 0,3 segundos debería de ser suficiente para conseguir una combustión completa pero algunos compuestos necesitan unas condiciones más extremas para conseguirlo. Estos requerimientos de temperaturas / tiempos de residencia pueden ser determinados por estudios cinéticos [44].

La secuencia de la reacción química que tiene lugar en la destrucción de compuestos orgánicos es un proceso complicado ya que varios compuestos intermedios aparecen hasta que el compuesto orgánico es totalmente oxidado en dióxido de carbono, agua, óxidos de nitrógeno, etc. No obstante, estos intermedios solo existen por un periodo muy corto de tiempo y desde el punto de vista de ingeniería de procesos el objetivo principal es la combustión completa. La concentración de oxígeno se asume constante ya que este siempre está en un gran exceso frente al teórico para la destrucción de compuestos orgánicos [31].

La reacción simplificada sería:



$$\frac{dc_B}{dt} = -kC_B \quad (2.39)$$

$$\log_{10} \frac{C_B}{C_{B0}} = -\frac{k}{2,303} t \quad (2.40)$$

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (2.41)$$

Donde:

$C_B$ : concentración del compuesto a oxidar.

$C_{B0}$ : concentración inicial del compuesto a oxidar.

$k$ : constante cinética.

$t$ : tiempo (s).

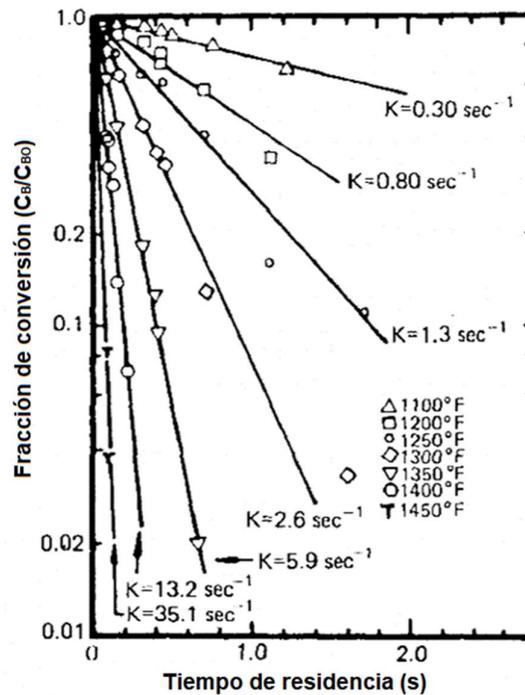
$E$ : energía de activación (cal/g-mol).

$R$ : constante de los gases universales (1,987 cal/g-mol K).

$T$ : temperatura absoluta (K).

$A$ : constante de Arrhenius ( $s^{-1}$ ).

Esta ecuación de primer orden sería el caso del cloruro de vinilo, acrilato de etilo y acroleína. La fracción de conversión del cloruro de vinilo, en función del tiempo de residencia y de la temperatura, se puede observar en la **Figura 2.7**.



**Figura 2.7.** Fracción de conversión de cloruro de vinilo en función del tiempo de residencia y la temperatura [44].

En el benceno la ecuación se da con una pequeña corrección:

$$\log_{10} \frac{C_B}{C_{B0}} = -\frac{k}{2,303} (t - t_l) \quad t > t_l \quad (2.42)$$

$$\log_{10} \frac{C_B}{C_{B0}} = 0 \quad t \leq t_l \quad (2.43)$$

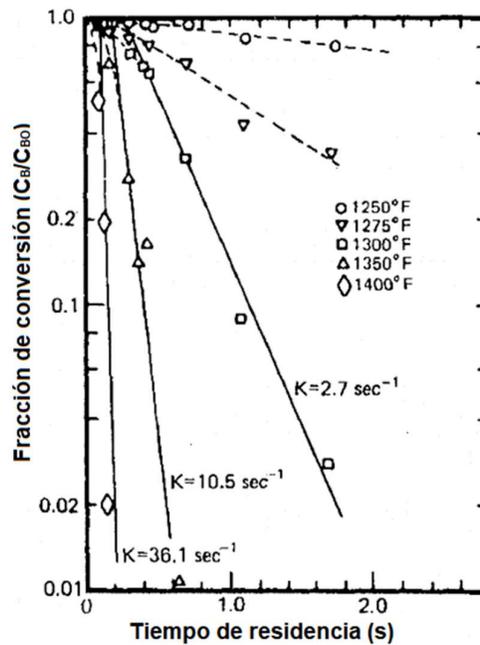
$$t_l = X_1 - [X_2(T)] \quad (2.44)$$

Donde:

$t_l$ : tiempo de retraso aparente (s).

$X_1$  y  $X_2$ : constantes.

La fracción de conversión de benceno, en función del tiempo de residencia y de la temperatura, se puede observar en la **Figura 2.8**.



**Figura 2.8.** Fracción de conversión de benceno en función del tiempo de residencia y la temperatura [44].



Para los cuatro compuestos los valores experimentales ensayados se muestran en la **Tabla 2.12**.

**Tabla 2.12** Resumen de constantes cinéticas

<i>Compuesto</i>	<i>Base</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>X<sub>1</sub></i>	<i>X<sub>2</sub></i>	<i>Temperatura límite inferior (°C)</i>
Cloruro de Vinilo	a	$3,57 \cdot 10^{14}$	63300	0	0	677
Acrilato de Etilo	a	$2,19 \cdot 10^{12}$	46000	0	0	538
	b	$9,15 \cdot 10^{10}$	45100	0	0	538
Acroleína	a	$3,30 \cdot 10^{10}$	35900	0	0	427
	b	$1,41 \cdot 10^{10}$	35560	0	0	427
Benceno	a	$7,43 \cdot 10^{21}$	95900	2,59	0,00178	691

**NOTAS:**

*a: Constante cinética basada en análisis de gas de cromatografía del propio compuesto sin considerar intermedios.*

*b: Constante cinética basada en detección de ionización de llama del total de compuestos orgánicos, donde se tiene en cuenta el compuesto y sus intermedios.*

No se detecta benceno en temperaturas superiores a 788 °C y tiempos de residencia de 0,08 segundos. Temperaturas por debajo de las indicadas en la tabla no son recomendables, pero por otro lado tampoco lo son temperaturas por encima de 927 y 982 °C donde las reacciones son mucho más rápidas e intervienen radicales libres.



## 2.7. CARACTERIZACIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LA CORRIENTE A TRATAR. COMPONENTES INORGÁNICOS

Los componentes inorgánicos son de naturaleza no combustible y tienen un impacto muy alto en el diseño de un oxidador térmico debido tanto a procesos químicos como físicos.

Químicamente, sustancias como el sodio pueden reaccionar con el recubrimiento refractario haciendo que se derrita, se desprenda o se desintegre. Estas especies inorgánicas pueden entrar en el oxidador como partículas o bien pueden ser convertidas en óxidos sólidos durante el proceso de combustión. Alguna de las especies inorgánicas más comunes puede atacar químicamente al refractario como son los compuestos de sodio, potasio y vanadio. El resultado del ataque químico sería una sal compleja con silicio y otros componentes del refractario.

Físicamente se puede producir un ataque a través de erosión o de abrasión. Aquí, las partículas sólidas pueden impactar en la superficie del refractario a gran velocidad por un tiempo prolongado de tiempo, causando el desgaste de este. Además, las altas temperaturas de un oxidador térmico pueden hacer que los compuestos inorgánicos se fundan, pudiéndose adherir a la superficie del oxidador o aguas abajo produciendo incrustaciones y reducción del flujo de productos de combustión.

Si se conocen las temperaturas de fusión de los componentes inorgánicos, estas deben ser tenidas en cuenta en el diseño del oxidador para prevenir estas deposiciones. Es preferible mantener la temperatura por encima del punto de fusión para prevenir incrustaciones en puntos conflictivos como calderas.

Los puntos de fusión de algunos compuestos inorgánicos se muestran en la **Tabla 2.13**.

**Tabla 2.13** Puntos de fusión de algunos compuestos inorgánicos

<i>Compuesto</i>	<i>Fórmula química</i>	<i>Punto de fusión (°C)</i>
Hidróxido cálcico	Ca(OH) <sub>2</sub>	579
Sulfato cálcico	CaSO <sub>4</sub>	1449
Cloruro cálcico	CaCl <sub>2</sub>	782
Cloruro potásico	KCl	771
Sulfato potásico	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1071
Hidróxido potásico	KOH	360
Hidróxido sódico	NaOH	316
Cloruro sódico	NaCl	802
Sulfato sódico	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	885
Carbonato sódico	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	851

El problema se vuelve más complejo cuando hay más de un compuesto inorgánico presente. A veces los compuestos inorgánicos puros forman mezclas con otros de puntos de fusión más bajos. Estos compuestos se llaman eutécticos. Los puntos de fusión más comunes de mezclas eutécticas se muestran en la **Tabla 2.14**. Añadiendo aluminio y silicio procedente del refractario estas mezclas pueden bajar aún más las temperaturas de fusión. La presencia de fósforo y de hierro puede exacerbar el problema.

**Tabla 2.14** Temperaturas de fusión de eutécticos seleccionados

<i>Mezcla eutéctica</i>	<i>Temperatura de fusión (°C)</i>
MgSO <sub>4</sub> /NaSO <sub>4</sub>	660
Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	635
NaCl/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	623
NaCl/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	633
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	828
NaCl/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	612

Estas especies usualmente tienen un impacto insignificante en el balance de masa y energía del oxidador térmico, pero tienen un gran impacto respecto al control de emisiones de este. Por lo tanto, es muy importante identificar estas especies en el gas a tratar por el oxidador.

En estos casos el oxidador se diseñará para que estos sólidos puedan ser recogidos por gravedad en la parte baja de la cámara de oxidación. Además, será objeto de estudio la necesidad de sistemas de retención de sólidos tales como filtros de mangas o *quench*.

Los elementos o compuestos que pueden atacar a los refractarios en aplicaciones de oxidación térmica de COVs se muestran en la **Tabla 2.15**.

El ataque alcalino de compuestos tales como el sodio, potasio y calcio ocurren por dos mecanismos. El primero de ellos es el ataque húmedo alcalino que produce una capa vitrificada sobre la superficie del refractario. El refractario es penetrado por el álcali que reacciona para formar compuestos eutécticos de bajo punto de fusión. A temperaturas bajas esto no es perjudicial, pero a altas temperaturas podría fundir y consumir el refractario.



El ataque alcalino seco da lugar al agrietamiento y desprendimiento del refractario. En este caso el álcali penetra la estructura del refractario y reacciona con los componentes para formar variedad de componentes formados por álcalis, aluminio y sílice. La reacción da lugar a un coeficiente de expansión diferente del refractario original produciendo agrietamiento y desprendimiento del refractario debido al estrés mecánico producido y dejando superficie metálica expuesta pudiendo ser atacada posteriormente.

**Tabla 2.15** Compuestos y elementos que pueden destruir el refractario

<i>Fórmula química</i>	<i>Nombre</i>
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silicio (sílice)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido férrico
Na <sub>2</sub> O	Óxido de sodio
K <sub>2</sub> O	Óxido de potasio
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de fósforo
PbO	Óxido de plomo
Cl <sup>-</sup>	Ion cloro
F <sup>-</sup>	Ion flúor
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de vanadio
CaO	Óxido de calcio (cal)

Sodio, potasio y vanadio pueden reaccionar con el óxido de aluminio y dióxido de silicio para formar compuestos de bajo punto de fusión. El sodio puede además atacar al aluminio de forma separada, formando el compuesto Na<sub>2</sub>O-11 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que tiende a promocionar el hinchamiento y el desprendimiento del refractario. El pentóxido de vanadio está presente en algunos tipos de fuel.

Calcio, zinc, fósforo, hierro y cobalto son además corrosivos. Estos atacan a los refractarios en estado sólido dando productos de reacción estables a temperatura de operación, pero causando desprendimiento durante las paradas.



Los óxidos de azufre en estado gaseoso producidos durante la combustión reaccionan con los componentes del refractarios formando  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Estos productos de reacción rompen la estructura del refractario.

El cloro en estado gaseoso reacciona con los óxidos en el refractario formando cloruros de magnesio, hierro o calcio.

El flúor es similar al cloro, sin embargo, el flúor actúa agresivamente contra los silicatos mientras que el cloro no. El flúor puede además reaccionar con la sílice formando tetrafluoruro de silicio, el cual es volátil a temperatura ambiente. Además, el flúor puede reaccionar con el aluminio formando fluoruro de aluminio, con propiedades refractarias.

Los compuestos de fósforo pueden formar pentóxido de fósforo que reacciona a su vez con el aluminio formando compuestos altamente refractarios. Además, puede reaccionar con la sílice o la magnesia formando compuestos fundentes a baja temperatura [10,29].



## 2.8. COMPONENTES Y CONSIDERACIONES PARA EL DISEÑO DE UN OXIDADOR TÉRMICO REGENERATIVO

### 2.8.1 Cámara de residencia

*Contenido parcialmente inhibido autorizado por Comisión General de Doctorado de fecha 22/04/2020.*

La combustión es una reacción química y como tal los productos de reacción vienen gobernados por dos principios fundamentales: equilibrio químico y reacción cinética.

El equilibrio químico define los productos de reacción, asumiendo que los reactantes están juntos por un tiempo infinito. La cinética de la reacción define la velocidad a la que una reacción ocurre. Conforme al equilibrio químico, un hidrocarburo reaccionará con el oxígeno para formar dióxido de carbono y vapor de agua con una conversión del 100%. La cinética no cambia los productos de reacción, pero define el periodo de tiempo en el que los reactantes deben de estar en contacto para que la reacción ocurra. La cámara de residencia de un oxidador térmico retiene los reactantes en contacto por un tiempo suficiente para satisfacer los requerimientos de la cinética química y conseguir un alto grado de conversión.

La cámara de residencia es la parte del oxidador térmico que está aguas abajo de las entradas de aire a tratar. Esta puede ser cilíndrica o prismática (bien de sección cuadrada o rectangular). No obstante, en este último caso pueden sufrir espacios muertos donde el flujo prácticamente se estanca y oscilaciones de temperatura frente a la de operación, siendo además necesario refuerzos mecánicos que aporten rigidez en el caso de cámaras prismáticas de gran tamaño [29,40].

En la **Figura 2.9** se muestra una fotografía del Oxidador Térmico Regenerativo que corresponde al Equipo B objeto de estudio.



### 2.8.2 Relleno cerámico

Los RTOs usan dos, tres o cinco lechos de relleno cerámico para recuperar el calor de los gases de combustión en cada una de las fases del proceso.

Todos los rellenos cerámicos usados en los RTOs son cerámicos, típicamente compuestos por sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

El relleno desordenado, como es el caso de las sillas de montar o *saddles*, genera un régimen turbulento y por tanto una mayor pérdida de carga.

El relleno ordenado, como los panales de abeja o *honeycombs*, genera un régimen laminar y una pérdida de carga inferior (aprox. un 50 % inferior a la de los *saddles*). Además, en este caso la superficie por unidad de volumen es muy superior a la de relleno ordenado [29,40,45].



### 2.8.3 Válvulas desviadoras de flujo

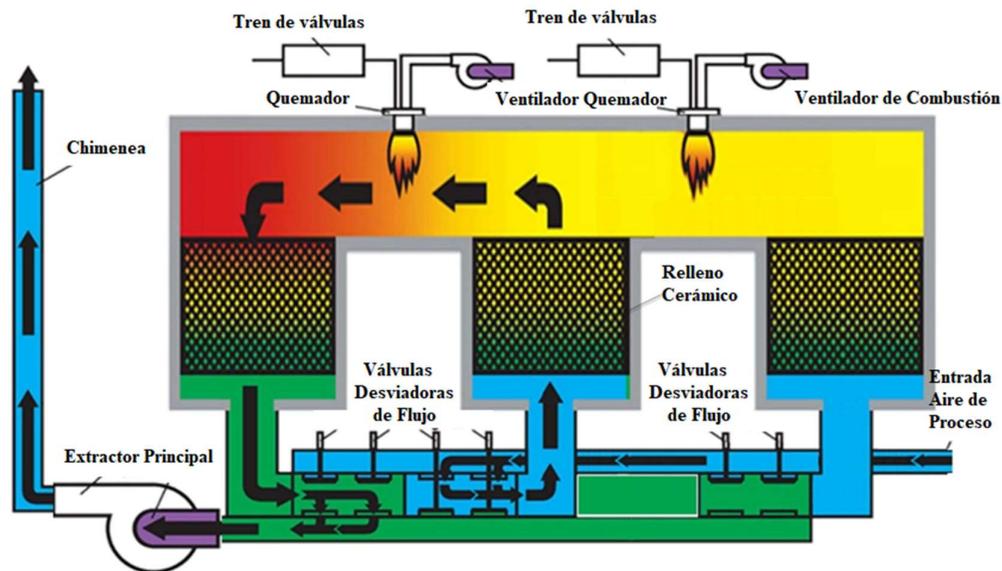
Las válvulas desviadoras de flujo de un RTO desvían el flujo de cada uno de los lechos cerámicos hacia la chimenea o hacia el siguiente lecho. Mientras una válvula actúa como entrada, la adyacente hace de salida. Si las válvulas actúan lentamente, una pequeña cantidad de la entrada a tratar puede escapar a la chimenea sin depurar, ya que no pasarían por la cámara de oxidación. Cuando esto ocurre, los COVs sin tratar pasan directamente a chimenea y la eficiencia de destrucción global de COVs se vería reducida.

El mismo principio se aplicaría a una fuga por estanqueidad de las válvulas. Si la válvula no sella completamente cuando están cerradas, una pequeña cantidad de gas a depurar puede fugarse hacia la chimenea. De nuevo la eficiencia de destrucción global de COVs se vería reducida.

Esta circunstancia denota otra mejora del relleno ordenado ya que, al haber una pérdida de carga inferior, la pérdida de carga a través de la válvula desviadora es inferior, reduciendo por tanto el valor de fuga que está estimado en un 0,25 % [46].

Típicamente, una válvula de un RTO actúa cada 30 a 120 segundos (dos veces por cada ciclo completo) con lo que en una operación de 24 horas/día/año, la válvula estará sujeta a varios millones de ciclos [29,40].

En la **Figura 2.10** se puede apreciar un detalle esquemático de las válvulas y el quemador de un RTO [29].



**Figura 2.10.** Detalle esquemático de válvulas y quemador RTO [47]

#### 2.8.4 Quemador auxiliar

Generalmente, uno o dos quemadores son instalados en la cámara de residencia de un RTO. Esto se realiza con dos propósitos:

- (1) Elevar la temperatura cuando el equipo arranca frío hasta la temperatura de operación.
- (2) Mantener la temperatura de operación durante el ciclo de funcionamiento normal.

Este diseño presenta bajas emisiones de  $\text{NO}_x$  debido a la oxidación ocasionada en la llama. Cuando un quemador es usado para este propósito, el aire a tratar generalmente es usado como fuente de aire de combustión. Esto mitiga el efecto de añadir calor adicional ya que esta porción de gas a tratar ha sido precalentada por el lecho cerámico



incrementado la carga de calor en comparación de otros sistemas de inyección de fuel auxiliar.

En muchos sistemas el calor generado en la eliminación de COVs es suficiente para mantener la temperatura de operación [29].

### **2.8.5 Emisiones de contaminantes**

Mientras que la eficiencia de destrucción de COVs es función de los parámetros de diseño y operación de un RTO, las emisiones de CO y NO<sub>x</sub> son generalmente más bajas que los oxidadores térmicos básicos y recuperativos.

Esta afirmación es particularmente cierta para el caso de los NO<sub>x</sub> ya que, debido a la alta eficiencia de recuperación de calor, el RTO requiere un bajo o nulo aporte de fuel auxiliar. Como primordialmente el NO<sub>x</sub> en un oxidador térmico se produce en la llama del quemador, al reducirse el aporte de calor del quemado, y por tanto del efecto de la llama, las emisiones globales de NO<sub>x</sub> son bajas, típicamente menos de 10 ppm en volumen.

La excepción se da cuando la corriente a tratar contiene compuestos nitrogenados, donde una gran parte de estos se transformarían en NO<sub>x</sub> [10,29,39].



## **2.8.6 Efectos de los componentes de la corriente a tratar en el diseño y operación**

### **Partículas inorgánicas**

Los RTOs están concebidos para corrientes libres de partículas. A lo largo de la vida útil del RTO las partículas pueden taponar los huecos del relleno cerámico. Algunas veces no se puede evitar su formación ya que se forman en proceso de combustión por la propia constitución de los contaminantes a tratar.

Una ventaja del relleno ordenado es que tiene mayor tolerancia al ensuciamiento por partículas debido a que el flujo laminar a través del relleno cerámico lo hace menos propenso a formar taponamiento que el relleno desordenado. Sin embargo, a veces, el taponamiento podría anular canales completos del relleno cerámico. La mejor solución es eliminar las partículas agua arriba del RTO con sistemas como filtros, precipitadores electrostáticos secos y húmedos [29,39,48].

### **Partículas orgánicas**

A veces las partículas formadas en el RTO son de naturaleza orgánica (combustible). Estas emanan desde aerosoles orgánicos en la corriente a tratar o desde compuestos orgánicos que condensan en la parte baja del relleno cerámico. Estos son controlados por un ciclo denominado “calcinación”. Durante este ciclo, para lograr el agotamiento de estos, se mantiene un flujo continuo en una única dirección, sin cambios de ciclo y trabajando a máxima potencia en el quemador, consiguiendo una elevación de la temperatura en el lecho cerámico de aproximadamente 482 °C. Un incremento de la pérdida de carga en el sistema puede indicar la necesidad del ciclo de “calcinación” [29,39].



### **Compuestos orgánicos halogenados y sulfurados**

Si los gases a tratar contienen compuestos halogenados o sulfurados producen gases ácidos durante la reacción de oxidación, pudiendo producir problemas de corrosión. Para evitar este problema son necesarios materiales resistentes a la corrosión, como es el caso de refractarios (aislamiento térmico) y aleaciones resistentes a la corrosión en todos los puntos fríos del sistema donde los ácidos inorgánicos puedan condensar (soportes, válvulas, etc.) [29].

### **Compuestos alcalinos**

Ciertos metales alcalinos (como sodio y potasio) pueden atacar químicamente ciertos rellenos cerámicos. Rellenos con un alto contenido en alúmina tiene mayor resistencia a este tipo de ataque [29].

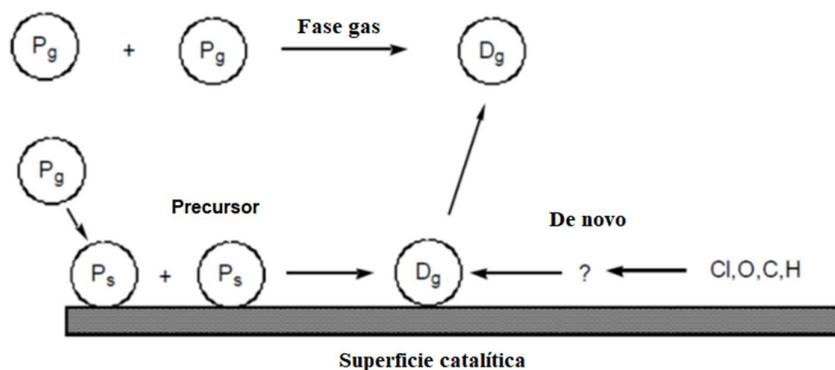


## 2.9. MECANISMOS DE FORMACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS EN PROCESOS DE COMBUSTIÓN

Hoy en día es conocido que la cinética responsable de la formación de dioxinas nunca procede a su terminación. Estas reacciones no alcanzan su máxima conversión de equilibrio que puede ser calculada por consideraciones termodinámicas. Esto significa que a pesar de abundancia de cloro y otros elementos precursores de formación de PCDD/F, la mayoría de ese material no es convertido en dioxinas.

Se ha utilizado el análisis termoquímico cinético, combinado con las propiedades termodinámicas, para examinar los mecanismos de formación de PCDD/F tal y como se pueden observar en la **Figura 2.11**. Los análisis de diferentes mecanismos de formación conducen a la sugerencia de que la formación de PCDD/F implica la eliminación de HCl o pérdida de Cl, que ocurre después de la adición del radical hidroxilo. Las constantes de equilibrio han sido calculadas y favorecen en gran medida a la formación de PCDD/F. Las reacciones de adición de OH que resultan en la formación de PCDD/F compiten con la adición de radicales OH en zonas fusionadas y son responsables de la escisión de anillos y destrucción de las especies.

Mientras la fase gas de formación de PCDD/F es importante, la formación de estas especies en la superficie de catalizadores es considerada como la más importante en la contribución en la formación de PCDD/F en los procesos de incineración. Hay dos procesos catalíticos distintos, la ruta de los precursores, que involucra la superficie catalítica de reacción de compuestos tales como clorobencenos y clorofenoles, y la ruta de novo, en donde el carbón, oxígeno, hidrógeno y cloro se combinan y reaccionan para formar PCDD/F. Generalmente es aceptado que la ruta de los precursores es el mecanismo primario para la formación de PCDD/F a altas temperaturas seguido de la ruta de novo a temperaturas más bajas, mientras que la fase gas es la ruta menos significativa [14-16,19].



**Figura 2.11.** Diagrama esquemático de reacciones para formación de PCDD/F [10] (donde P y D denotan precursores y dioxinas respectivamente y los subíndices s y g, ligado a superficie y fase gaseosa respectivamente)

Un mecanismo de formación genérico propuesto por Shaub and Tsang se muestra en la **Tabla 2.16** [15,17].

**Tabla 2.16** Mecanismo de formación de PCDD/F conforme Shuab and Tsang

<i>Ecuación n°</i>	<i>Paso de reacción</i>	<i>Constantes de velocidad</i>
R1	$P=P\cdot+H$	$10^{15.5}\exp[-86500/(R\cdot T)]$
R2	$P+OH=P\cdot+H_2O$	$10^9\exp[-86500/(R\cdot T)]$
R3	$P\cdot=Pr$	$10^{13.6}\exp[-57654/(R\cdot T)]$
R4	$P+P\cdot=PD+Cl$	$10^9\exp[-26000/(R\cdot T)]$
R5	$PD=D+HCl$	$10^{14}\exp[-45000/(R\cdot T)]$
R6	$PD+OH=D+H_2O$	$10^9$
R7	$P\cdot+R=P+R\cdot$	$10^8\exp[-26500/(R\cdot T)]$
R8	$P\cdot+OH=Pr$	$10^9$
R9	$D=Pr$	$10^{15.5}\exp[-80000/(R\cdot T)]$
R10	$D+OH=Pr$	$10^8$
R11	$P\cdot+O_2=Pr$	$10^8$
R12	$R+OH=R\cdot+H_2O$	$10^9$
R13	$R=Pr$	$10^{18}\exp[-90000/(R\cdot T)]$

**NOTAS:**

*(P=Fenoles policlorados, P·=Radicales fenoxi policlorados, Pr=Productos no especificados, PD=Fenoles 2-Fenoxypoliclorados, D=PCDD, R=Molécula de combustible)*

A nivel general podemos decir que las dioxinas y furanos presentes en la salida de los procesos de incineración provienen de [7,10,19]:

1. PCDD/F presentes en la corriente de entrada y no destruidos.
2. PCDD/F formados por reacciones fase gas mediante precursores.
3. PCDD/F formados por reacciones heterogéneas entre los precursores y las cenizas volantes.
4. PCDD/F formados por reacciones heterogéneas en la superficie de las cenizas volantes interviniendo cloruros metálicos o cloro de la corriente de gas y el carbón de las cenizas volantes (síntesis de novo).

La formación de dioxinas y furanos se puede dar a partir de multitud de compuestos en la corriente de alimentación sin que sea necesario un anillo aromático o presencia de átomos de Cl y O orgánico en la misma.

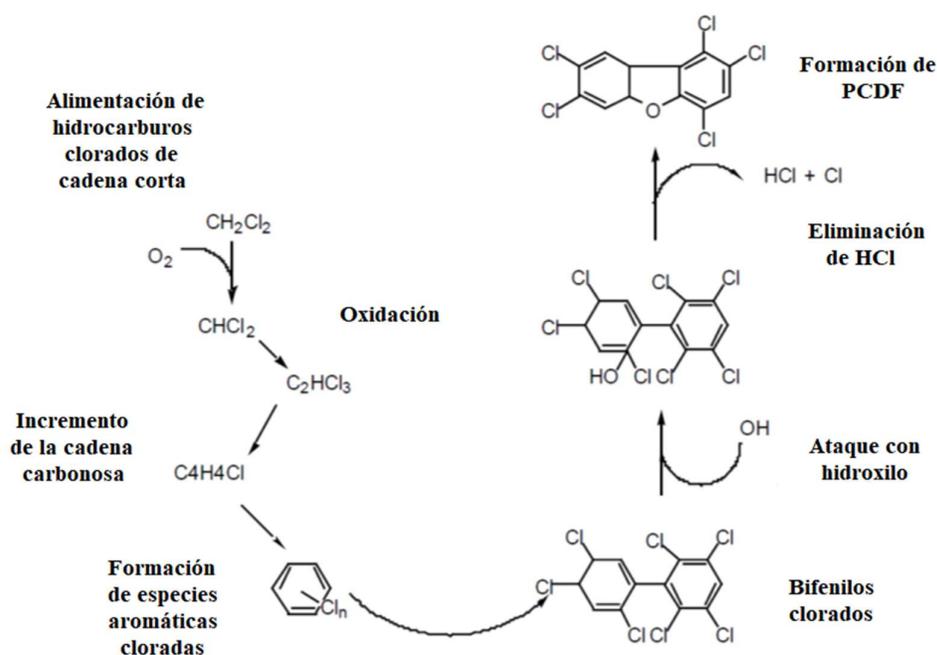
Cabe destacar que se han reproducido reacciones heterogéneas en superficies como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , refractarios y fibra cerámica con presencia de catalizadores, obteniendo formación de PCDD/F aunque el efecto es menor que en el caso de las cenizas volantes [49].

### 2.9.1 Reacciones en fase gas (homogéneas a alta temperatura)

En fase gas se da la conversión de especies a PCDD/F desde cadenas cortas cloradas. Como ejemplo, en la **Figura 2.12** se puede observar un esquema cinético desarrollado para explicar el mecanismo de formación de benceno policlorado desde una cadena corta de hidrocarburos clorados hasta llegar a la formación de PCDD/F [9,14,16,18,22,13,50-52].

El mecanismo de formación en fase gas contribuye en menos del 10 % del total de PCDD/F medido [14], aunque hay autores que consideran que puede contribuir de un 30 al 50 % [14,53,54].

Las reacciones en fase gas se producen a temperaturas entre 400 y 800 °C [15-18,22,23] incluso a temperaturas más elevadas (>900 °C) [7].



**Figura 2.12.** Detalle de ruta de formación homogénea de PCDD/F [14]



Hay estudios donde el rendimiento de formación de PCDD a partir de reacciones homogéneas son de 72 a 99 veces mayores que las formadas por la síntesis de novo. En concreto este estudio se realizó a altas temperaturas (200-800 °C) y con un tiempo de residencia de  $2 \pm 0,15$  segundos, partiendo de 2,4,6 triclorofenol, obtenido mayoritariamente 1,3,6,8 y 1,3,7,9 TCDD. Los rendimientos observados y la temperatura de formación están conformes con la teoría de Shaub y Tsang por la formación de difenileter por desplazamiento de Cl desde el triclorofenol [55].

### **2.9.2 Reacciones no catalíticas en las cenizas volantes**

La superficie puede influenciar en la formación de PCDD/F pero actúa de forma no catalítica si la secuencia de la reacción es insensible con la naturaleza de la superficie. La superficie actúa de forma primaria como zona de adsorción de precursores de PCDD/F y es entonces cuando es posible concentrar especies reactivas para una reacción posterior. Es difícil de establecer la diferencia del rol catalítico o no catalítico de la superficie en la formación de PCDD/F aunque las reacciones catalizadas en la superficie juegan un papel determinante en la cantidad y distribución de isómeros de PCDD/F en la mayoría de procesos de combustión [14,23].

### **2.9.3 Ruta de precursores. Reacciones catalíticas en las cenizas volantes (heterogéneas)**

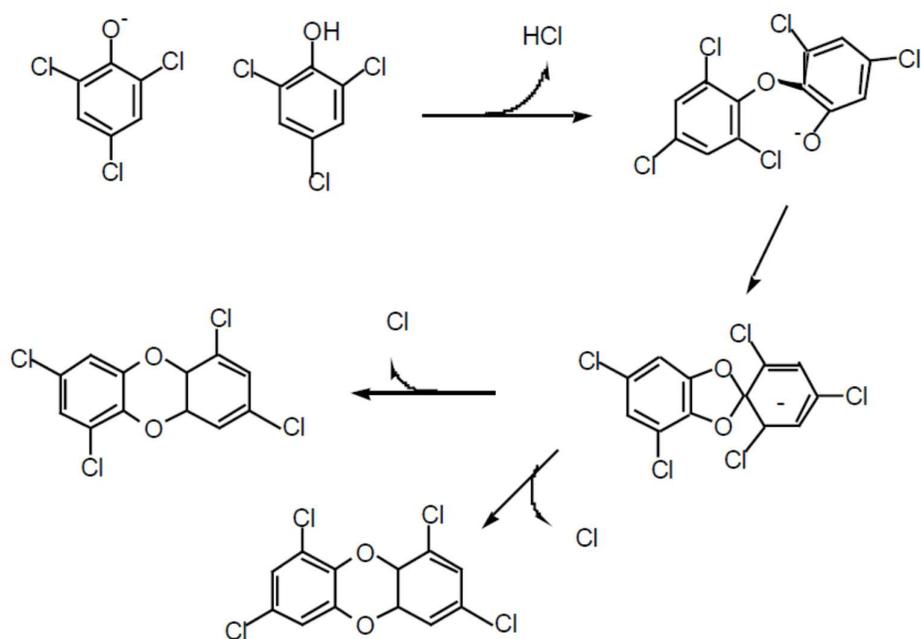
La principal ruta de formación de PCDD/F es la ruta de los precursores. Los precursores son productos de la combustión incompleta y se producen a altas temperaturas (> 400 °C y de forma más efectiva alrededor de 750 °C) que posteriormente reaccionan en la zona de baja temperatura del combustor [14,20]. Las temperaturas favorables para este tipo de reacciones heterogéneas se dan en el intervalo de 200 a 450 °C [10,15-23].



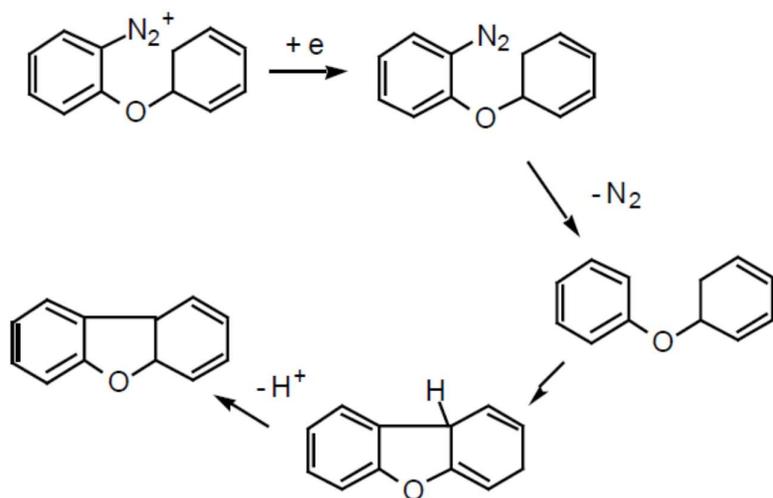
Las moléculas de los precursores reaccionan catalíticamente con los elementos presentes en las cenizas volantes para producir PCDD/F, donde el rendimiento de formación depende de la concentración de la alimentación de precursores y de la temperatura de reacción. Al aumentar la concentración de precursores aumenta el rendimiento, aunque el efecto de la temperatura no es tan sencillo.

Los precursores más importantes son los clorofenoles, aunque también lo son los clorobencenos y los bifenilos clorados. Este proceso se muestra en la **Figura 2.13** donde el 2,4,6 triclorofenol reacciona para formar 1,3,7,9 TCDD o 1,3,6,8 TCDD. Se ha verificado que cuanto más alcalina sea la ceniza volante mayor adsorción de policlorofenoles hay en su superficie promocionando la formación de PCDD [14,10,20,21,23].

En el caso de los PCDF los precursores son los clorobencenos y los fenoxifenoles. El mecanismo realiza cierres de anillos catalizados por varios metales, en particular el Fe y el Cu, tal y como se muestra en la **Figura 2.14**. Según las reacciones de Ullmann (I y II) reacciones de condensación forman bifenilos clorados (Ullmann I) o éteres de bifenilos clorados (Ullmann II) los cuales pueden descomponer para formar PCDF. Las cenizas volantes catalizan la formación [14,18].



**Figura 2.13.** Mecanismo de formación de PCDD por la ruta de precursores [14]



**Figura 2.14.** Mecanismo de formación de PCDF por la ruta de precursores [14]

En la **Tabla 2.17** se muestra un listado de los efectos de varios elementos, especialmente metales, en la formación de PCDD/F [14,15,17,18,20,49,56].



**Tabla 2.17** Efectos de varios elementos presentes en la corriente de salida y en las cenizas volantes sobre la formación de PCDD/F en las reacciones vía precursores

<i>Elemento</i>	<i>Efecto</i>
Al	+/-
Cu	++
K	+/-
Na	+/-
Fe	+
Cr	¿?
Ni	¿?
S	+
Zn	+
Pb	¿?

*Donde:*

++ : *Efecto fuertemente positivo*

+ : *Efecto positivo*

- : *Efecto negativo*

¿? : *Se desconoce si tiene incidencia*

Hay autores que han demostrado que el óxido de hierro sobre sustrato de sílice produce PCDD/F con un rendimiento de 2,5 a 3 veces superior que el óxido de cobre en las mismas condiciones de ensayo (pirólisis en la primera y oxidativa en la segunda). En este caso, y contrariamente a lo que ocurre con este tipo de reacciones, donde la ratio PCDD/PCDF es  $>1$ , cuando se usa Fe como catalizador la ratio PCDD/PCDF es  $\ll 1$  [52].

También se ha demostrado que la  $\alpha$ -alúmina y la mullita (un alúmino silicato), comúnmente presentes en las cenizas volantes, son catalíticamente activas en la formación de PCDD/Fs en las zonas frías del post combustor [57].

Por otro lado, en el caso de  $\text{CuCl}_2$ , partiendo de fenol y clorofenoles entre 200 y 425 °C, se observa el máximo rendimiento en formación de PCDD/Fs entre 400 y 425 °C. Las posiciones orto y para clorofenoles tienen mayor propensión a la formación de PCDD y los meta clorofenoles a la formación de PCDF [58].

En la **Tabla 2.18** se recogen las referencias de los diferentes precursores de la formación de PCDD/Fs en función de la composición de la fase sólida, temperatura y tiempo de residencia, entre otros [17].

**Tabla 2.18** Precursores de la formación de PCDD/Fs

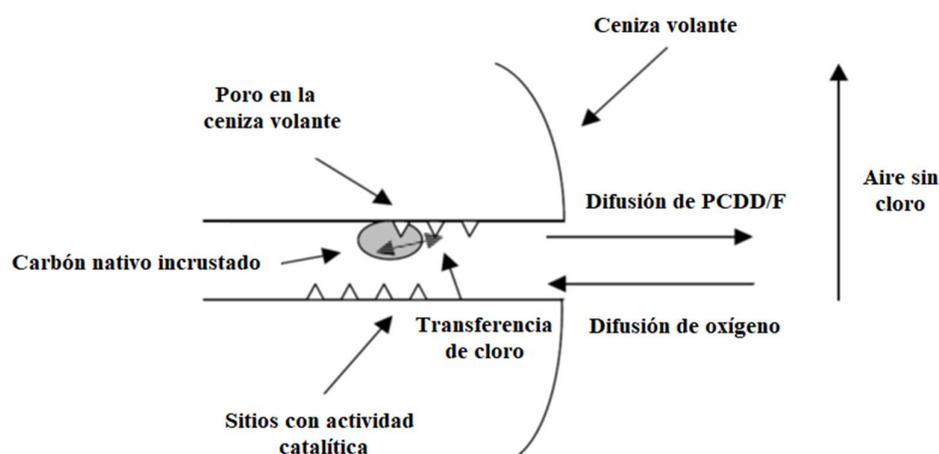
<i>Autor</i>	<i>Componentes fase gas</i>	<i>Componentes fase sólida</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Tiempo residencia fase sólida (min)</i>	<i>Velocidad formación PCDD/F (µg/g-min)</i>	<i>Relación PCDF/PCDD</i>
Luijk et al.(1994), Huang & Buekens (1995)	2,4,6-T <sub>3</sub> CP y H <sub>2</sub> O	Carbón activo	300	30	50,1	0,0002
Altwicker & Milligan (1993), Huang & Buekens (1995)	2,3,4,6-T <sub>4</sub> CP, O <sub>2</sub> y N <sub>2</sub>	Cenizas volantes	325	2-15	1,6	0,01-0,001
Naikwadi et al. (1993), Huang & Buekens (1995)	C-P <sub>6</sub> CP y aire	-	300	60	0,09 (C-PCDD)	N.A.
Gullet et al. (1992), Huang & Buekens (1995)	CP, O <sub>2</sub> y N <sub>2</sub>	CuO	400	30	0,83 (PCDDs)	-
Dickson et al. (1992), Huang & Buekens (1995)	C-P <sub>3</sub> CP y aire	Gel de sílice, carbón y CuCl <sub>2</sub>	300	10-60	2,89 (C-PCDDs)	-

#### 2.9.4 Ruta de novo. Reacciones catalíticas en las cenizas volantes (heterogéneas a baja temperatura)

Si a las cenizas volantes del incinerador de residuos sólidos municipales se les extrae exhaustivamente su contenido en carbono, una cantidad pequeña de carbono permanece en la matriz de las cenizas. Este carbono está íntimamente ligado con zonas catalíticas en el interior de los poros de las cenizas volantes. Si el aire, parcialmente agotado de oxígeno y libre de cloro, fluye a través o sobre el lecho de la ceniza flotante, la

matriz carbonosa no extraída reacciona con el oxígeno, rompiendo completamente anillos aromáticos. Al mismo tiempo el cloro se trasfiere desde ligandos de cloruro de metales desde la superficie de la ceniza a los carbonos de los anillos aromáticos.

Este mecanismo de formación de PCDD/F, descrito en la **Figura 2.15**, se llama mecanismo de novo.



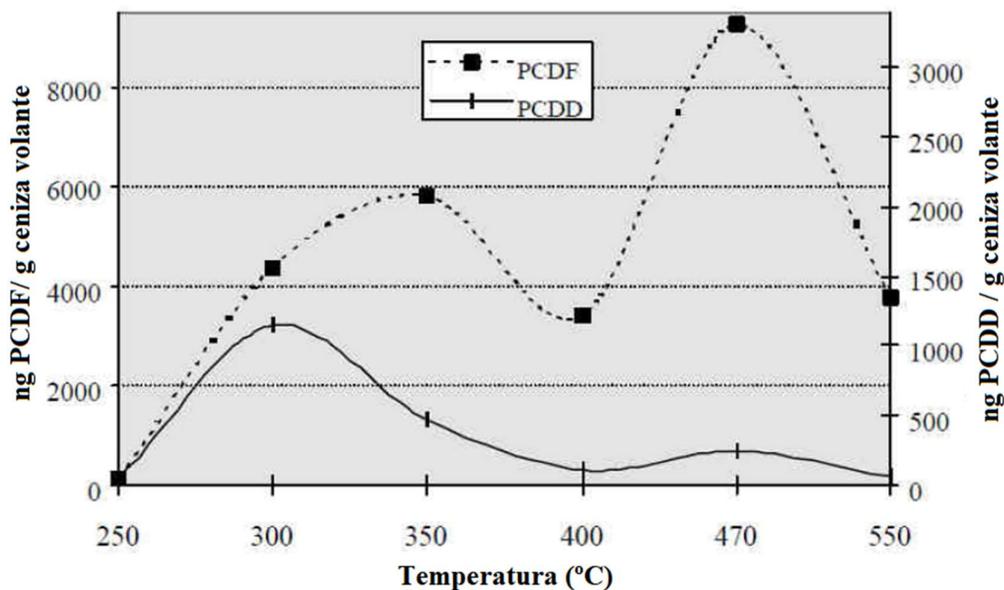
**Figura 2.15.** Mecanismo de formación de dioxinas por la ruta de novo [14]

El oxígeno del aire se difunde a los poros de las cenizas volantes donde reacciona con el carbón nativo incrustado. El carbón nativo está íntimamente en contacto con zonas catalíticas que contienen cloro. Una parte de las PCDD/F se difunden a la fase gas y el resto permanecen en las cenizas volantes. Esta es la razón por la que las cenizas volantes contienen grandes cantidades de PCDD/F [14].

La formación ocurre a temperaturas relativamente bajas (250 - 600 °C). Se evidencia un pico máximo de formación de tetra a octa PCDD y PCDF entre los 300 y los 375 °C y un pico de PCDF entre los 450 y 470 °C y se constata que a 250 °C la velocidad de reacción baja cerca de cero [10,22,23,50] aunque algunos autores afirman que existe formación a 200 °C sobre cenizas volantes [15,18,49].

La **Tabla 2.19** muestra un listado de efectos de varios elementos, especialmente metales, en la formación de dioxinas vía ruta de novo [14,15,17,18,49,56].

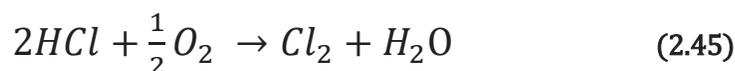
La formación de dioxinas y furanos en función de la temperatura queda reflejada en la **Figura 2.16** [50].



**Figura 2.16.** Formación de dioxinas y furanos por la ruta de novo [22]

En la gráfica se referencia en ng de PCDF y PCDD por g de ceniza volante, con lo que pequeñas cantidades de cenizas volantes producen emisiones de dioxinas.

Además, es posible que el HCl en los gases de la combustión sean una fuente de cloro además del cloro metal. Esto es porque el HCl reacciona con el oxígeno sobre catalizador de cobre para formar cloro (proceso Deacon), según la reacción siguiente:





Es el cloro (antes que el HCl) el que entra en las reacciones de sustitución para clorar el carbono de las estructuras aromáticas condensadas. Hay evidencias experimentales en las que se soporta la importancia del proceso Deacon en la formación de dioxinas, encontrando una buena correlación entre la concentración de HCl en el gas de escape y el contenido de PCDF en las cenizas volantes. Además, altas concentraciones de HCl incrementan la formación de fenoles clorados, favoreciendo la formación de dioxinas por la ruta de precursores. Esta reacción se ve favorecida por exceso de aire (alta concentración de O<sub>2</sub>).

**Tabla 2.19** Efectos de varios elementos presentes en la corriente de salida y en las cenizas volantes sobre la formación de PCDD/F en las reacciones vía de novo

<i>Elemento</i>	<i>Efecto</i>
Al	-
Cu	++
K	+
Na	+
Fe	+
Cr	+
Ni	+
S	+
Zn	+
Pb	+

*Donde:*

++ : *Efecto fuertemente positivo*

+ : *Efecto positivo*

- : *Efecto negativo*

¿?: *Se desconoce si tiene incidencia*



En la **Tabla 2.20** se recogen las referencias de los diferentes factores que afectan a la formación de PCDD/Fs en la síntesis de novo, en función de la fase sólida, temperatura y tiempo de residencia, entre otros [17].

**Tabla 2.20** Factores que afectan a la formación de PCDD/Fs en la síntesis de novo

<i>Autor</i>	<i>Componentes fase gas</i>	<i>Componentes fase sólida</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Tiempo residencia fase sólida (min)</i>	<i>Velocidad formación PCDD/F (µg/g-min)</i>	<i>Relación PCDF/PCDD</i>
Luijk et al.(1994), Huang & Buekens (1995)	Aire y HCl	Carbón activo y CuCl <sub>2</sub>	300	60	0,017	0,03-5
Altwicker & Milligan (1993), Huang & Buekens (1995)	O <sub>2</sub> (10%) y N <sub>2</sub>	Cenizas volantes	-	30	0,034	4,2
Stieglitz et al. (1993), Huang & Buekens (1995)	Aire	Cenizas volantes	-	120	0,059 (C-PCDD)	1,6
Dickson et al. (1992), Huang & Buekens (1995)	C-P <sub>5</sub> CP y aire	Gel de sílice, carbón y CuCl <sub>2</sub>	-	10-60	107 (C-PCDDs)	N.A.
Addink et al.(1992), Huang & Buekens (1995)	O <sub>2</sub> (10%), N <sub>2</sub> , HCl (4%)	Cenizas volantes y carbón	373	60	0,128	5
Hagenmaier et al.(1987), Huang & Buekens (1995)	Aire	Cenizas volantes	300	120	0,014	2
Stieglitz & Vogg (1987), Huang & Buekens (1995)	Aire y agua	Mg-Al-silicato, carbón, KCl y CuCl <sub>2</sub>	-	-	0,054	3,3

Hay varias consideraciones importantes respecto al mecanismo de novo en el tratamiento de residuos sólidos de incineradoras municipales [14]:

- El rendimiento de la formación de PCDD/F depende la temperatura de reacción. El máximo rendimiento se ha observado a 325 °C. Esto quiere decir que las PCDD/F formadas por este mecanismo se forman en zonas frías, pero no en la cámara.



- El mecanismo depende de la presencia de una matriz de carbón incrustada en los poros de la estructura de la ceniza volante. Cuanto mayor es la combustión completa limita la cantidad de carbón disponible para la síntesis de novo en la zona de postcombustión.
- La tasa de formación de PCDD/F viene definida por la actividad de las cenizas volantes y por la morfología del carbón generado en el proceso de combustión. La concentración de cloro en los gases de combustión no es importante ya que en la ruta de novo el cloro procede de cloruros de metales presentes en el poro de la superficie de las cenizas volantes. Esto significa que no hay relación entre la cantidad de cloro presente en los gases a tratar y la cantidad de PCDD/F producida en la síntesis de novo.
- La ruta de novo conduce preferentemente a la formación de PCDF además de PCDD, en contraste con los precursores que generan mayoritariamente PCDD (PCDD/F >1). Dicho esto, cuando en la relación PCDD/F < 1 la cantidad de furanos es mayoritaria, y por lo tanto la síntesis de novo es importante [5].
- Se ha demostrado experimentalmente que ni el CO ni el CO<sub>2</sub> procedentes de la fase de combustión, intervienen en la formación de PCDD/F en la ruta de novo.
- La formación de PCDD/F por la ruta de novo se minimiza quemando uniformemente el combustible a tratar a altas temperaturas, con tiempos de residencia largos y bajas ratios de cloro / azufre.

Como se puede apreciar en las **Tabla 2.18 y 2.20**, un par de segundos de tiempo de residencia (tiempo medio de un RTO) daría una concentración muy baja de formación de PCDD/F con lo que se puede deducir que la mayor parte se produce en el filtro de mangas o en la superficie del postcombustor, ya que contienen cenizas retenidas durante un largo periodo de tiempo que actuarían como catalizador [49].



Hay estudios que indican que la actividad de los cloruros como catalizadores de mayor a menor sería  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ . En el caso de los óxidos sería  $\text{CuO}$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Aumentando la concentración de oxígeno aumenta el rendimiento de generación en PCDD/Fs de forma lineal mientras que en hidrógeno lo inhibe [18].

### 2.9.5 Tasa relativa de formación de PCDD/F en procesos de incineración

Como se ha comentado anteriormente, las reacciones en fase gas y las no catalíticas tienen una contribución poco significativa en la formación de PCDD/F de los procesos de incineración, donde predominan los procesos catalíticos. Ambas rutas, de novo y precursores, ocurren en los procesos de incineración.

La importancia relativa de cada ruta depende de las condiciones de operación, especialmente de la temperatura de los gases de combustión. A mayor temperatura del proceso, la ruta de los precursores predomina sobre la de novo y al contrario [14].

### 2.9.6 Papel del cloro en la formación de PCDD/F

Si un proceso de incineración usa una nueva tecnología y se opera bajo las especificaciones de diseño, independientemente del cloro de entrada, las emisiones de PCDD/F pueden ser controladas por debajo de los límites fijados por las autoridades ambientales de cualquier parte del mundo [14].

Se puede generalizar que la tendencia a generar PCDD/F decrece en el siguiente orden [59]:

Clorofenoles > clorobencenos > compuestos alifáticos clorados > compuestos inorgánicos clorados
---



Por otro lado hay ensayos que confirman que la concentración de TEQ es muy superior en oxidadores térmicos operados con alimentación exclusiva de COVs clorados que cuando lo hacen con alimentación de COVs con mezcla de clorados y no clorados [7].

Las fuentes de cloro para la formación de PCDD/F puede formar parte de la propia alimentación como cloro orgánico, como gases inorgánicos como HCl, Cl<sub>2</sub> o como sales inorgánicas como KCl, NaCl, CuCl, CaCl<sub>2</sub> y FeCl<sub>3</sub>. Cantidades mínimas de cloro como 1ppt pueden generar cantidades de PCDD/F superiores a los límites legales, aunque hay estudios que indican que no hay correlación entre la formación de PCDD/F y la cantidad de cloro en la alimentación, siempre y cuando esta sea inferior al 1%, en cambio cuando la cantidad de cloro excede del 1% hay un incremento en la formación de dioxinas y furanos no habiendo distinción entre las diferentes fuentes de cloro (orgánicas e inorgánicas) [9,15,60].

### **Rol del cloro en reacciones de precursores**

Todo el cloro orgánico y parte del inorgánico es liberado durante el proceso de combustión en forma de HCl. Durante la combustión el HCl participa en reacciones con productos de combustión incompleta para formar fenoles y bencenos clorados, cuya generación precede a la producción de dioxinas. Estas reacciones pueden ocurrir por debajo de 850 °C y de forma más efectiva a 750 °C. De forma experimental, a mayor concentración de HCl resulta una mayor generación de fenoles clorados, pero solo a concentraciones bajas de HCl. A altas concentraciones de HCl la formación por precursores no se ve incrementada.

Una vez generados, los fenoles y bencenos clorados experimentan una serie de condensaciones y decloraciones catalíticas. Estas reacciones ocurren en las zonas frías de los incineradores, normalmente entre 200 y 450 °C, con un pico alrededor de 300 °C. La formación de dioxinas depende en mayor medida de la concentración de moléculas precursoras, donde no es necesario cloro o HCl para que tengan lugar. La actividad



catalítica de las cenizas volantes, conteniendo sales metálicas (como por ejemplo NaCl o KCl) está relacionada con la formación de PCDD/F y no con el contenido en cloro [9, 14].

### **Rol del cloro en síntesis de novo**

Hay un gran número de artículos que demuestran la relación entre el cloro en la alimentación y la formación de PCDD/F vía síntesis de novo, pero solamente fuera de las condiciones óptimas de combustión.

Las investigaciones que se llevan a cabo con distribución de combustible uniforme, altas temperaturas, flujo turbulento y largos tiempos de residencia no hay relación entre cloro en la alimentación y PCDD/F en los gases de escape.

El tipo de horno afecta más que la composición del combustible de alimentación. Tecnologías de combustión en lecho fluido producen cenizas volantes con una composición baja en PCDD/F y los que usan hornos emparrillados tienen mayores concentraciones de PCDD en las cenizas volantes.

La dependencia positiva de dioxinas en emisiones con respecto al cloro en la alimentación del incinerador ocurre cuando el cloro está asociado con catalizadores, tales como sodio o potasio, con los que actúa como catalizador [9,14].

Hay estudios que concluyen que durante la reacción de novo, el cloro es un agente activo, ya sea como cloruro en la fase sólida o como cloro atómico en el gas. Siempre hay una contribución del cloro en fase sólida, y el cloro en fase gaseosa está activo solo en concentraciones más altas cuando la fase sólida se agota. Un exceso de cloro parece inhibir la formación de novo [15].



### **Rol del cloro en reacciones homogéneas**

En las reacciones homogéneas intervienen principalmente cloro molecular ( $\text{Cl}_2$ ) y cloro atómico ( $\text{Cl}$ ) y  $\text{HCl}$  en la formación de PCDD/Fs. El cloro atómico se forma en zonas de alta temperatura (1400-1500 °C), es decir en la zona de la llama. Parte de este cloro atómico persiste al enfriamiento rápido, teniendo en cuenta que al disminuir la temperatura parte del cloro atómico se convierte en  $\text{Cl}_2$ . Este cloro atómico puede propiciar la formación de contaminantes clorados y oxiclорados en las condiciones de operación [9].

### **2.9.7 Papel de la temperatura en la formación de PCDD/F**

Estudios realizados en oxidadores térmicos no catalíticos con TMC entre 773 y 927 °C y tiempos de residencia entre 0,5 y 1 segundo con una concentración de  $\text{O}_2$  a la salida en torno al 18% arrojan que los TEQ de PCDD/F incrementan exponencialmente al disminuir la temperatura de operación donde se puede relacionar con la siguiente ecuación según Arrhenius:

$$TEQ = 8,4e^{(-0,0084 T)} \quad (2.46)$$

Donde:

TEQ es la concentración de dioxinas ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )

T la temperatura de operación (°C)

En cualquier caso, se obtienen una distribución de congéneres distinta para cada ensayo, aunque con el factor común de que para temperaturas superiores a 871 °C el congénere más abundante es el OCDD [7].



### 2.9.8 Procesos generales de formación y destrucción de PCDD/F

Los procesos predominantes de formación y destrucción de dioxinas y furanos, dependiendo de la zona y las condiciones de reacción, se pueden resumir en la **Tabla 2.21** [50].

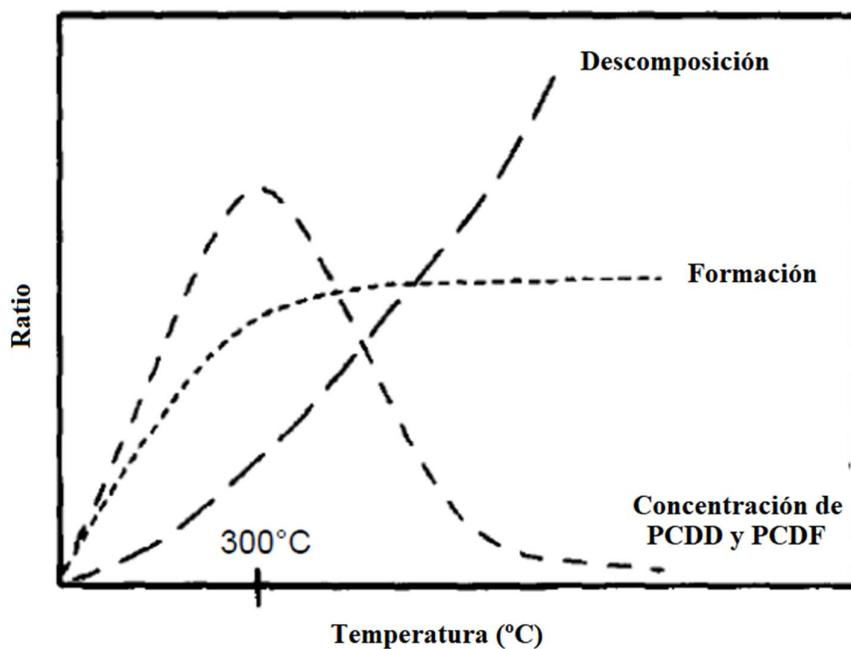
**Tabla 2.21.** Procesos predominantes en la formación y destrucción de PCDD y PCDF

<i>Zona</i>	<i>Condiciones de reacción</i>	<i>Mecanismos de descomposición</i>	<i>Mecanismos de formación</i>
<b>Previa a la llama</b>	T =200-1000 °C	Mecanismo 1	Mecanismo 1
	tr << 1 s	Mecanismo 2	Mecanismo 2
	[O <sub>2</sub> ] 50% exceso	Mecanismo 3	Mecanismo 3
<b>Llama</b>	T =1000-1800 °C	Mecanismo 3	Mecanismo 2
	tr << 0,01 s	Mecanismo 2	Mecanismo 1
	[O <sub>2</sub> ] 50% exceso	Mecanismo 1	Mecanismo 3
<b>Zona de alta temperatura</b>	T =600-1100 °C	Mecanismo 1	Mecanismo 3
	tr = 1-10 s	Mecanismo 2	Mecanismo 2
	[O <sub>2</sub> ] 50-100% exceso	Mecanismo 3	Mecanismo 1
<b>Enfriamiento</b>	T = 80-600 °C	Mecanismo 1	Mecanismo 3
	tr = 10 s	Mecanismo 2	
	[O <sub>2</sub> ] 3-9% exceso		
<b>Catálisis superficial</b>	T = 200-1000 °C tr = 10 s a 10 min [O <sub>2</sub> ] 3-9% exceso	Mecanismo 4	Mecanismo 4

<i>Mecanismos de descomposición</i>	<i>Mecanismos de formación</i>
1. Eliminación molecular concertada	1. Formación molecular concertada
2. Rotura de enlaces	2. Ruta de radicales complejos
3. Ataque radical bimolecular	3. Mecanismos de recombinación y asociación
4. Descomposición catalítica superficial	4. Síntesis catalítica superficial

*NOTA: Una reacción concertada es una reacción química en la que tanto la rotura del enlace y la generación del nuevo enlace ocurre en un solo paso.*

Tal y como se puede apreciar en la **Figura 2.17** las concentraciones de PCDD/F en el gas de salida son el resultado de reacciones de formación y degradación. En las zonas del postcombustor los dos procesos compiten entre sí, obteniendo la máxima concentración de PCDD/F a la temperatura de 300 °C [8,50].



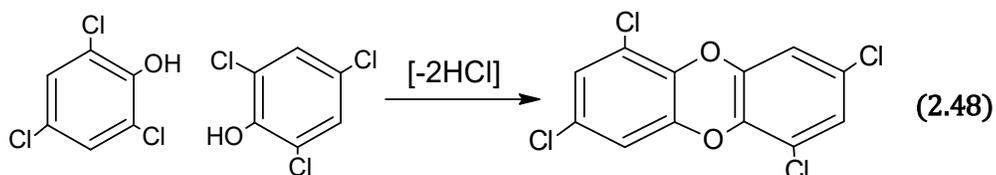
**Figura 2.17.** Competencia entre procesos de formación y descomposición de PCDD/F [50]

A continuación, se describen los mecanismos que intervienen en reacciones que conducen a la formación de PCDD/F a partir de pequeñas moléculas orgánicas en fase heterogénea con presencia de cenizas volantes [49].

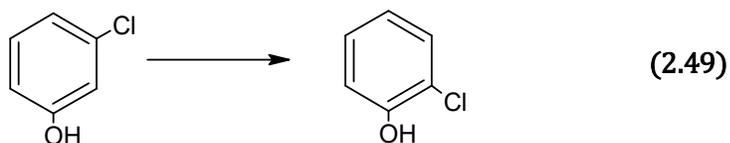
La ecuación (2.47) muestra cómo el propeno forma PCDD y PCDF interviniendo formación de enlaces C-C, ciclación, aromatización, oxidación y cloración.



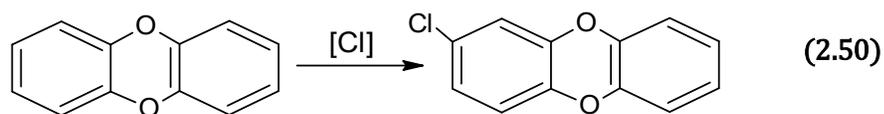
La ecuación (2.48) muestra cómo se forma solamente PCDF mediante condensación de Ullmann.



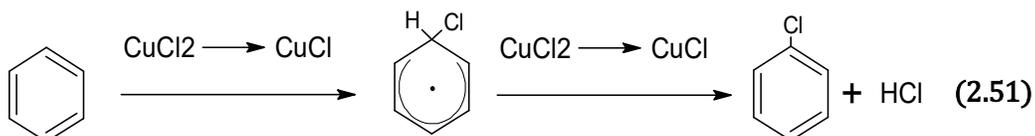
La ecuación (2.49) muestra cómo se forma ortoclorofenol por isomerización desde metaclorofenol.



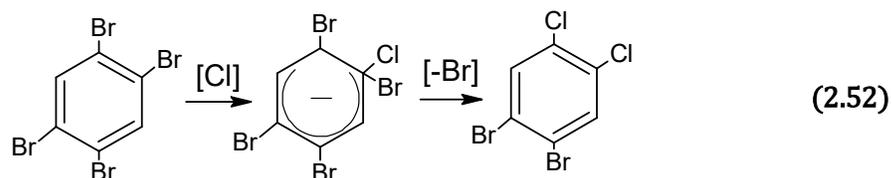
La ecuación (2.50) muestra cómo se produce la cloración de dioxinas a partir de HCl por medio de mecanismos de sustitución electrofílica aromática.



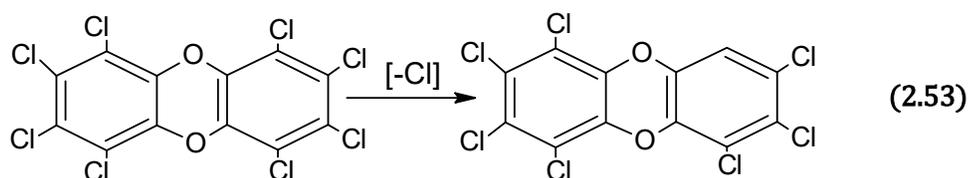
La ecuación (2.51) muestra cómo se forman los clorobencenos por mecanismos radicalarios.



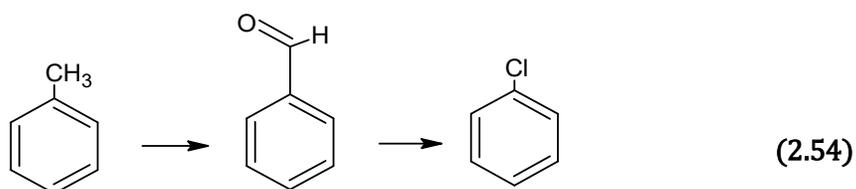
La ecuación (2.52) muestra la cloración de 1,2,4,5 tetrabromobenceno mediante mecanismos de adición – eliminación.



La ecuación (2.53) muestra la decloración / hidrogenación de OCDD.



La ecuación (2.54) muestra como el tolueno es convertido en benzaldehído a través de la oxidación de la cadena lateral seguida de una ipso-sustitución a clorobenceno.

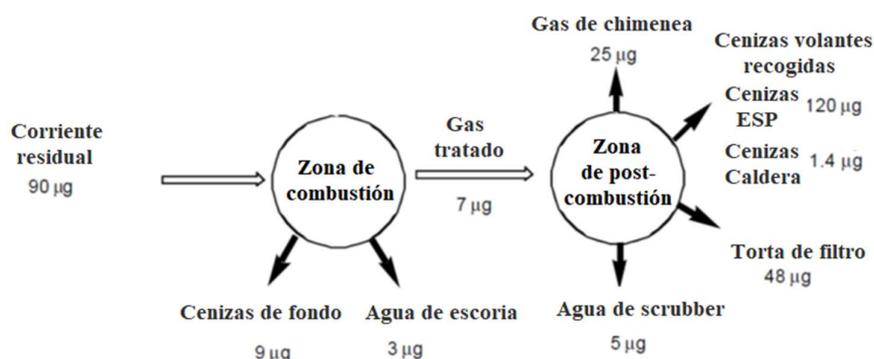


Las ecuaciones (2.49), (2.51), (2.52) y (2.54) no generan directamente PCDD/F, pero estos mecanismos pueden formar parte de otros más complejos que conducen a la formación de estas.

### 2.9.9 Flujo de dioxinas en los incineradores de residuos municipales

La escasez de referencias bibliográficas sobre los RTO y la posible formación de PCDD/Fs en estos contrasta con la gran cantidad de estudios de formación de dioxinas y furanos en las incineradoras de residuos municipales. Por esta razón, y por la analogía de este tipo de instalaciones, en esta sección se ha llevado a cabo un análisis del balance del flujo de dioxinas, incluyendo la destrucción y la formación de dioxinas en las zonas de combustión y postcombustión de un proceso de incineración. El análisis está basado en ejemplos de operación distintos incineradores municipales de residuos (MWI).

La **Figura 2.18** muestra los valores medios de los flujos de dioxinas ITEQ en instalaciones viejas de incineradores municipales construidos anteriormente a 1990.



**Figura 2.18** Flujo medio de PCDD/F (µg ITEQ/Tm residuo) en MWI pre-1990 [14]

Los datos proceden de 15 incineradores y sus valores numéricos se recogen en la **Tabla 2.22**.

**Tabla 2.22.** Flujo y balance de dioxinas en ITEQ por tonelada de residuo cargado en MWI pre-1990.

<i>Salida</i>	<i>Masa / volumen por Tm de residuo</i>	<i>Rango µg ITEQ/Tm residuo</i>	<i>Media µg ITEQ/Tm residuo</i>
Escoria (cenizas de fondos)	300 kg	3-42	9
Agua eliminación de escorias	350 l	0,4-35	3
Cenizas de caldera	7 kg	0,7-6	1,4
Cenizas de precipitadores electrostáticos	30 kg	30-840	120
Cenizas de precipitadores electrostáticos (*)	60 kg	60-240	120
Agua de <i>scrubber</i>	750 l	0,8-80	5
Torta del filtro	8 kg (seco)	15-250	48
Gas limpio	5000 m <sup>3</sup>	1,0-300	25
<b><i>Entrada</i></b>		<b><i>6,5-180</i></b>	<b><i>90</i></b>

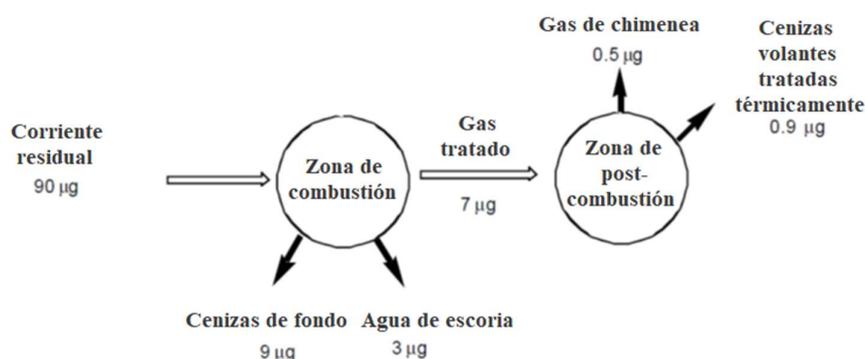
*NOTA (\*): Cenizas adicionales producidas por reacción de productos de tratamiento seco o semisecho.*

La **Figura 2.18** presenta una entrada elevada de dioxinas, que además incluye precursores como bencenos policlorados o clorofenoles. La mayoría de las dioxinas y precursores son destruidos en la zona de combustión del incinerador. En esta zona las cenizas volantes están libres de dioxinas hasta entrar en la zona de postcombustión.

La mayoría de estudios confirman que las dioxinas son recombinadas en la zona de baja temperatura de postcombustión si los gases están más de 1,6 segundos de tiempo de residencia en esta zona, aunque esto solo ocurre si la combustión no es completa.

La caldera está ubicada justo después de la zona de combustión y los *scrubbers* después de los precipitadores electrostáticos.

La **Figura 2.19** muestra los valores medios de los flujos de dioxinas ITEQ en instalaciones de incineradores municipales modernas. Estos nuevos incineradores están basados en un eficiente tratamiento térmico a alta temperatura, largo tiempo de residencia y turbulencia en la zona de combustión. Además, aseguran un corto tiempo de residencia de la ceniza volante y eficiente enfriamiento en la zona de postcombustión.



**Figura 2.19** Flujo medio de PCDD/F ( $\mu\text{g}$  ITEQ/Tm residuo) en MWI moderno [10].

Estudios llevados a cabo en las incineradoras de residuos municipales en un rango determinado de temperaturas (230-350 °C) y a distintos tiempos (0 a 1440 minutos) establecen que la formación de PCDD/Fs presenta un máximo a la temperatura de 280 °C y la formación incrementa al menos hasta 900 minutos. El rendimiento máximo de formación de PCDD/Fs es de 0,0025 % (280 °C y 900 min). La relación PCDF/PCDD está por encima de uno para tiempos por encima de 30 minutos y los homólogos dominantes son HxCDD, HpCDD, OCDD para las PCDD y HxCDF, HpCDF para los PCDF. Los resultados refuerzan la hipótesis de mecanismos de formación por síntesis de novo para tiempos de residencia muy altos en cenizas volantes depositados en la zona fría de las incineradoras de residuos municipales [14,60,61].



### **2.9.10 Minimización de dioxinas durante la incineración: buenas prácticas de combustión y tratamiento final**

Diversos estudios sugieren que se pueden especificar unas líneas de operación óptimas que ayudan a mitigar la formación de dioxinas [4,8,10,17,19,29,39,59,62,64-68]. Se proponen dos fases:

La primera consiste en diseñar un sistema que consiga una combustión completa para reducir la formación de dioxinas, teniendo en cuenta que la formación de dioxinas ocurre como consecuencia de una combustión incompleta, tomando las siguientes medidas:

1. Evitar temperaturas bajas de combustión, trabajando entre 850 y 1000 °C. En la zona de postcombustión la temperatura se debe de mantener en 200 °C para conseguir un enfriamiento rápido del gas de salida y mitigar la formación de dioxinas.
2. Asegurar la perfecta mezcla de gases en la cámara de combustión. El número de Re debe de ser mayor de 10000 (según algunos autores mayor de 50000).
3. Asegurar que los gases permanecen el tiempo suficiente a una temperatura elevada (superior a 800 °C) aportando la cantidad suficiente de oxígeno durante este tiempo. El tiempo de residencia es función de la temperatura de combustión, con lo que para 1000 °C se recomienda 1 segundo y para 850 °C se recomiendan 2 segundos. Tiempos de residencia de 2 a 4 segundos son recomendables.
4. El exceso de oxígeno debe de ser de 3-6 % (v/v). Por encima del 6% la velocidad de formación de dioxinas se incrementa con la concentración de O<sub>2</sub> en un orden de 0,5 aproximadamente.
5. Estabilidad del caudal de la corriente a tratar.
6. Evitar el arrastre de la materia particulada, para evitar que llegue materia carbonosa a zonas donde se puede producir la formación de dioxinas y furanos.



7. Evitar los metales traza, teniendo una consideración especial el cobre.
8. Minimizar el tiempo de residencia de las partículas en las zonas del oxidador donde es posible la formación de PCDD/F.

La segunda consiste en instalar un lavador de gases para asegurar la máxima reducción de PCDD/Fs. Es preferible un *scrubber* húmedo manteniendo una temperatura entre 120 y 150 °C.

Las velocidades de enfriamiento deben de estar entre 300 y 1000 °C/s en el intervalo de 200 a 500 °C para evitar la recombinación de dioxinas y furanos.

El uso de inhibidores, tras la etapa de combustión, como SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> y aminas que reaccionan con los centros activos de los catalizadores inhibiendo y/o reduciendo la formación de PCDD/F, actuando sobre las fases tempranas en los mecanismos de formación de estas. Especialmente la tiourea tiene una clara reducción de PCDD/Fs. La forma del N y la relación molar (S+N)/Cl puede afectar al efecto de supresión.

Hay que tener en cuenta que los lavadores de gases están contruidos normalmente en polipropileno, material anticorrosivo y muy económico. Los PCDD/F contenidos en los gases de salida, cuando están en contacto con el polipropileno a temperaturas entre 60-70 °C, son adsorbidos por este y pueden ser desorbidas a la fase gaseosa si la concentración de la fase gas es baja o la temperatura aumenta. Este equilibrio de adsorción/desorción se denomina “efecto de memoria”. Al depender el equilibrio de la temperatura, esto significa que la velocidad de desorción de dioxinas en el polipropileno aumenta al aumentar la temperatura. Por lo tanto, hay que tener en cuenta que la emisión de dioxinas en un determinado momento no solo se puede deber a la generación de estas sino a la desorción de las mismas cuando la concentración de PCDD/F a la salida es baja. Igualmente hay que tener muy en cuenta este material respecto a su manipulación, así como su tratamiento una vez que se ponga fuera de servicio, por la gran cantidad de PCDD/F que puede contener.



Las partículas que entran en el incinerador abandonan este en la corriente de salida, pudiendo bloquear las áreas de intercambio térmico y exceder los límites de emisión, con lo que se debe de filtrar los sólidos a la entrada del incinerador e instalar un dispositivo que retenga los que se puedan formar para retenerlos antes de su salida [48].

La instalación de un sistema de control automático de todo el tratamiento reducirá las dioxinas a 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>, con una eficiencia de más del 95%.

Este sistema de control debe de integrar toda una serie de parámetros necesarios para la consecución de los objetivos arriba planteados:

1. Control de temperatura en la zona de combustión y postcombustión.
2. Control de caudal a tratar y a la salida del *scrubber*.
3. Control en continuo de emisiones de COT mediante FID para verificar que se sigue produciendo combustión completa en todo momento.
4. Control periódico de emisiones, como CO, O<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> donde se verifica el buen funcionamiento del quemador auxiliar.
5. Control periódico de emisiones, como materia particulada, HCl, HBr, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, PCDD/F donde se verifica el buen funcionamiento del sistema.

### 2.9.11 Legislación y mejores técnicas disponibles

#### Oxidación térmica para tratamiento térmico de COVs en el sector químico

La oxidación térmica se utiliza como proceso de oxidación de gases combustibles y odorantes, mediante la mezcla de contaminantes con aire u oxígeno por encima de su punto de autoignición en un horno y manteniendo una temperatura alta el tiempo suficiente para completar la oxidación a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.



El tiempo, la temperatura (sobre 200 a 400 °C del punto de autoignición), turbulencia y la disponibilidad de oxígeno afecta a la eficiencia del proceso de combustión. Estos factores proporcionan los parámetros básicos de diseño para los sistemas de oxidación de COVs. Cuando están presentes COVs halogenados, se deben de tomar consideraciones especiales para reducir la formación dioxinas y furanos, aunque la cantidad formada de estas es despreciable para corrientes gaseosas:

1. Tiempo de residencia  $\geq 1$  s.
2. Temperatura  $\geq 1100$  °C.
3. Contenido en O<sub>2</sub>  $\geq 3$  %.
4. Enfriamiento de los gases de salida del incinerador para evitar la ventana de recombinación de dioxinas.
5. Instalación de *scrubbers* alcalinos para eliminar ácidos inorgánicos.

Los oxidadores térmicos son usados para el tratamiento de prácticamente todas las emisiones de COVs, incluidas venteo de reactores, y destiladores, operaciones con disolventes, secaderos y hornos. Pueden manejar pequeñas fluctuaciones de caudal y el consumo de combustible suele ser alto cuando la carga de COVs en la corriente de gases a tratar es baja, con lo que suele utilizarse en procesos con cargas media-alta de COVs en la alimentación.

Con respecto a los límites de aplicación y restricciones:

1. Caudal: 900 – 86000 Nm<sup>3</sup>/h (RTO).
2. Temperatura: 980-1200 °C para componentes peligrosos.
3. Concentración de COVs en la alimentación: < 25 % LEL
4. Tiempo de residencia: 0,5 a 2 s (dependiendo de la temperatura).

La ventaja principal del RTO es la alta eficiencia térmica y el bajo consumo de combustible y las consecuentes bajas emisiones de CO<sub>2</sub>.



La desventaja más destacable es el riesgo de formación de dioxinas y furanos cuando se incineran compuestos clorados.

Los parámetros a monitorizar son:

1. Contenido de oxígeno en la corriente de gas de salida, siendo crucial cuando se oxidan compuestos halogenados.
2. Concentración de COT a la entrada y a la salida del oxidador mediante FID.
3. Análisis cualitativo de emisiones mediante análisis GS/MS.

Los quemadores deben de ser inspeccionados regularmente y si es necesario se deben de limpiar. Si se forman depósitos con rapidez se deben de tomar acciones preventivas ya que indican una relación de gas a tratar vs a combustible erróneo, con lo que deben de revisarse los parámetros de control [66].

### **Oxidación térmica para tratamiento térmico de COVs en el sector de química fina**

En el sector de la química fina se utiliza la oxidación térmica como mejor técnica disponible con una eficiencia de destrucción de COVs por encima del 99,99 %. Los niveles de emisión alcanzables se muestran en la **Tabla 2.23** [96].



**Tabla 2.23** Valores de emisión alcanzables por la oxidación térmica en el sector de la química fina

Parámetro	Valor de emisión
COV (mg/Nm <sup>3</sup> )	< 5
CO (mg/Nm <sup>3</sup> )	< 1
NO <sub>x</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	< 80
HCl (mg/Nm <sup>3</sup> )	< 5
Cl <sub>2</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	< 5
HBr (mg/Nm <sup>3</sup> )	< 5
Br <sub>2</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	< 5
SO <sub>x</sub> (como SO <sub>2</sub> ) (mg/Nm <sup>3</sup> )	< 20
DIOXINAS (ng/Nm <sup>3</sup> TEQ)	< 0,05

Los límites de aplicación son idénticos a los del sector químico. Por otro lado, como restricciones se encuentran los venteos de gases de procesos de hidrogenación, corrientes que contienen concentraciones elevadas de silanos y venteos de óxidos de etileno ya que pueden provocar situaciones que afectan a la seguridad o a la funcionalidad del equipo.

Como consideración importante se remarca que se deben de tener en cuenta los niveles de TDS (Sólidos Disueltos Totales) y los residuos sólidos formados durante la incineración.

RTOs con rango de operación de 871 a 980 °C y tratamiento de gases similares al equipo de estudio arrojan una media diaria de PM<sub>10</sub> de 0,17 µg/Nm<sup>3</sup> y de PM<sub>2,5</sub> de 0,16 µg/Nm<sup>3</sup> [65].



### **Incineración en el sector del tratamiento de residuos**

En el sector del tratamiento de residuos, el aire de escape se trata en una cámara de combustión a temperaturas máximas de 850 °C y durante un tiempo de residencia mínimo de 2 segundos.

Esta técnica es utilizada para el control del COV y requiere aportación de combustible adicional para completar la combustión. El sistema permite la recuperación del calor mediante intercambiadores cerámicos especiales, con una tasa de recuperación de hasta el 98%.

Por lo tanto, la incineración de residuos se debe operar a 1100 °C y 2 segundos de tiempo de residencia para conseguir la destrucción total de algunos componentes olorosos, COV, así como para la destrucción de dioxinas/furanos y precursores de estos [4].

### **Real Decreto 117/2003, de 31 de enero, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades.**

El uso de disolventes en ciertas actividades da lugar a emisiones de compuestos orgánicos a la atmósfera que pueden ser nocivas para la salud y producir importantes perjuicios a los recursos naturales. Consciente de lo anterior, el Consejo de Ministros de la Unión Europea aprobó, el 11 de marzo de 1999, la Directiva 1999/13/CE, que tiene por objeto prevenir o reducir los efectos nocivos que para las personas y el medio ambiente pueden derivarse de algunas actividades que utilizan en sus procedimientos de fabricación o de trabajo disolventes orgánicos en cantidades importantes.

Esta directiva impone a los titulares de instalaciones en las que se realicen dichas actividades determinadas obligaciones, entre ellas, la de no superar los distintos valores



límite de emisión que se especifican o la de reducir sus emisiones por otros medios, como el uso de productos con bajo contenido en disolvente o exentos de ellos.

Por tanto, este Real Decreto tiene por objeto evitar o, cuando ello no sea posible, reducir los efectos directos o indirectos de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles sobre el medio ambiente y la salud de las personas. Además, quedan incluidas en su ámbito de aplicación las instalaciones en las que se desarrollen algunas de las actividades incluidas en el anexo I, siempre que se superen los umbrales de consumo de disolvente establecidos en el anexo II [69].

Centrándonos en el caso objeto de estudio se detecta:

Anexo I (actividad) Fabricación de productos farmacéuticos síntesis química, fermentación, extracción, formulación y terminación de productos farmacéuticos y sus productos intermedios cuando se lleven a cabo en el mismo sitio.

Anexo II (umbrales) Fabricación de productos farmacéuticos (> 50 t/año).

Los niveles de emisión requeridos se muestran en la **Tabla 2.24**.

**Tabla 2.24** Valores de emisión requeridos s/ Real Decreto 117/2003

Parámetro	Valor de emisión
Frases de riesgo R45, R46, R49, R60 o R61 (mg/Nm <sup>3</sup> )	< 2
Frases de riesgo R40 (mg/Nm <sup>3</sup> )	< 20
COT (mgC/Nm <sup>3</sup> )	< 20 /150 (*)

*Nota (\*): 150 mgC/Nm<sup>3</sup> si se utilizan técnicas que permiten reutilización del disolvente recuperado*



### 2.9.12 Normativa de Aplicación

A continuación, se enumera la legislación aplicable:

- Ley 21/2013, de 9 de diciembre, de evaluación ambiental.
  
- Ley 9/2018, de 5 de diciembre, por la que se modifica la Ley 21/2013, de 9 de diciembre, de evaluación ambiental, la Ley 21/2015, de 20 de julio, por la que se modifica la Ley 43/2003, de 21 de noviembre, de Montes y la Ley 1/2005, de 9 de marzo, por la que se regula el régimen del comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero.
  
- Ley 5/2013, de 11 de junio, por la que se modifican la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación y la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados.
  
- Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación.
  
- Real Decreto Legislativo 1/2016, de 16 de diciembre, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de prevención y control integrados de la contaminación que deroga a la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación.



- Real Decreto 508/2007, de 20 de abril, por el que se regula el suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PRTR y de las autorizaciones ambientales integradas.
- Decisión de la Comisión de 22 de enero de 2001 que modifica la Decisión 2000/532/CE de 3 de mayo de 2000 (Orden MAM 304/2002 Lista LER).
- Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de Calidad del Aire y Protección de la Atmósfera.
- Decreto 833/1975, de 6 de febrero, que desarrolla la Ley 38/1972, de 22 de diciembre, de Protección del Medio Ambiente Atmosférico. Modificado por la Ley 34/2007.
- Real Decreto 100/2011, de 28 de enero, por el que se actualiza el catálogo de actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera y se establecen las disposiciones básicas para su aplicación.
- Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.
- Real Decreto 117/2003, de 31 de enero, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades.
- Real Decreto 1042/2017, de 22 de diciembre, sobre la limitación de las emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de las instalaciones de combustión medianas y por el que se actualiza el anexo IV de la Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.
- Ley 4/2009, de 14 de mayo, de Protección Ambiental Integrada y modificaciones posteriores.





### 3.1. ACTIVIDAD

#### 3.1.1. Actividad de la industria

##### **Tipo de industria y actividad**

La industria, donde están instalados los Oxidadores Térmicos Regenerativos objeto de estudio, pertenece al sector químico farmacéutico y se dedica principalmente a la producción de APIs (*Active Pharmaceutical Ingredients*) e intermedios avanzados para APIs con CNAE 2009: 21.10.

Como industria farmacéutica se trata de una planta multiproducto y multipropósito, con lo que se fabrican gran cantidad de productos distintos en función de la demanda de los clientes, por lo que las emisiones generadas y por tanto tratadas en el RTO para acondicionamiento y cumplimiento de la normativa ambiental de aplicación será variable tanto cualitativa como cuantitativamente.

##### **Descripción del proceso**

El proceso productivo desarrollado que es discontinuo ya sea en *batch* o *semibatch* consiste básicamente en la carga de materias primas líquidas y / o sólidas en un reactor de reacción (previa limpieza) donde bajo condiciones específicas y según el proceso de que se trate, se obtiene el API o intermedio avanzado tras su aislamiento por procesos físicos tales como la filtración, centrifugación, secado, etc.

Durante el proceso se llevarán a cabo operaciones básicas como destilación, extracción, reacción, etc.



### **Clasificación de la actividad**

En base a lo establecido en el RD 100/2011, de 28 de enero, por el que se actualiza el catálogo de actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera, y se establecen las disposiciones básicas para su aplicación, la empresa se clasifica dentro de la siguiente actividad:

Actividad: Uso de disolventes y otros productos – Procesamiento y fabricación de productos Grupo A.

Código: 06 03 06 01 – Producción de productos farmacéuticos, con c.c.d. > 200 t/año o de 150 kg/hora

### **Uso de disolventes**

La capacidad de consumo de sustancias o preparados que debido a su naturaleza o al contenido de compuestos orgánicos volátiles clasificados como carcinógenos, mutágenos o tóxicos para la reproducción, que tienen asignados determinadas indicaciones de peligro o frases de riesgo de acuerdo con el Reglamento 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas H351(R40) y H341 (R68), H340(R46), H350(R45), H360D(R61) y H360F(R60) y del resto de disolventes, conforme al Real Decreto 117/2003, de 31 de enero, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles derivadas al uso de disolventes en determinadas actividades, con una capacidad de consumo de disolventes >>50 Tm.



### **Sistema de reducción de emisiones**

Según el Real Decreto 117/03, de 31 de enero, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades es necesario un sistema de reducción de emisiones de COVs. En nuestro caso es un Oxidador Térmico Regenerativo, equipo objeto de estudio.



## 3.2. PLANTA DE OXIDACIÓN TÉRMICA REGENERATIVA

La planta de oxidación térmica regenerativa, objeto de estudio, consta de 3 unidades principales:

- Unidad de pre-tratamiento.
- Unidad de oxidación.
- Unidad de *quenching* y *scrubbing*.

### 3.2.1. Unidad de pretratamiento

*Contenido parcialmente inhibido autorizado por Comisión General de Doctorado de fecha 22/04/2020.*

La corriente de aire procedente del proceso de producción se trata inicialmente en una unidad de pre-tratamiento compuesta por dos **columnas de lavado (*scrubbers*)** en serie para la eliminación de los contaminantes inorgánicos básicos y ácidos respectivamente. Esta unidad preservará la vida de la unidad de oxidación ya que la presencia de agentes inorgánicos en la corriente de entrada a la unidad de oxidación generaría corrosión en el equipo, así como reacciones no deseadas con formación de sales en el interior del mismo produciendo un mal funcionamiento de este.

Inicialmente las dos corrientes de gases ácidos y básicos, previamente separadas, se introducen en el primer *scrubber* de lavado de gases básicos. La salida de este, donde se han eliminado casi la totalidad de los gases básicos, se incorpora a la entrada del *scrubber* de gases ácidos para el lavado de estos.

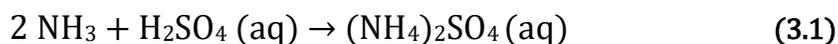


Dichos *scrubbers* consisten en una columna de relleno equipada con anillos Pall. El aire de proceso entra en la torre de lavado por la parte inferior de la columna. En su trayectoria ascendente atraviesa el material de relleno mientras que la solución lavadora de abatimiento atraviesa la torre en el sentido opuesto. El líquido de lavado es dispersado y uniformemente repartido por medio de distribuidores o pulverizadores de cono lleno. En la superficie del relleno es donde tiene lugar la absorción química/física de los contaminantes básicos/ácidos en cada caso.

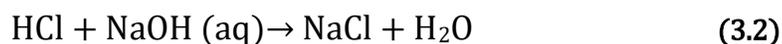
La retención de gotas, originadas por el propio sistema de distribución de líquido, es efectuada dentro de la misma torre mediante un desvesiculador de flujo vertical, de alta eficiencia y baja pérdida de carga, que evita el arrastre y emisión de gotas a la corriente de salida, así como pérdidas de disolución de lavado.

En la parte baja del *scrubber* se encuentra el depósito de recogida de la disolución de tratamiento con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /  $\text{NaOH}$  (según sea de lavado de gases básicos o ácidos respectivamente). Una bomba centrífuga conectada a este depósito, hace recircular la disolución de lavado hasta el sistema de aspersion en la zona alta de la torre.

A modo de ejemplo, en la torre de lavado de gases básicos, en el caso de amoniaco tendremos la siguiente reacción de neutralización:



En la torre de lavado de gases ácidos, en el caso de ácido clorhídrico, tendremos la siguiente reacción de neutralización:



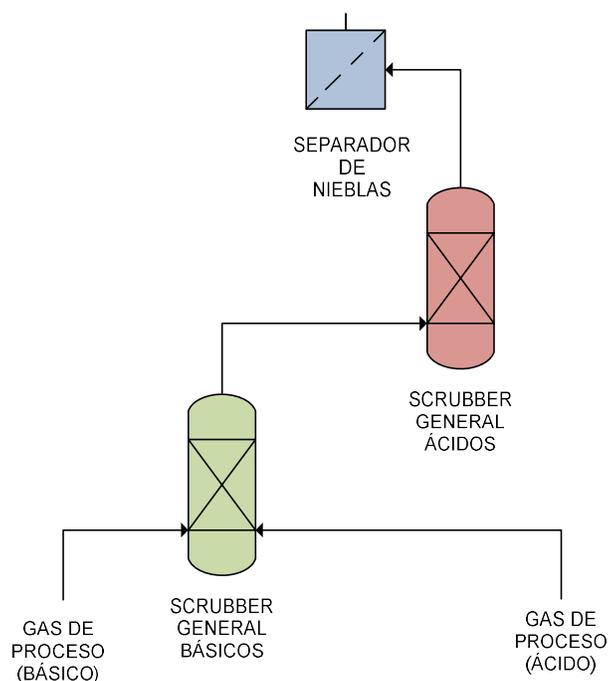
El nivel de líquido de lavado se mantiene constante mediante lazo de control de entrada de agua a través de una electroválvula accionada por un controlador de nivel. Parte de esta agua se pierde por evaporación.

Cada *scrubber* dispone de un tanque de almacenamiento de disolución de lavado fresca ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% / NaOH 25% en cada caso) para mantener el pH constante mediante bomba dosificadora en cada unidad de lavado. Para ello se dispone de lazo de control de pH ubicado en la línea de recirculación de cada *scrubber*.

Por otro lado, se dispone de un lazo de control con un conductímetro, ubicado en línea con el control de pH. Este conductímetro controla la purga de la disolución de lavado y la entrada de agua fresca al sistema con la finalidad de evitar que la disolución lavadora se sature de sales y provoque problemas mecánicos en la bomba de lavado, así como la obstrucción de la torre y de los circuitos anexos a la misma.

El gas de proceso sale por la zona alta de la columna de lavado de ácidos hacia un **separador de nieblas** eliminando estas por efecto de coalescencia. A la salida del separador de nieblas la corriente va dirigida a la unidad de oxidación.

El esquema de la unidad de pre-tratamiento se representa en la **Figura 3.1**.



**Figura 3.1** Esquema de unidad de pre-tratamiento



El esquema una columna de lavado (*scrubber*) se representa en la **Figura 3.2**.

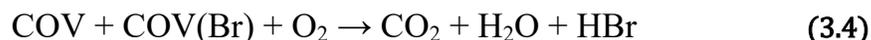
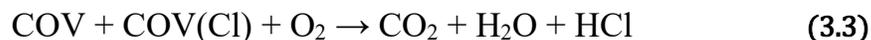


### 3.2.2. Unidad de oxidación

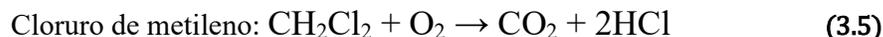
La unidad consta de un oxidador térmico regenerativo. Este oxidador (denominado RTO, “Regenerative Thermal Oxidizer”) es un equipo diseñado para la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) presentes en la corriente a tratar mediante un proceso de oxidación térmica.

La oxidación consiste en la combinación de las sustancias presentes en los gases con el oxígeno del aire para formar los óxidos correspondientes. Una molécula de compuesto orgánico se compone de carbono (C), oxígeno (O) e hidrógeno (H). La combinación con el oxígeno del aire produce los óxidos de esos elementos. Así, se producirán CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

Las reacciones químicas que tienen lugar, para diferente composición de entrada, son:



A modo de ejemplo las reacciones de oxidación de algunos de los compuestos organohalogenados representativos del proceso objeto de estudio son:



La instalación está compuesta formada **tres torres verticales de precalentamiento/recuperación de calor**, rellenas parcialmente con un material cerámico. Las torres están unidas en su parte superior por una **cámara de reacción** donde se lleva a cabo la oxidación a una temperatura determinada (en función del caso de estudio 950, 960 o 1110 °C) denominada Temperatura Media de Cámara (TMC), que se alcanza por medio de la energía térmica aportada por un / varios quemador/es. Esta temperatura se



mantiene constante en la cámara de combustión por medio de una / dos válvulas modulantes que controlan la alimentación del combustible (gas natural) mediante de lazo de control de temperatura. Para garantizar la oxidación completa de los COVs, el aire permanece en la cámara de combustión durante un tiempo mínimo denominado tiempo de residencia (este será de 1 o 2 segundos en función del equipo objeto de estudio) a la TMC prevista. Debido al tamaño de la cámara la TMC se realiza mediante la media aritmética de las sondas de temperatura ubicadas en la misma.

El calor de combustión, producido en la reacción exotérmica de oxidación, contribuye a aumentar la temperatura de cámara reduciendo o anulando el aporte de energía del quemador y su consumo de gas. Con concentraciones superiores a la autotérmica, el quemador se apaga manteniendo únicamente el consumo de la llama piloto.

El tipo de relleno empleado permite optimizar tanto el consumo de combustible por su elevada superficie específica que favorece el intercambio de calor, como el consumo de energía eléctrica gracias a la reducida pérdida de carga que presenta al paso del gas.

La presencia de tres cámaras, permite tener un funcionamiento continuo sin la fase transitoria de compensación propia de los sistemas de dos torres.

Las torres funcionan según el ciclo siguiente:

1ª torre: funciona como precalentador del aire de entrada.

2ª torre: funciona como recuperador de calor del aire a la salida de la cámara de combustión.

3ª torre: trabaja en fase de purga con aire limpio.

Por lo tanto, el sentido del flujo del gas que circula por cada torre varía cíclicamente en periodos de 60-120 segundos cuya duración se ajusta en la puesta en marcha, recibiendo



o aportando calor al relleno cerámico según entre el gas contaminado o salga el gas depurado, y es controlado por una serie de válvulas instaladas en la parte inferior de cada torre.

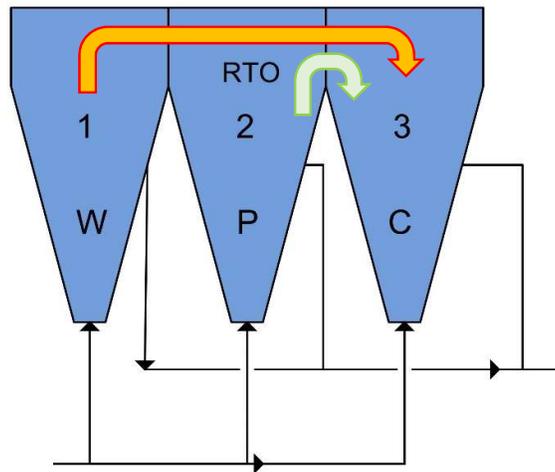
Debido a la generación de ácidos inorgánicos (HCl, HBr, etc.), y con el fin de evitar el punto de rocío del ácido, no se aprovecha totalmente la capacidad de recuperación de energía del sistema.

### **Descripción del ciclo de funcionamiento**

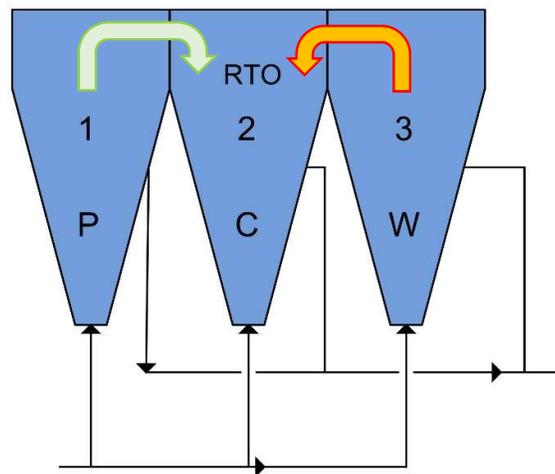
El aire contaminado, es aspirado por el ventilador de proceso y se conduce a la unidad de combustión, donde entra por la zona inferior de la torre 1. Al atravesar la torre 1, el aire se calienta. A la salida de la torre 1 el aire atraviesa la cámara de combustión, la cual se mantiene a una temperatura constante TMC por medio del quemador independientemente de la concentración de COVs. Posteriormente, el aire de proceso sale de la cámara de combustión y atraviesa la torre 3 donde se enfría cediendo parte de su calor a la masa cerámica contenida en su interior. Simultáneamente la torre 2 está en fase de purga, de modo que, en el ciclo siguiente, el aire depurado que sale de la cámara de combustión pueda atravesarla sin arrastrar COVs no oxidados a la chimenea de salida. En esta fase de purga, el aire que atraviesa la torre 2 saldrá por la torre 3 junto al aire de proceso.

La presencia de tres cámaras permite un funcionamiento continuo de la planta, alternándose cíclicamente las sucesivas fases.

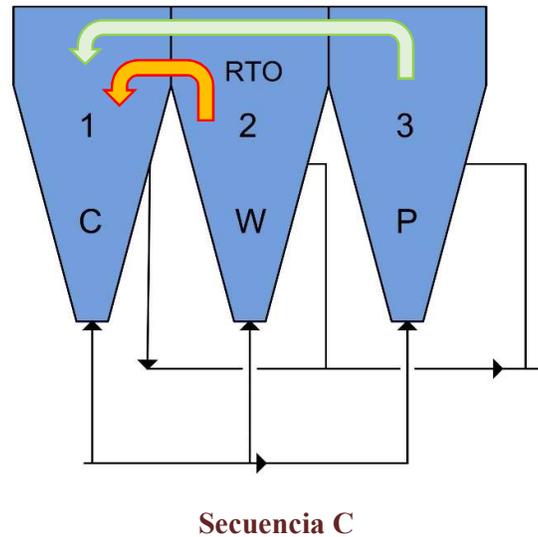
Las secuencias de cada ciclo del RTO quedan representadas en la **Figura 3.3**.



**Secuencia A**



**Secuencia B**



**Figura 3.3** Secuencias de cada ciclo RTO

Donde:

W – Gas contaminado

P – Gas purgado

C – Aire limpio

 Flujo de depuración

 Flujo de purga

El caudal de aire a tratar se controla mediante un lazo de control constituido por un transmisor de presión ubicado a la entrada del RTO y por un *inverter* que actúa sobre la velocidad de giro del ventilador.

Un **sistema de *by-pass* de emergencia** del oxidador permite, en caso de parada de la unidad de combustión o en caso de un elevado valor del límite inferior de explosión,



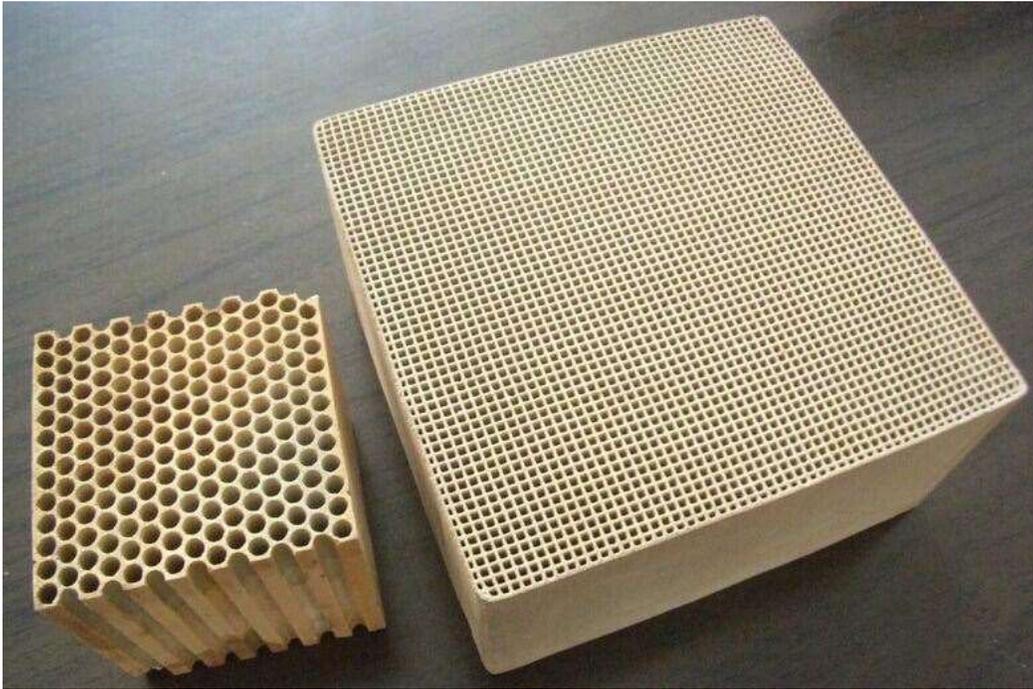
(LEL), enviar la corriente directamente a la atmósfera a través de la chimenea y ventilador de emergencia.

Este sistema tiene por objeto que la planta trabaje en condiciones seguras, evitando a toda costa la explosión del gas a tratar en el RTO. De forma estándar la concentración máxima a tratar en un RTO es el 25% del LEL, con lo que está diseñado para tratar concentraciones diluidas de COVs.

En la **Figura 3.5** se muestra una fotografía de un relleno cerámico tipo panal de abeja (*honeycomb*).

El equipo dispone de un **apagallamas bidireccional** previo a la unidad de combustión para salvaguardar los conductos de entrada del aire y los equipos de producción, en caso de explosión o de un retorno de llama.

En la **Figura 3.6** se muestra una fotografía de un apagallamas bidireccional.



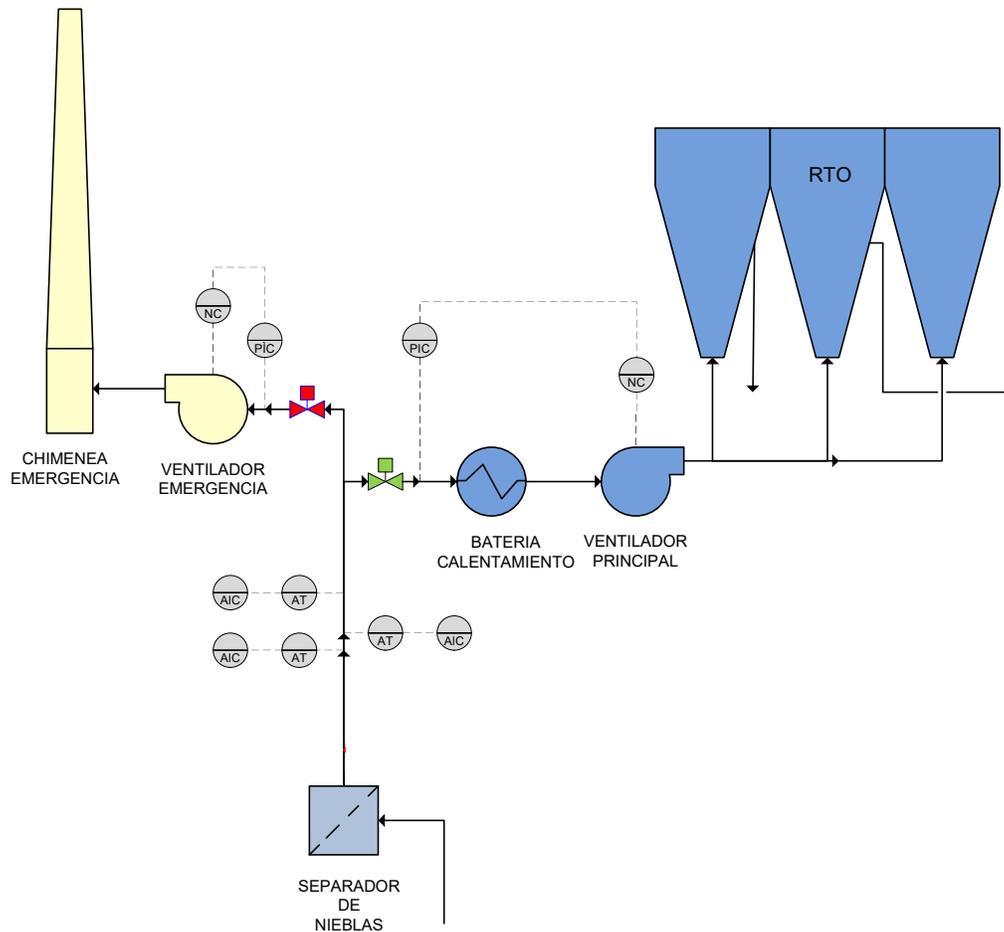
**Figura 3.5** Fotografía de relleno cerámico tipo *honeycomb* [97]



**Figura 3.6** Fotografía de apagallamas bidireccional [98]

Todo el flujo de aire procedente de la unidad de combustión es enviado a la unidad de *quenching* y *scrubbing*.

El esquema de la unidad de oxidación se representa en la **Figura 3.7**.



**Figura 3.7** Esquema de unidad de oxidación



### 3.2.3. Unidad de *quenching* y *scrubbing*

Los gases procedentes de la unidad de combustión son enfriados en una **torre de *quenching*** mediante una solución de tratamiento vaporizada: de esta forma se produce simultáneamente el enfriamiento y la saturación de la humedad relativa del gas de proceso.

Previo a introducirse en el lavador, por motivos constructivos, es necesario disminuir rápidamente la temperatura de entrada de los gases a 50 °C.

Para realizar este enfriamiento, el *quench* o enfriador, cuenta con una doble rampa de inyección de agua.

La primera de ellas es gestionada por el funcionamiento normal del circuito de recirculación. La segunda, denominada “rampa de ducha de emergencia” actuará para el aporte de agua y como seguridad del equipo. Se gestiona como rampa de ducha independiente con el fin de que no existan incompatibilidades entre las presiones del circuito de recirculación y el aporte de agua externo. Realizar el aporte de agua desde el *quench* permite utilizar todo el poder calorífico del agua, antes de ser mezclado con el agua de recirculación que está a mayor temperatura.

Esta segunda rampa de emergencia contempla dos entradas, para asegurar su funcionamiento: una entrada habitual de agua de red y una segunda entrada de la red contraincendios que se opera automáticamente si se supera una temperatura determinada.

A continuación, el gas enfriado atraviesa un *scrubber* donde se produce la eliminación de los ácidos inorgánicos generados (HCl, HBr, etc.) en la fase de combustión.

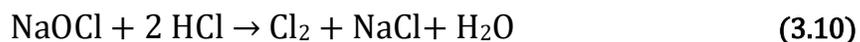
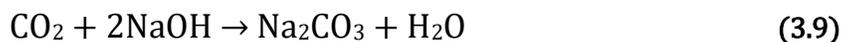
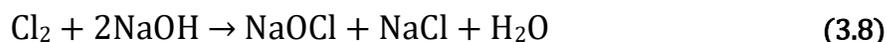


El *scrubber* consiste en una columna de relleno equipada con anillos Pall. El aire de proceso entra en la torre de lavado por la parte inferior de la columna. En su trayectoria ascendente atraviesa el material de relleno mientras que la solución lavadora de abatimiento atraviesa la torre en el sentido opuesto. El líquido de lavado es dispersado y uniformemente repartido por medio de distribuidores o pulverizadores de cono lleno. En la superficie del relleno es donde tiene lugar la absorción química/física de los contaminantes ácidos.

La retención de gotas, originadas por el propio sistema de distribución de líquido, es efectuada dentro de la misma torre mediante un desvesiculador de flujo vertical, de alta eficiencia y baja pérdida de carga, que evita el arrastre y emisión de gotas a la atmósfera, así como pérdidas de disolución de lavado. Estas gotitas incorporan disueltas materia particulada insoluble. La captura y el retorno de estas gotitas al líquido depurador del sistema es a menudo crítico para cumplir con el objetivo de eliminación de partículas.

En la parte baja del *scrubber* hay el depósito de recogida de la disolución de tratamiento con NaOH (aq). Varias bombas centrífugas conectadas a este depósito, hacen recircular la disolución de lavadora hasta el sistema de aspersión en la zona alta de la torre.

A modo de ejemplo, en el caso de oxidación de cloro, al *scrubber* llegarán HCl y Cl<sub>2</sub>, con lo que tendremos las siguientes reacciones de neutralización:





Para evitar la reacción (3.11) (proceso Deacon) se añade a la disolución lavadora  $\text{NaHSO}_3$ . Para ello se controla esta reacción redox mediante un transmisor redox en serie con un control del pH que se encargará a adicionar el bisulfito mediante una bomba dosificadora. El *set point* se fijará en 100 mV.

Al añadir bisulfito sódico tendrá lugar la reacción (3.12):



El nivel de líquido de lavado se mantiene constante mediante lazo de control de entrada de agua a través de una electroválvula accionada por un controlador de nivel. Parte de esta agua se pierde por evaporación.

El *scrubber* dispone de un tanque de almacenamiento de disolución lavadora fresca de  $\text{NaOH}$  25% para mantener el pH constante mediante bomba dosificadora en la unidad de lavado. Para ello se dispone de lazo de control de pH ubicado en la línea de recirculación del *scrubber*.

Por otro lado, se dispone de un lazo de control con un conductímetro, ubicado en línea con el control de pH. Este conductímetro controla la purga de la disolución de lavado y la entrada de agua fresca al sistema con la finalidad de evitar que la disolución lavadora se sature de sales y provoque problemas mecánicos en la bomba de lavado, así como la obstrucción de la torre y de los circuitos anexos a la misma.

Además de las funciones reseñadas el *scrubber* realiza la función de eliminación de partículas. Para la eliminación de partículas todos los *scrubbers* utilizan el mismo principio básico: crear una superficie húmeda que actúa como blanco para las partículas y aceleran el gas para conseguir una velocidad diferencial entre el objetivo y la partícula cargada. Las partículas son capturadas por tres mecanismos:

1. Impacto, donde las partículas impactan sobre una superficie húmeda.
2. Intercepción, donde las partículas son capturadas por la superficie húmeda.
3. Difusión, donde las partículas son conducidas por movimientos Brownianos, chocan con la superficie húmeda y son capturados.

La eficiencia de eliminación de partículas mejora al aumentar la concentración de partículas, la velocidad diferencial entre el objetivo y la partícula cargada y las características inerciales de las partículas [10,19,48].

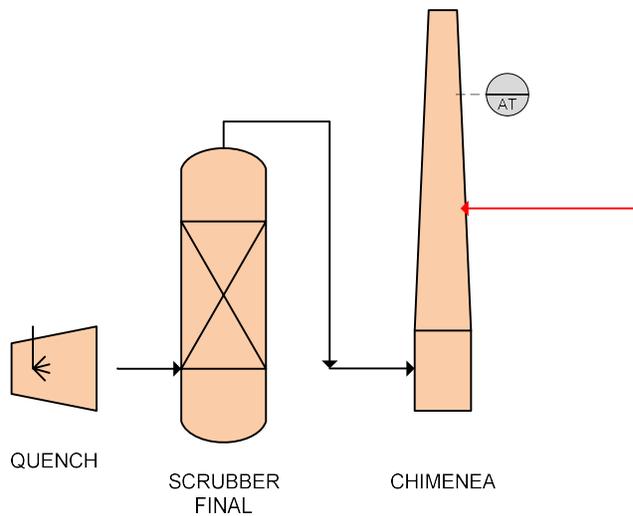
El esquema del interior de un *quench* se representa en la **Figura 3.8**.



**Figura 3.8.** Esquema del interior de un *quench* [70]

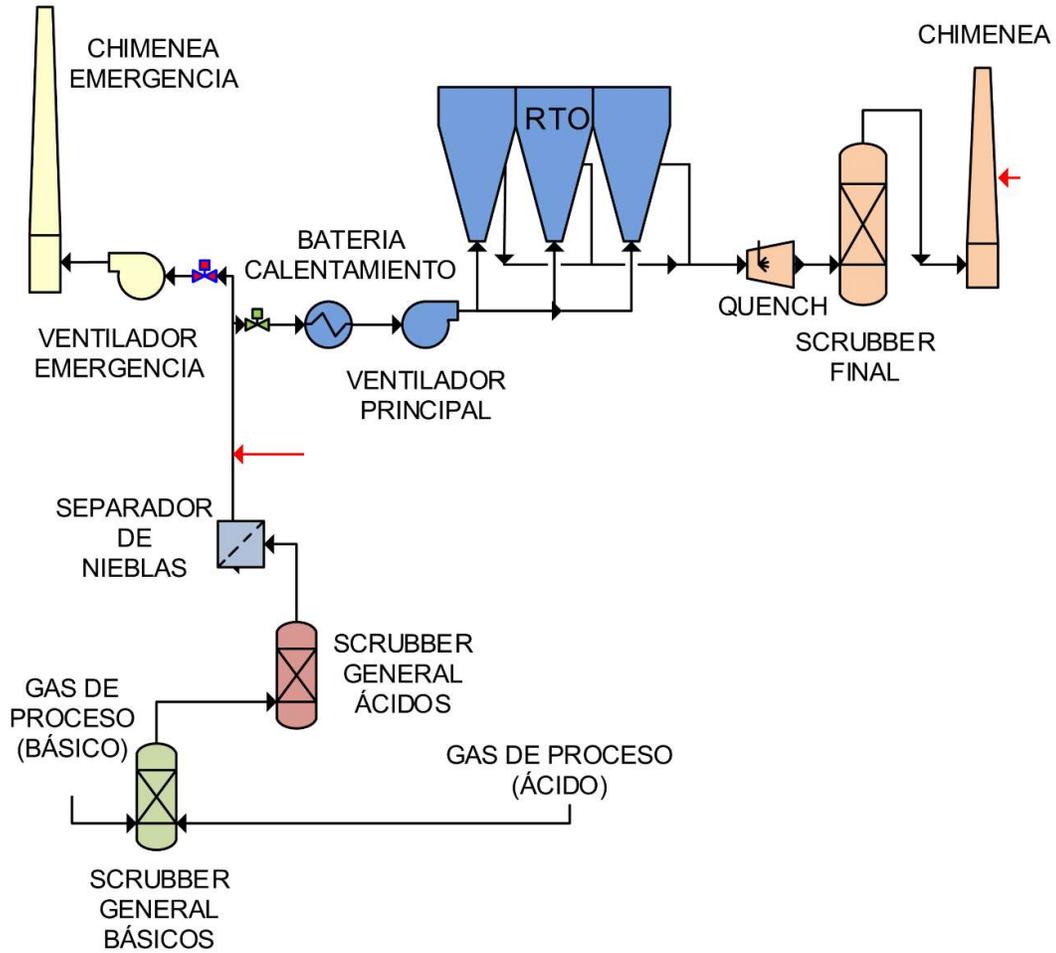
El esquema de la unidad de *quenching* y *scrubbing* se representa en la **Figura 3.9**.

El *quench* es especialmente importante cuando el gas a tratar está a una temperatura elevada ( $T > 250\text{ °C}$ ) y además contiene materia particulada, evitando así la formación de aerosoles difíciles de captar en los *scrubbers*.



**Figura 3.9** Esquema de unidad de *quenching* y *scrubbing*

El esquema de la planta de oxidación térmica regenerativa se representa en la **Figura 3.10**.



**Figura 3.10** Esquema de planta de oxidación térmica regenerativa



### 3.3. PUNTOS DE MUESTREO Y TOMA DE MUESTRAS

#### 3.3.1. Entidad de control ambiental

Todos los muestreos de contaminantes, tanto a la entrada como a la salida del Oxidador Térmico Regenerativo se realizan por una Entidad de Control Ambiental (ECA).

Dichos muestreos forman parte de una serie de controles realizados por la empresa, virtud del cumplimiento de su Autorización Ambiental Integrada (AAI), como son los siguientes:

- Autocontroles.
- Mediciones Reglamentarias.

Otros muestreos se realizan de forma voluntaria, sin ser requeridos por su Autorización Ambiental Integrada (AAI), como son los siguientes:

- Controles no reglamentarios.
- Controles voluntarios.

La Consejería de Agua, Agricultura, Ganadería, Pesca y Medio Ambiente, así como las Entidades Locales pueden ser auxiliadas en el ejercicio de sus funciones de seguimiento y control en materia de calidad ambiental por Entidades Colaboradoras (ECA).

Las Entidades Colaboradoras son entidades públicas o privadas que han obtenido la inscripción en el **Registro de Entidades Colaboradoras** en materia de calidad ambiental adscrito a dicha Consejería. La Ley 4/2009, de 14 de mayo, Protección Ambiental Integrada regula el papel de las Entidades Colaboradoras.



Las actuaciones de las Entidades Colaboradoras podrán ser verificadas, en todo momento, por dicha Consejería y no podrán sustituir las potestades de inspección total o parcial de la Administración.

Otras analíticas como las cenizas de la cámara de oxidación, será realizadas por entidades externas de reconocido prestigio distintas de una ECA.

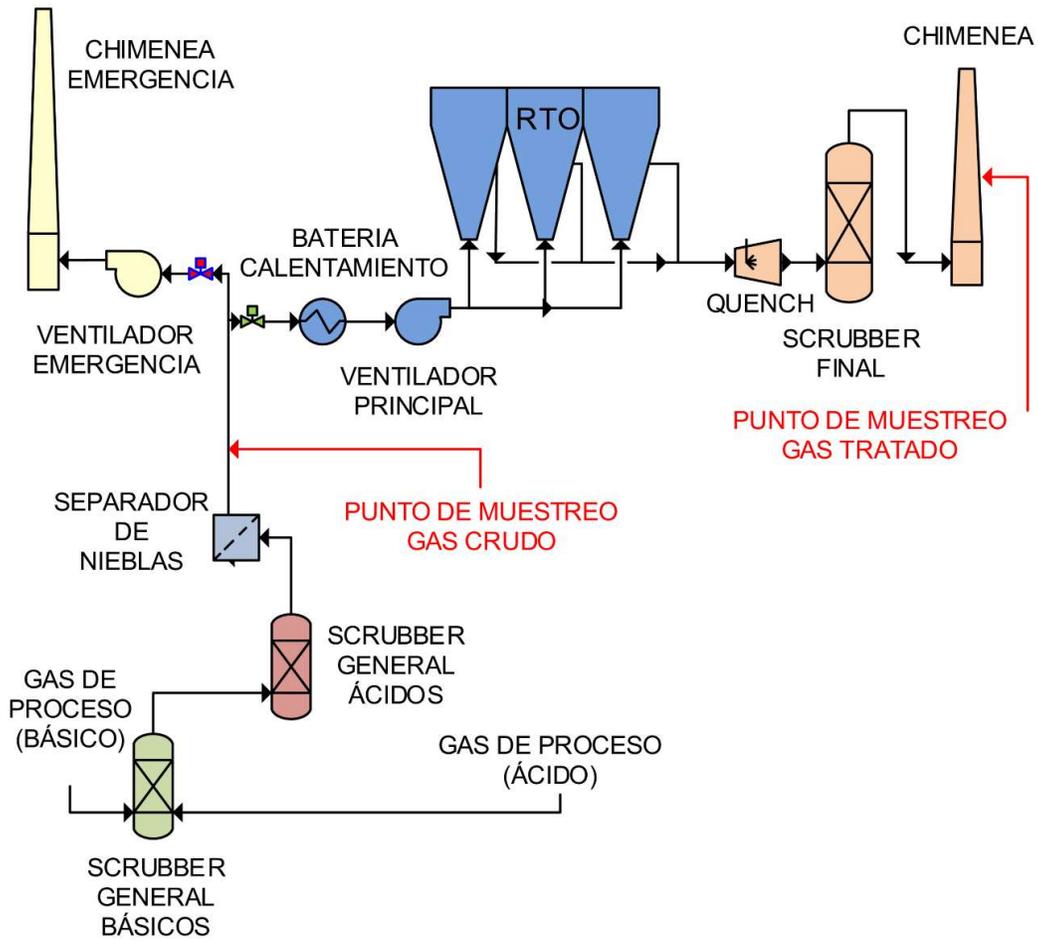
### **3.3.2. Puntos de muestreo**

Las unidades de oxidación térmica regenerativa disponen de dos puntos de muestreo de contaminantes, uno de ellos está ubicado a la entrada de la unidad y el otro ubicado a la salida de esta.

El punto de muestreo seleccionado para la toma de muestras de contaminantes a la entrada está fijado en el conducto de entrada a la unidad de oxidación una vez realizado el lavado de contaminantes inorgánicos en la operación de pretratamiento. Dicho punto se denomina muestreo de gas crudo.

El punto de muestreo seleccionado para la toma de muestra de contaminantes a la salida está fijado en la chimenea de emisión de gases de la unidad de oxidación una vez realizado el lavado de contaminantes inorgánicos en la operación de postratamiento. Dicho punto se denomina muestreo de gas tratado.

Los puntos de muestreo para la entrada y salida de contaminantes a la unidad de oxidación se muestran en la **Figura 3.11**.



**Figura 3.11** Puntos de muestreo de contaminantes a la entrada y salida del RTO (gas crudo y gas tratado)



### 3.3.3. Metodología de toma de muestras

*Contenido parcialmente inhibido autorizado por Comisión General de Doctorado de fecha 22/04/2020.*

La metodología empleada para la toma de muestras de cada contaminante y/o parámetro evaluado, de acuerdo con las normas UNE, EPA y NIOSH, se muestra en la **Tabla 3.1**.

**Tabla 3.1** Metodología de toma de muestras

Contaminante / parámetro evaluado	Normativa de referencia
Requisitos de las secciones y sitios de medición	UNE EN 15259:08
Velocidad y caudal de los gases	UNE 77225:00
CO	UNE EN 15058:07
CO <sub>2</sub>	UNE EN 77229:04
NO <sub>x</sub>	UNE EN 14792:06
O <sub>2</sub>	UNE EN 14789:06
SO <sub>2</sub>	UNE EN 14791:06
Humedad	UNE EN 14790:17
Temperatura	EPA 60 Apendix A:91
Presión	EPA 60 Apendix A:91
HCl	UNE EN 1911:11
Cl <sub>2</sub> / Br <sub>2</sub>	EPA 26 <sup>a</sup> :94
HBr	NIOSH 7903:94
COT	UNE EN 12619:13
Dioxinas y Furanos	UNE EN 1948:07
COVs individuales	UNE EN 13649:02



### Requisitos de las secciones y sitios de medición

Las chimeneas de sección transversal circular, en relación a los requisitos de la norma UNE-EN 15259, derivados de lo establecido en el artículo 7 del Real Decreto 100/2001, de 28 de enero, disponen del número de bocas de muestreo óptimas para la obtención de medidas representativas. En la **Tabla 3.2** se muestran los valores de la unidad de oxidación respecto a los parámetros indicados en la norma.

**Tabla 3.2** Acondicionamiento de focos de emisión.

Denominación del foco	Nº de bocas de muestreo	Diámetro (m)	L <sub>1</sub> (m)	L <sub>2</sub> (m)	L <sub>1</sub> > 5D	L <sub>2</sub> > 5D
Salida RTO	2	0,9	7,93	4,5	√	√

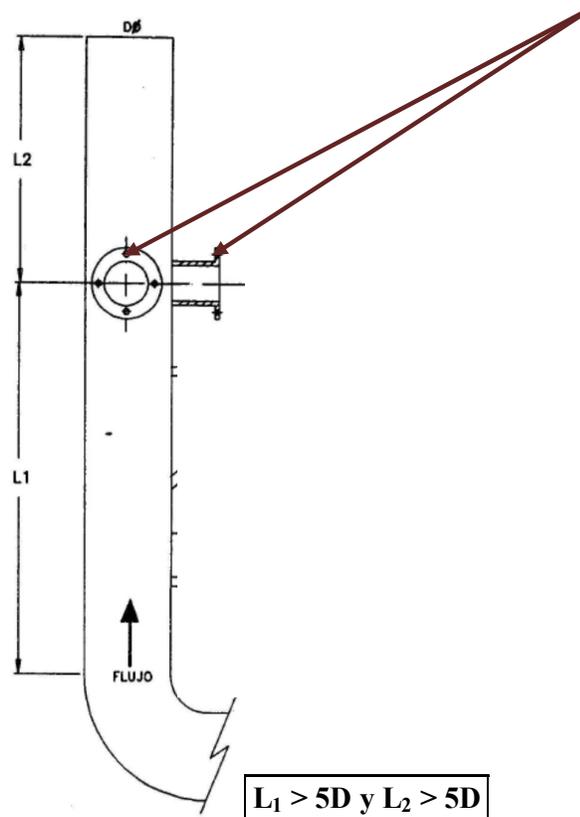
El foco de emisión, en lo que respecta a los métodos de medición, cumple con las siguientes condiciones de adecuación de la chimenea, con el fin de realizar la toma de muestras de forma representativa y segura, de acuerdo con los requisitos mínimos relativos a la ubicación y geometría de los puntos de tomas de muestras, definidos en la norma UNE-EN 15259.

### A. Bocas de muestreo en una sección transversal circular

#### - Ubicación de bocas de muestreo

La ubicación de las bocas de muestreo debe ser tal que, la distancia a cualquier perturbación anterior y posterior será de cinco diámetros ( $5D$ ) de la perturbación, tanto si se haya antes del punto de medida según el sentido de flujo de gases como si se encuentra después del punto de medida, con el objetivo de obtener las condiciones de flujo y concentraciones homogéneas necesarias para la obtención de muestras representativas de emisión. La ubicación de las bocas de muestreo se puede ver representada en la **Figura 3.4** Ubicación de puntos de muestreo.

#### PUNTOS DE MUESTREO



**Figura 3.12** Ubicación de puntos de muestreo.



- **Número mínimo de bocas de muestreo**

El número mínimo de bocas de muestreo que han de disponer las chimeneas en función de su diámetro proyectado, será conforme a la norma UNE-EN 15259.

Como caso general para chimeneas circulares, deberá disponerse de dos bocas de muestreo, situadas en diámetros perpendiculares. En el caso de chimeneas con diámetro superior a 2 m, es necesario disponer de cuatro bocas de muestreo, dispuestas en dos diámetros perpendiculares, con el objetivo de acceder a toda la sección mediante sondas de muestreo más cortas, haciendo más segura la realización de los trabajos de toma de muestras. Para chimeneas de diámetro inferior a 0,35 m, será suficiente si se dispone de una única boca de muestreo. No obstante, y por razones de representatividad se evitarán chimeneas circulares nuevas de diámetro útil inferior a 0,35 m.

En nuestro caso, como la chimenea tiene un diámetro de 0,9 m, el número de bocas de muestreo es de dos unidades.

**B. Conexiones para la sujeción del tren de muestreo**

Las conexiones para medición y toma de muestras estarán de la plataforma u otra construcción fija similar a una distancia suficiente y que permita realizar los ejercicios de medición mediante sus correspondientes metodologías de forma segura y permitiendo una máxima representatividad; serán de fácil acceso y sobre ella se podrá operar fácilmente en los puntos de toma de muestras previstos, disponiéndose de barandillas de seguridad.



### C. Plataformas de trabajo

Las plataformas de trabajo, fijas o temporales, deben de disponer de una capacidad de carga suficiente para cumplir el objetivo de la medición. Estas deben de encontrarse verificadas antes de su uso, conforme a las condiciones que las reglamentaciones de seguridad en el trabajo establezcan.

### D. Deflectores

No se permite la instalación de dispositivos a la salida de la chimenea (deflectores, sombreretes, etc.) o cualquier otro elemento que pueda modificar, alterar o afectar negativamente la dispersión de los gases a la salida de la chimenea.

### Velocidad y caudal de los gases

Se deberá comprobar en todo el ejercicio de la medición en los diferentes puntos del muestreo que la corriente de gas en el plano de la medición cumple con los siguientes requisitos:

1. Ángulo entre la dirección de flujo de gas y el eje del conducto sea inferior a  $15^\circ$ .
2. Ningún flujo local negativo.
3. La velocidad de todos los puntos no será inferior a la mínima según el método utilizado (por tubos de Pitot, la presión diferencial mínima no podrá ser inferior a 5 Pa).
4. La relación entre velocidades máximas y mínimas en la sección de medida no será inferior a 3:1.



En el desarrollo de la presente tesis doctoral se han realizado análisis experimentales de contaminantes en diferentes unidades de oxidación operadas a diferentes temperaturas medias de cámara (TMC) y tiempos de residencia ( $t_r$ ).

Exceptuando los controles no reglamentarios, el resto se realizan con motivo de la comprobación del cumplimiento de los valores límite establecidos en la Autorización Ambiental Integrada (AAI) de la unidad objeto de estudio mediante la realización de control de emisión de contaminantes atmosféricos en el foco RTO.



### 3.4. MÉTODOS DE ANÁLISIS

#### 3.4.1. Metodología de análisis

La metodología empleada para el análisis de cada contaminante y/o parámetro evaluado se muestra en la **Tabla 3.6**.

**Tabla 3.6** Metodología de análisis

Contaminante / parámetro evaluado	Método de análisis
Velocidad y caudal de los gases	Pitot, P. Diferencial
CO	Espectrometría infrarroja no dispersiva IRND
NO <sub>x</sub>	Quimiolumiscencia
O <sub>2</sub>	Paramagnetismo
SO <sub>2</sub>	Cromatografía iónica
HCl	UV-VIS
Cl <sub>2</sub> / Br <sub>2</sub>	Potenciometría
HBr	Cromatografía iónica
COT	FID
Dioxinas y Furanos	HRGC - HRMS
COVs individuales	Cromatografía de gases
CO <sub>2</sub>	Espectrometría infrarroja no dispersiva IRND
Análisis semicuantitativo en cenizas	Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente



La norma europea EN 1948-1 a 3:2007 describe el muestreo, la extracción, purificación y los procedimientos de identificación y cuantificación de los PCDD/PCDF muestreados. Esta norma europea se basa en la utilización de la cromatografía de gases/espectrometría de masas combinada con la técnica de dilución isotópica para facilitar la separación, detección y cuantificación de PCDD/PCDF en los extractos de muestras de emisión. El método de muestro utilizado ha sido el del filtro/condensador, variante con absorbente sólido XAD-2 antes del frasco de condensados.

Para el tratamiento de datos estadísticos se ha utilizado el programa informático SPSS Statistics de IBM y para la representación gráfica de las figuras el Excel de Microsoft.



## CAPÍTULO 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

*Contenido íntegro inhibido autorizado por Comisión General de Doctorado de fecha 22/04/2020.*



**CAPÍTULO 5**  
**CONCLUSIONES**



## 5. CONCLUSIONES

*Contenido parcialmente inhibido autorizado por Comisión General de Doctorado de fecha 22/04/2020.*

Una vez analizados y discutidos los resultados podemos formular las siguientes conclusiones:

1. La oxidación térmica regenerativa, en las condiciones de estudio, permite conseguir unos resultados medioambientalmente aceptables, cumpliendo los valores límite de emisión dentro de un margen de seguridad amplio.
2. La eficiencia de destrucción de COVs, para las condiciones de ensayo, aumenta con la TMC, permitiendo llegar al 100 % de esta incluso con compuestos muy estables, ligando siempre la TMC a valores elevados de tiempo de residencia ( $t_r > 1,77$  s), turbulencia ( $Re > 11000$ ) y concentración de oxígeno en los gases de combustión ( $[O_2] > 18\%$ ).
3. La oxidación térmica regenerativa para el tratamiento de corrientes gaseosas de COVs implica una emisión de  $COT > 0$  mgC/Nm<sup>3</sup> debido al diseño intrínseco del equipo, sea cual fueren las condiciones de operación. La oxidación térmica, no es una operación continua, sino que genera pulsos en los cambios de torre, provocando picos puntuales de emisión de COT debidos a la fluctuación del caudal de tratamiento y a la a apertura y cierre de las válvulas que independizan una torre de otra. La estanqueidad de las válvulas representa otro problema intrínseco del sistema ya que se estima un factor de fuga de un 0,5 % y parte de la corriente sale sin tratar a su través en ínfimas cantidades dando valores de COT superiores a 0 mgC/Nm<sup>3</sup>.



4. La concentración de COT y de compuestos volátiles individuales a la salida de la cámara de oxidación están relacionados con la concentración de estos a la entrada, la TMC así como con el tiempo de residencia.

5. La oxidación térmica regenerativa para el tratamiento de COVs clorados genera dioxinas y furanos sea cual fueren las condiciones de operación, aunque se aseguren todas las condiciones de diseño que evitan la formación de estas (TMC, tiempo de residencia, turbulencia, concentración de oxígeno y enfriamiento rápido a la salida de la cámara). Una mayor temperatura media de cámara o un mayor tiempo de residencia no impiden la generación de estos. La concentración de PCCD/F dependerá de la concentración de entrada de disolventes clorados pese a que, en cualquier caso, el cloro orgánico representa entre el 0,1 y el 0,0013 % (v/v) de dicha corriente.

6. El aumento de la TMC y del tiempo de residencia sobre los 950 °C, 2 segundos implica un valor global de dioxinas y furanos superior al conseguido por estas condiciones de trabajo. Cabe destacar que cuando se pasa de 960 °C la generación de dioxinas es mucho mayor, siendo los furanos el caso mayoritario en los otros dos casos. En cualquier caso, a 1100 °C se obtienen valores globales de PCDD/Fs mayores que a 950°C.

8. Con respecto a la emisión de PCDD/Fs hay que tener en cuenta el “efecto memoria” de materiales como el polipropileno presente en el *scrubber* de lavado de la corriente de salida. Las dioxinas y furanos, a temperaturas entre 60-70 °C pueden adsorberse en el polipropileno y posteriormente desorberse si la concentración de la fase gas es baja o la temperatura aumenta. Por tanto, la emisión de dioxinas en un determinado momento puede darse no solamente por la generación de estas sino por la desorción de las mismas cuando la concentración de PCDD/F en la corriente gaseosa es baja.



9. El aumento de las temperaturas de operación en la cámara de oxidación implican un aumento significativo de las emisiones de CO<sub>2</sub> debido al aumento del consumo de gas natural, así como de las pérdidas energéticas a través del aislamiento. También se produce un aumento de las emisiones de CO debido al aumento del % de disociación del CO<sub>2</sub> al aumentar la temperatura de llama.

10. Mayores TMC, en las condiciones de ensayo, implica un aumento de hasta el 147,2 % de emisiones de CO<sub>2</sub>, incumpliendo por tanto el objetivo marcado por la Directiva 2003/87/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 13 de octubre de 2003, que fomenta reducciones de las emisiones de estos gases de una forma eficaz en relación con el coste y económicamente eficiente, fijando un objetivo de reducción del 21 % de CO<sub>2</sub> en 2020 respecto a los valores del año 2005.

11. A nivel general no está justificado establecer unas condiciones de trabajo superiores a 950 °C y tiempo de residencia de 2 segundos ya que por encima de este valor no se consigue eliminar ni disminuir la concentración de PCDD/F dando además un aumento del volumen másico de emisiones de CO<sub>2</sub> y una mayor concentración de CO. Esto unido a que la eficiencia de destrucción, tanto de los de los COVs individuales como de los totales, esté por encima del 73 y 70 % en el peor de los casos, hace notorio que un aumento de TMC y tiempo de residencia no genera mejora en las emisiones mediante tratamiento de la oxidación térmica regenerativa en las condiciones de ensayo y, por tanto, en el caso de menor TMC (caso 1) se consiguen los resultados impuestos por la AAI con unos márgenes de seguridad amplios.





## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Comisión Europea (2005). *Prevención y control integrados de la contaminación. Documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles para el sector de producción de química fina orgánica.* (Consultado en febrero de 2019). Recuperado de <http://www.en.prtr-es.es/Data/images//Resumen%20Ejecutivo%20BREF%20Qu%C3%ADmica%20Org%C3%A1nica%20Fina-C77E5A3EB4E4312C.pdf>
- [2] Sánchez, J., Alcántara, A. (2007). *Compuestos orgánicos volátiles en el medio ambiente.* Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia, 375-401.
- [3] Eberhardt, H., y Mayer, W. (1968). *Experiences with refuse incinerators in Europe.* Air pollution aspects of emissions sources: municipal incineration - a bibliography with abstracts. Environmental Protection Agency, North Carolina, Estados Unidos. (Consultado en diciembre de 2019). Recuperado de: [https://books.google.es/books?id=lw26itDV0F8C&pg=PA44&lpg=PA44&dq=Eberhardt,+H.,+Mayer,+W.\(1968\).+Experiences+with+Refuse+Incinerators+in+Europe&source=bl&ots=w4ze-74EBp&sig=ACfU3U2\\_nR1zPot-3VmwXnRVFjV4d88kJA&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwihqv303uXnAhWSnxQKHQK4D28Q6AEwAXoECAkQBA#v=onepage&q=Eberhardt%20H.%20%20%20y%20%20Mayer%20W.%20\(1968\).%20%20Experiences%20%20with%20%20Refuse%20%20Incinerators%20%20in%20%20%20%20%20%20%20Europe&f=false](https://books.google.es/books?id=lw26itDV0F8C&pg=PA44&lpg=PA44&dq=Eberhardt,+H.,+Mayer,+W.(1968).+Experiences+with+Refuse+Incinerators+in+Europe&source=bl&ots=w4ze-74EBp&sig=ACfU3U2_nR1zPot-3VmwXnRVFjV4d88kJA&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwihqv303uXnAhWSnxQKHQK4D28Q6AEwAXoECAkQBA#v=onepage&q=Eberhardt%20H.%20%20%20y%20%20Mayer%20W.%20(1968).%20%20Experiences%20%20with%20%20Refuse%20%20Incinerators%20%20in%20%20%20%20%20%20%20Europe&f=false)



- [4] Comisión Europea (2006). *Prevención y control integrados de la contaminación. Documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles para el sector del tratamiento de residuos.* (Consultado en febrero de 2019).  
Recuperado de <http://www.prtr-es.es/Data/images//Borrador-TRATAMIENTO-DE-RESIDUOS-ES.pdf>
- [5] Ortega, J., Ferrís, J., López, J., García, J., Cánovas, A., Berbel O., Ortí A., Ferrís, V., Beseler, B., Andreu, E. (2001). El pediatra y la incineración de residuos sólidos. Conceptos básicos y efectos adversos en la salud humana. *Revista Española de Pediatría*, 57(6):473-490. (Consultado en febrero de 2019).  
Recuperado de <http://www.pehsu.org/az/pdf/incineracion.pdf>
- [6] Norbutas, S., Rost, M. (1995). Thermal oxidation of select compound in air. *International Incineration Conference*. Bellevue, Washington, Estados Unidos.
- [7] Hart, J. (2003). Emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from catalytic and thermal oxidizers burning dilute chlorinated vapors. *Chemosphere*, 54, 1539–1547. DOI:10.1016/j.chemosphere.2003.10.017
- [8] Jansson, S. (2008). *Thermal formation and chlorination of dioxins and dioxin-like compounds.* (Consultado en febrero de 2019). Recuperado de <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:142298/FULLTEXT01.pdf>
- [9] Gullet, B., Sarofim A., Smith, K., Procaccini C. (2000). The role of chlorine in dioxin formation. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 78, Part B, 47-52. <https://doi.org/10.1205/095758200530448>
- [10] Niessen, W., Marcel D. (1995). *Combustion and incineration processes*. Nueva York, Estados Unidos: Marcel Dekker, INC.



- [11] Freeman, H., Olexsey, R. (1986). Treatment technologies for hazardous wastes: part I. *Hazardous waste engineering research laboratory U.S, Environmental Protection Agency*, 36:1, 67-75.  
<https://doi.org/10.1080/00022470.1986.10466049>
- [12] Barnes, D., Bellin, J., Cleverly, D (1985). Interim procedure for estimating risks associated with exposures to mixtures of chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans (CDDs and CDFs). *Chemosphere*, 15, Issues 9–12, 1895-1903.  
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(86\)90479-0](https://doi.org/10.1016/0045-6535(86)90479-0)
- [13] Bannasch, P., Bertazzi, P., Bimbaum, L., Cordier, S., Kogevinas, M., Khudoley, ..., Watanabe. S. (1997). *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Polychlorinated dibenzo-dioxins and polychlorinated dibenzofurans*. Lyon, Francia: International Agency for Research on Cancer.  
(Consultado en enero de 2020). Recuperado de <https://publications.iarc.fr/87>
- [14] Environment Australia (1999). *Incineration and dioxins: review of formation processes*, consultancy report prepared by Environmental and safety services for Environment Australia, Commonwealth department and heritage. Canberra, Australia. (Consultado en febrero de 2019). Recuperado de <https://www.environment.gov.au/system/files/resources/fec3b9ff-4a26-4b17-9bcb-1ba3c066ca8b/files/incineration-review.pdf>
- [15] Stanmore, B., (2004). The formation of dioxins in combustion systems. *Combustion and Flame* 136, 398–427. DOI:10.1016/j.combustflame.2003.11.004
- [16] Altarawneh, M., Dlugogorski, B., Kennedy, E., Mackie, J. (2009). Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs). *Progress in Energy and Combustion Science*, 35, 245–274. DOI:10.1016/j.peccs.2008.12.001



- [17] Mukherjee, A., Debnath, B., Kumar, S. (2015). A review on technologies of removal of dioxins and furans from incinerator flue gas. *Procedia Environmental Sciences*, 35, 528 – 540. DOI: 10.1016/j.proenv.2016.07.037
- [18] Zhang, M., Yang, J., Buckens, A., Olie, K., Li, X. (2016). *PCDD/F catalysis by metal chlorides and oxides. Chemosphere*, 159, 536-544. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.049>
- [19] Niessen, W. (2012). *Air Pollution Aspects of Thermal Waste Processing Systems*. (Consultado en enero de 2020). Recuperado de [http://scholar.google.com/scholar\\_url?url=https%3A%2F%2Fwww.liebertpub.com%2Fdoi%2Fabs%2F10.1089%2Fhzw.1984.1.137&hl=es&sa=T&ct=res&cd=0&d=11202793102417989689&ei=9H9RXrCfKJmBy9YPiKu3oAM&scisig=AAGBfm3aKFC2VSteOro2\\_XLqydUq0SS3qQ&nossl=1&ws=1920x940&at=Determination%20of%20the%20thermal%20stability%20of%20selected%20hazardous%20organic%20compounds&bn=1](http://scholar.google.com/scholar_url?url=https%3A%2F%2Fwww.liebertpub.com%2Fdoi%2Fabs%2F10.1089%2Fhzw.1984.1.137&hl=es&sa=T&ct=res&cd=0&d=11202793102417989689&ei=9H9RXrCfKJmBy9YPiKu3oAM&scisig=AAGBfm3aKFC2VSteOro2_XLqydUq0SS3qQ&nossl=1&ws=1920x940&at=Determination%20of%20the%20thermal%20stability%20of%20selected%20hazardous%20organic%20compounds&bn=1)
- [20] Stieglitz, L., Vogg, H. (1988). *Formation and decomposition of polychlorodibenzodioxins and furans in municipal waste report*. (Consultado en enero de 2020). Recuperado de <https://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=2ahUKEwjO2eX59eXnAhWtx4UKHVgXASwQFjAAegQIAhAI&url=https%3A%2F%2Fpublikationen.bibliothek.kit.edu%2F270025723%2F3813262&usg=AOvVaw3I7Uv7aX0z2F5UbcYSAD0u>
- [21] Altwicker, E., Konduri, R., Milligan, M., Lin, C. (1992). Formation of precursors to chlorinated dioxin / furans under heterogeneous conditions. *Combustion Science and Technology*, 88:5-6, 349-368, DOI: 10.1080/00102209308947244



- [22] Buekens, A. (2000). Thermal and catalytic combustion. Nath, E., Cholakov, G. (Eds.), *Pollution Control Technologies* (pp. 2-25), Oxford UK: Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). (Consultado en enero de 2020). Resumen recuperado de <http://www.eolss.net>
- [23] Altwicker, E., Schonberg, J., Ravi, K., Konduri, V., Milligan, M. (1990). Polychlorinated dioxin / furan formation incinerators. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 7:1, 73-87. <https://doi.org/10.1089/hwm.1990.7.73>
- [24] Schlatter, C. (1994). Environmental pollution and human health. *The Science of the Total Environment*, 143, 93-101. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90535-5](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90535-5)
- [25] Blackley, W. (2012). *Human health effects of biomass incinerators dioxins damage children and adults*. (Consultado en enero de 2020). Recuperado de [http://scholar.google.es/scholar\\_url?url=http%3A%2F%2Fciteseerx.ist.psu.edu%2Fviewdoc%2Fdownload%3Fdoi%3D10.1.1.395.1431%26rep%3Drep1%26type%3Dpdf&hl=es&sa=T&oi=ggp&ct=res&cd=0&d=7575739172896328139&ei=qTxSXS3jNoTRsQLCqIvoDg&scisig=AAGBfm1IaiWnxfkRvtzyEzXywLEmGfUuJA&nossl=1&ws=1920x940&at=Human%20Health%20Effects%20of%20Biomass%20Incinerators%20Dioxins%20Damage%20Children%20and%20Adults&bn=1](http://scholar.google.es/scholar_url?url=http%3A%2F%2Fciteseerx.ist.psu.edu%2Fviewdoc%2Fdownload%3Fdoi%3D10.1.1.395.1431%26rep%3Drep1%26type%3Dpdf&hl=es&sa=T&oi=ggp&ct=res&cd=0&d=7575739172896328139&ei=qTxSXS3jNoTRsQLCqIvoDg&scisig=AAGBfm1IaiWnxfkRvtzyEzXywLEmGfUuJA&nossl=1&ws=1920x940&at=Human%20Health%20Effects%20of%20Biomass%20Incinerators%20Dioxins%20Damage%20Children%20and%20Adults&bn=1)



- [26] Ferrís, J., García, J., López, J., García F., Ortega, J., Berbel, J., Guillén, E., Ferrís V., Cánovas, A. (2001). Enfermedades Asociadas a la Polución Atmosférica por Combustibles Fósiles. Aspectos Pediátricos. *Revista Española de Pediatría*, 57(3), 213-225. (Consultado en enero de 2020). Recuperado de [http://scholar.google.es/scholar\\_url?url=http%3A%2F%2Fwww.pehsu.org%2Faz%2Fpdf%2Ffosiles.pdf&hl=es&sa=T&oi=gpg&ct=res&cd=0&d=1538884584077065883&ei=2URSXpicDo2qmwH3rpaAAg&scisig=AAGBfm22EhpV6yVEpoX7GMd8DLm9O1KlIA&noss=1&ws=1920x940&at=Enfermedades%20asociadas%20a%20la%20poluci%C3%B3n%20atmosf%C3%A9rica%20por%20combustibles%20f%C3%B3siles.%20Aspectos%20pedi%C3%A1tricos&bn=1](http://scholar.google.es/scholar_url?url=http%3A%2F%2Fwww.pehsu.org%2Faz%2Fpdf%2Ffosiles.pdf&hl=es&sa=T&oi=gpg&ct=res&cd=0&d=1538884584077065883&ei=2URSXpicDo2qmwH3rpaAAg&scisig=AAGBfm22EhpV6yVEpoX7GMd8DLm9O1KlIA&noss=1&ws=1920x940&at=Enfermedades%20asociadas%20a%20la%20poluci%C3%B3n%20atmosf%C3%A9rica%20por%20combustibles%20f%C3%B3siles.%20Aspectos%20pedi%C3%A1tricos&bn=1)
- [27] Atkinson, R. Areya, J. (2003). Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*, 37: 2, 197–219. doi:10.1016/S1352-2310(03)00391-1
- [28] Instituto de Fomento Región de Murcia (2010). *Resumen ejecutivo diagnóstico estratégico, radiografía y tipificación del sector químico de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia*. Murcia, España.
- [29] Lewandowski, D. (1999). *Design of thermal oxidation systems for volatile organic compounds*. Florida, Estados Unidos: Lewis Publishers.
- [30] Richards, J. (2000). *Control of gaseous emissions*. (Consultado en enero de 2020). Recuperado de <http://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwio15Xfk-fnAhWRxYUKHeGyAfYQFjABegQIAhAG&url=http%3A%2F%2Fwww.4cleanair.org%2FAPTI%2F415combined.pdf&usg=AOvVaw2xcSIOS-Q6961lxcdMaITn>



- [31] Dellinger, B., Torres, J., Rubey, W., Hall, D., Graham, J. (1984). Determination of the thermal stability of selected hazardous organic compounds. *Hazardous Waste*, 1:2, 137-157. <https://doi.org/10.1089/hzw.1984.1.137>
- [32] Dellinger, B., Graham, M., Tirey, D. (1986). Predicting emissions from the thermal processing of hazardous wastes, hazardous waste and hazardous materials. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 3:3, 293-307. <https://doi.org/10.1089/hwm.1986.3.293>
- [33] Fenning, R., Tizard, H. (1927). The dissociation of carbon dioxide at high temperatures. *Royal Society of London, series A*, 115: 771, 318-333. (Consultado en enero de 2020). Recuperado de <http://www.jstor.org/stable/94839>
- [34] Ihara, S. (1979). Direct Thermal Descomposition of Water. Ohta, T. (Eds.) *Solar-Hydrogen Energy Systems* (pp. 59-79). Oxford UK: Pergamon Press Ltd.
- [35] Westenbergk, A. (1975). Kinetics pollutant formation and destruction in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1, 33-45.
- [36] Westenbergk, A. (1971). Kinetics of NO and CO in lean, premixed hydrocarbon-air flames. *Combustion Science and Technology*, 4:1, 59-64, DOI: 10.1080/00102207108952472.
- [37] Chou, M., Hei, C., Huan, Y. (2007). Regenerative thermal oxidation of airborne N,N-Dimethylformamide and its associated nitrogen oxides formation characteristics. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57, 991-999, DOI: 10.3155/1047-3289.57.8.991
- [38] Stenburg, R., Hangerbrauck, R., Von L., Rose, A. (1961). Effects of high volatile fuel on incinerator effluents. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 11:8, 376-383, DOI: 10.1080/00022470.1961.10468012



- [39] Goldshmid, Y. (2005). Destroying organic wastes: thermal oxidizer basics. *Chemical Engineering Progress*, 101, 5, 40-47.
- [40] Hao, X., Li, R., Wang, J., Yang, X. (2018). Numerical simulation of a regenerative thermal oxidizer for volatile organic compounds treatment. *Environmental Engineering Research.*, 23(4), 397-405.  
<https://doi.org/10.4491/eer.2018.057>
- [41] Cudahy, J, Troxler, W. (1982). Autoignition temperature as an indicator of thermal oxidation stability. *Journal of Hazardous Materials*, 8, 59-68.  
[https://doi.org/10.1016/0304-3894\(83\)80037-5](https://doi.org/10.1016/0304-3894(83)80037-5)
- [42] Taylor, P., Dellinger, B. y Lee, C. (1990). Development of a thermal stability based ranking of hazardous organic compound incinerability. *Environmental Science and Technology*, 24, 316-328. <https://doi.org/10.1021/es00073a005>
- [43] Cheng, W., Chou, M., Lee, W., Huang, B. (2002). Applications of low - temperature regenerative thermal oxidizers to treat volatile organic compounds. *Journal of Environmental Engineering*, 128, 313-319.  
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2002\)128:4\(313\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:4(313))
- [44] Lee, K. , Jahnes, H., Macauley, D., (1979) Thermal oxidation kinetics of selected organic compounds. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 29:7, 749-751. DOI: 10.1080/00022470.1979.10470861
- [45] Nakayama, K., Fujita, S. Iijima, S., Nishimura, I., Shimota, H., Katagiri, T. (2018). Combustion and decomposition of VOCs from shell moulds by regenerative thermal oxidiser. *International Journal of Cast Metals Research*, 21, 1-4, 265-268. <https://doi.org/10.1179/136404608X362070>



- [46] Vij, A. (2006). A primer on damper technologies for regenerative thermal oxidizers: understanding the multiple functions that valves serve in common RTO systems. *Metal Finishing*, 104: 9, 17-22. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(06\)80296-5](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(06)80296-5)
- [47] Figura 2.6. Detalle esquemático de válvulas y quemador de RTO. (Consultado en febrero de 2019). Recuperado de [https://www.google.com/search?q=Regenerative+thermal+oxidizer&rlz=1C1CHBD\\_esES765ES768&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=2ahUKEwi50MHVsZ\\_nAhVGEVAKHfz\\_CbgQ\\_AUoAXoECBEQAw&biw=1920&bih=920#imgcr=TPMVE4n0a2G6dM:://biofuelsacademy.org/index.html%3Fp=308.html](https://www.google.com/search?q=Regenerative+thermal+oxidizer&rlz=1C1CHBD_esES765ES768&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=2ahUKEwi50MHVsZ_nAhVGEVAKHfz_CbgQ_AUoAXoECBEQAw&biw=1920&bih=920#imgcr=TPMVE4n0a2G6dM:://biofuelsacademy.org/index.html%3Fp=308.html)
- [48] Fayed, M., Handbook of powder science & technology. Cooper, D. (1997). *Wet scrubber particulate collection* (pp. 803-844). Boston, Estados Unidos: Chapman & Hall.
- [49] Addink R., Olie K. (1995). Mechanism of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in heterogeneous systems. *Environmental Science and Technology*, 29, 1425-1435. DOI: 10.1021/es00006a002
- [50] Olpidürr, S.p.A. (2009). Reduction of halogenides. Environmental and energy systems, 107-120. Documento interno compañía Olpidürr.
- [51] Khachatryan, L., Asatryan, R., Dellinger, B. (2003). Development of expanded and core kinetic models for the gas phase formation of dioxins from chlorinated phenols. *Chemosphere*, 52, 695–708. DOI:10.1016/S0045-6535(03)00230-3



- [52] Briois, C., Visex, N., Baillet, C., Sawerysyn, J. (2006). Experimental study on the thermal oxidation of 2-chlorophenol in air over the temperature range 450–900 °C. *Chemosphere*, 62, 1806–1816.  
DOI :10.1016/j.chemosphere.2005.07.033
- [53] Nganai, S., Lomnicki, S., Dellinger, B. (2012). Formation of PCDD/Fs from oxidation of 2-monochlorophenol over an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/silica surface. *Chemosphere*, 88, 371–376. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.060>
- [54] Evans, C., Dellinger, B. (2006). Surface-mediated formation of PBDD/Fs from the high-temperature oxidation of 2-bromophenol on a CuO/silica surface. *Chemosphere*, 63, 1291–1299. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.09.054
- [55] Sidhu, S., Maqsd, L., Dellinger, B. (1994). The homogeneous, gas phase formation of chlorinated and brominated dibenzo-p-dioxin from 2,4,6 trichloro and 2,4,6 tribromophenols. *Combustion and Flame*, 100, 11-20.  
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)00057-Y](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)00057-Y)
- [56] Amorós, F., Mora, T., Polo, V., Conesa, J.A. (2002) Formación de dioxinas en procesos de combustión. *Ingeniería Química*, 391, 172-181.
- [57] Potter, P., Dellinger, B., Lomnicki, S. (2016). Contribution of aluminas and aluminosilicates to the formation of PCDD/Fs on fly ashes. *Chemosphere*, 144, 2421–2426. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.009>
- [58] Ryu, J. (2008). Formation of chlorinated phenols, dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, benzenes, benzoquinones and perchloroethylenes from phenols in oxidative and copper (II) chloride-catalyzed thermal process. *Chemosphere*, 71, 1100–1109. DOI: 0.1016/j.chemosphere.2007.10.036



- [59] *Anexos del plan director de residuos de Guipúzcoa (2005-2020)*, (2005). Guipúzcoa, España. (Consultado en febrero de 2019). Recuperado de <http://www.errasketarikez.org/pdf/0.PLAN.pdf>
- [60] Wikström, E., Löfvenius, G., Rappe, C. y Marklund, S. (1996). Influence of level and form of chlorine on the formation of chlorinated dioxins, dibenzofurans, and benzenes during combustion of an artificial fuel in a laboratory reactor. *Environmental Science and Technology*, 30, 1637-1644.
- [61] Lasagni, M., Collina, E., Grandesso, E., Piccinelli, E., Pitea, D. (2008). Kinetics of carbon degradation and PCDD/PCDF formation on MSWI fly ash. *Chemosphere*, 74, 377–383. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.09.077
- [62] Cobo, M., Hoyos, E., Aristizábal, B. (2004). Dioxinas y furanos en procesos de incineración. *Revista Facultad de Ingeniería*, 32, 26-38. (Consultado en febrero de 2019). Recuperado de <https://www.redalyc.org/pdf/430/43003203.pdf>
- [63] Pérez, J., Espinel, J., Ocampo, A., Londoño, C. (2002). Dioxinas en procesos de incineración de desechos. *Dyna* 134, 65-75. (Consultado en febrero de 2019). Recuperado de [https://www.researchgate.net/profile/Carlos\\_Londono\\_G/publication/237217692\\_DIOXINAS\\_EN\\_PROCESOS\\_DE\\_INCINERACION\\_DE\\_DESECHOS/links/54dba7170cf2a7769d921ebf.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Carlos_Londono_G/publication/237217692_DIOXINAS_EN_PROCESOS_DE_INCINERACION_DE_DESECHOS/links/54dba7170cf2a7769d921ebf.pdf)
- [64] Zhan, M., Chen T., Fu, J., Lin, X., Lu, S., Li, X., Yan, J., Buekens, A. (2016). High temperature suppression of dioxins. *Chemosphere*, 146, 182-188. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.052>



- [65] Industrial waste area generators group III c/o Will Ernst Co-Chair, technical committee (2014), *Revised notice of construction application supporting information report Pasco sanitary Landfill Pasco, Washington*. Seattle, Washington, Estados Unidos. (Consultado en diciembre de 2019). Recuperado de <https://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=2ahUKEwi8lMnK2-XnAhVj1uAKHVwQCwoQFjAAegQIAhAI&url=https%3A%2F%2Ffortress.wa.gov%2Fecy%2Fgsp%2FDocViewer.ashx%3Fdid%3D44243&usg=AOvVaw2cFhsrknAbL9RS1BJwWWU3>
- [66] Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, Gobierno de España (2009). *Mejores técnicas disponibles de referencia europea. Sistemas de gestión y tratamiento de aguas y gases residuales en el sector químico*. (Consultado en diciembre de 2019). Recuperado de <http://www.en.prtr-es.es/Data/images//SISTEMAS-GESTION-TRATAMIENTO-SECTOR-QUIMICO-31BD47D46BEE5B08.pdf>
- [67] Kaiser, E. (1969). *Incineration of packaging wastes with minimal air pollution*. First national conference on packaging wastes: proceedings, 22-24. (Consultado en diciembre de 2019). Recuperado de [https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=siTZ6iwDXHQC&oi=fnd&pg=PA181&dq=Kaiser,+E.+\(1969\).+Incineration++of++Packaging++Wastes++with+Minimal+Air+Pollution&ots=QJdpeRvJxD&sig=I4vqKNAuAnRxDj-NtS1m2VEP0l4#v=onepage&q=Kaiser%2C%20E.%20\(1969\).%20Incineration%20of%20%20Packaging%20%20Wastes%20%20with%20Minimal%20Air%20Pollution&f=false](https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=siTZ6iwDXHQC&oi=fnd&pg=PA181&dq=Kaiser,+E.+(1969).+Incineration++of++Packaging++Wastes++with+Minimal+Air+Pollution&ots=QJdpeRvJxD&sig=I4vqKNAuAnRxDj-NtS1m2VEP0l4#v=onepage&q=Kaiser%2C%20E.%20(1969).%20Incineration%20of%20%20Packaging%20%20Wastes%20%20with%20Minimal%20Air%20Pollution&f=false)



- [68] Meissner, H. (1964). *The effect of furnace design and operation on air pollution from incinerators*. Department of air pollution control, Nueva York, Estados Unidos. (Consultado en diciembre de 2019). Recuperado de:  
<http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/nawtec/1964-National-Incinerator-Conference/1964-National-Incinerator-Conference-19.pdf>
- [69] Real Decreto sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades. (Real Decreto 117/2003, 31 de enero). Boletín Oficial del Estado nº 33, 2003, 7 febrero.
- [70] Figura 3.8. Esquema del interior de un *quench*. (Consultado en febrero de 2019). Recuperado de <http://biofuelsacademy.org/index.html%3Fp=308.html>
- [71] Behrooz, G., Altwicker, E. (1995). Formation of polychlorinated dioxins, furans, benzenes, and phenols in the post-combustion region of a heterogeneous combustor: effect of bed material and post-combustion temperature. *Environmental Science Technology*, 29, 1156- 1162. <https://doi.org/10.1021/es00005a004>
- [72] Miller, P., Krause, H., Zupan, J., Boyd, W. (1972). Corrosion effects of various salt mixtures under combustion gas atmospheres. *Corrosion*, 28(6), 222-225. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-28.6.222>
- [73] Krause, H. , Vaughan, D. , Miller, P. (1974). Corrosion and deposits from combustion of solid waste, part 2- chloride effects on boiler tube and scrubber metals. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 96(3), 216-222. <https://doi.org/10.1115/1.3445796>
- [74] Miller, P., Krause, H. (1971). Factors influencing the corrosion of boiler steels in municipal incinerators. *Corrosion*, 27(1), 31-45. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-27.1.31>



- [75] Cutler, A., Halstead, W., Laxton, J., Stevens, C. (1971). The role of chloride in the corrosion caused by flue gases and their deposits. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 93(3), 307-312. <https://doi.org/10.1115/1.3445580>
- [76] Brown, M., DeLong, W., Auld, J. (1947). Corrosion by chlorine and by hydrogen chloride at high temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry*, 39:7, 839-844. <https://doi.org/10.1021/ie50451a008>
- [77] Krause, H., Vaughan, D., Miller, P. (1973). Corrosion and deposits from combustion of solid waste. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 95(1): 45-52. <https://doi.org/10.1115/1.3445693>
- [78] Miller, P., Krause, H., (1970). *Fireside metal wastage in municipal incinerators. ASME Winter Annual Meeting*, Nueva York, Estados Unidos. (Consultado en enero de 2020). Recuperado de <http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/newwtert/Research/sofos/nawtec/Incinerator-and-Solid-Waste-Technology/Incinerator-and-Solid-Waste-Technology-26.pdf>
- [79] Miller, P., Krause, H., (1972). ASME National incineration conference. *Corrosion of carbon and stainless steels in flue gases from municipal incinerators*. Nueva York, Estados Unidos. (Consultado en enero de 2020). Recuperado de <http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/nawtec/1972-National-Incinerator-Conference/1972-National-Incinerator-Conference-29.pdf>
- [80] Bryers, R., Kerekes, Z., (1968). *Recent experience with ash deposits in refuse fired boilers. ASME Winter Annual Meeting*, Nueva York, Estados Unidos. (Consultado en enero de 2020). Recuperado de <http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/nawtec/Incinerator-and-Solid-Waste-Technology/Incinerator-and-Solid-Waste-Technology-27.pdf>
-



- [81] Hilsheimer, H. (1970). *Experience after 20000 operating hours the Mannheim incinerator. National Incinerator Conference, ASME*. Nueva York, Estados Unidos. (Consultado en enero de 2020). Recuperado de <http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/nawtec/1970-National-Incinerator-Conference-Discussions/1970-National-Incinerator-Conference-Disc-08.pdf>
- [82] Eberhardt, H. (1966). European practice in refuse and sewage sludge disposal by incineration. *Combustion*, 28, 8-15. (Consultado en enero de 2020). Recuperado de <http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/nawtec/1966-National-Incinerator-Conference/1966-National-Incinerator-Conference-14.pdf>
- [83] Morrone, P., Di Maio F., Di Renzo, A., Amelio, M. (2006). Modeling process characteristics and performance of fixed and fluidized bed regenerative thermal oxidizer. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 4782-4790. <https://doi.org/10.1021/ie051300y>
- [84] Ye, T., Xunliang, L., Zhi, W., Xiaohong, F., Zhi, L., Haiquan, Y. (2012). The simulation and analysis of heat transfer process of honeycomb regenerator. *Applied Mechanics and Materials*, 130-134, 1810-1815. [doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.130-134.1810](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.130-134.1810)
- [85] Zhong, L., Lui, Q., Wang, W. (2004). Computer simulation of heat transfer in regenerative chambers. *The Iron and Steel Institute of Japan International*, 44:5, 795–800. (Consultado en enero de 2020). Recuperado de [https://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKewjs5KSUuOfnAhVC2-AKHWVOCWAQFjABegQIAhAH&url=https%3A%2F%2Fwww.jstage.jst.go.jp%2Farticle%2Fisijinternational1989%2F44%2F5%2F44\\_5\\_795%2F\\_pdf&usg=AOvVaw2WmLCASum7qIoa\\_ZPvX4PQ](https://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKewjs5KSUuOfnAhVC2-AKHWVOCWAQFjABegQIAhAH&url=https%3A%2F%2Fwww.jstage.jst.go.jp%2Farticle%2Fisijinternational1989%2F44%2F5%2F44_5_795%2F_pdf&usg=AOvVaw2WmLCASum7qIoa_ZPvX4PQ)



- [86] Knoll, M., Schomäcker, R., Bungert, B. (2018). Catalytic activity of ceramic honeycombs in the exhaust gas oxidation of a waste treatment plant. *Chemical Engineering Technology*, 42:2, 422-431. <https://doi.org/10.1002/ceat.201800237>
- [87] Andachi, K., Nakagawa, T., Obashi, M. (2002). Advanced heating technologies applying regenerative heat exchange systems to energy saving. *Kawasaki, Steel Technical Report*, 46, 63-73. (Consultado en enero de 2020). Recuperado de <https://pdfs.semanticscholar.org/d99e/37384991ef3085fe7c1705ca818392275b58.pdf>
- [88] Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo que establece un régimen para el comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero en la Comunidad Europea y que modifica la Directiva 96/61/CE del Consejo. (Directiva 2003/87/CE, 13 de octubre de 2003). *Diario Oficial de la Unión Europea*, L 275/32, 2013, 25 de octubre.
- [89] De Pablos, C., López, J., Martín-Romo, S., Medina, S. (2012). *Organización y Transformación de los Sistemas de Información en la Empresa*. Madrid, España: ESIC Editorial. (Consultado en enero de 2020). Recuperado de [https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=hnCLDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PT6&dq=De+Pablos,+C.,+++L%C3%B3pez,+J.,++Mart%C3%ADn-Romo,+S.,++Medina,+S.+\(2012\).+Organizaci%C3%B3n+y&ots=V3btNqSmD6&sig=XUqYcCchjkJnFsUhlQps6cAiPUs#v=onepage&q=De%20Pablos%2C%20C.%2C%20%20%20L%C3%B3pez%2C%20J.%2C%20%20Mart%C3%ADn-Romo%2C%20S.%2C%20%20Medina%2C%20S.%20%20\(2012\).%20Organizaci%C3%B3n%20y&f=false](https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=hnCLDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PT6&dq=De+Pablos,+C.,+++L%C3%B3pez,+J.,++Mart%C3%ADn-Romo,+S.,++Medina,+S.+(2012).+Organizaci%C3%B3n+y&ots=V3btNqSmD6&sig=XUqYcCchjkJnFsUhlQps6cAiPUs#v=onepage&q=De%20Pablos%2C%20C.%2C%20%20%20L%C3%B3pez%2C%20J.%2C%20%20Mart%C3%ADn-Romo%2C%20S.%2C%20%20Medina%2C%20S.%20%20(2012).%20Organizaci%C3%B3n%20y&f=false)



- [90] Tablas Estadísticas 2012 Parque de vehículos por tipos, CCAA, provincias y carburantes. DGT Dirección General de Tráfico. (Consultado en enero de 2020). Recuperado de <http://www.dgt.es/es/seguridad-vial/estadisticas-e-indicadores/parque-vehiculos/tablas-estadisticas/2012/>
- [91] Hung, N., Ting, H., Chi, K. (2018). Evaluation of the relative health risk impact of atmospheric PCDD/Fs in PM<sub>2.5</sub> in Taiwan. *Aerosol and air quality research*, 18, 2591–2599. doi: 10.4209/aaqr.2018.03.0094
- [92] Lee, K., Lee, W., Mwangi, J., Wang, L., Gao, X., Chang-Chien, G. (2016). Atmospheric PM<sub>2.5</sub> and depositions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in Kaohsiung area, southern Taiwan. *Aerosol and Air Quality Research*, 16, 1775–1791. doi: 10.4209/aaqr.2016.04.0168
- [93] Bernard, S., Samet, J., Grambsch, A., Ebi, K., Romieu, I. (2000). The potential impacts of climate variability and change on air pollution-related health effects in the United States. *Environmental Health Perspectives*, 109:2, 199-209. <https://doi.org/10.1289/ehp.109-1240667>Cited by:4
- [94] Carnicer, J. (2007). Máster en Ingeniería Medioambiental y gestión del agua. Módulo I: contaminación ambiental. Escuela de Organización Industrial. (Consultado en febrero de 2019). Recuperado de [http://siar.minam.gob.pe/puno/sites/default/files/archivos/public/docs/si\\_tesis\\_contaminacion\\_atmosferica\\_-contaminacion\\_ambiental.pdf](http://siar.minam.gob.pe/puno/sites/default/files/archivos/public/docs/si_tesis_contaminacion_atmosferica_-contaminacion_ambiental.pdf)
- [95] Finklea, J. Messite, J., Coppée, G. (1998). *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Halógenos y sus compuestos*. (Consultado en febrero de 2019). Recuperado de [http://www.mitramiss.gob.es/es/publica/pub\\_electronicas/destacadas/enciclo/general/contenido/tomo4/104-07.pdf](http://www.mitramiss.gob.es/es/publica/pub_electronicas/destacadas/enciclo/general/contenido/tomo4/104-07.pdf)
-



- [96] Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, Gobierno de España (2006). *Guía de mejores técnicas disponibles en España del sector de química fina orgánica*. (Consultado en diciembre de 2019). Recuperado de <http://prtr-es.es/Data/images/Gu%C3%ADa%20MTD%20en%20Espa%C3%B1a%20Qu%C3%ADmica%20Fina%20Org%C3%A1nica-71C4B03545174D6B.pdf>
- [97] Figura 3.5, fotografía de relleno cerámico tipo *honeycomb*. (Consultado en febrero de 2019). Recuperado de [https://es.made-in-china.com/co\\_xiaomingdxy/product\\_Ceramics-Monolith-Heater-Honeycomb-Ceramic-Gas-Heater\\_eshgnhuey.html](https://es.made-in-china.com/co_xiaomingdxy/product_Ceramics-Monolith-Heater-Honeycomb-Ceramic-Gas-Heater_eshgnhuey.html)
- [98] Figura 3.6, fotografía de apagallamas bidireccional. (Consultado en febrero de 2019). Recuperado de <https://www.interempresas.net/Quimica/FeriaVirtual/Producto-Apagallamas-a-prueba-de-deflagraciones-Protego-FA-E-137790.html>
- [99] Monroe, E. S (1966). *New developments in industrial incineration. E. I. DuPont De Nemours & Co. Inc. Wi Imington, Delaware*, Nueva York, Estados Unidos. (Consultado en diciembre de 2019). Recuperado de <http://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjD7Nza7OXnAhXLA2MBHdDrCosQFjAAegQIARAJ&url=http%3A%2F%2Fwww.seas.columbia.edu%2Fearth%2Fwert%2Fsofos%2Fnawtec%2F1966-National-Incinerator-Conference%2F1966-National-Incinerator-Conference-8.pdf&usq=AOvVaw18fs579K6FXZAteO7OwJ0Q>



- [100] Daniel, P., Barna, J., Blue, J. (1986). *Furnace wall corrosion in refuse fired boilers*, 221-228. (Consultado en enero de 2020). Recuperado de [http://scholar.google.com/scholar\\_url?url=http%3A%2F%2Fwww.seas.columbia.edu%2Fearth%2Fwert%2Fsofos%2Fnawtec%2F1986-National-Waste-Processing-Conference%2F1986-National-Waste-Processing-Conference-22.pdf&hl=es&sa=T&oi=ggp&ct=res&cd=0&d=5690589778108489703&ei=BIJRXuGNBo2qmwH3rpaAAg&scisig=AAGBfm1oX4STIlg4Mk6gkqpALQS\\_HsjVTw&nossl=1&ws=1920x940&at=Furnace-wall%20corrosion%20in%20refuse-fired%20boilers&bn=1](http://scholar.google.com/scholar_url?url=http%3A%2F%2Fwww.seas.columbia.edu%2Fearth%2Fwert%2Fsofos%2Fnawtec%2F1986-National-Waste-Processing-Conference%2F1986-National-Waste-Processing-Conference-22.pdf&hl=es&sa=T&oi=ggp&ct=res&cd=0&d=5690589778108489703&ei=BIJRXuGNBo2qmwH3rpaAAg&scisig=AAGBfm1oX4STIlg4Mk6gkqpALQS_HsjVTw&nossl=1&ws=1920x940&at=Furnace-wall%20corrosion%20in%20refuse-fired%20boilers&bn=1)





## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

AAI	Autorización Ambiental Integrada
APIs	Active Pharmaceutical Ingredients
BAT	Best Available Techniques
BREF	BAT Reference Document
CEFIC	European Chemical Industry Council
CFCs	Hidrocarburos clorofluorocarbonados
CNAE	Clasificación Nacional de Actividades Económicas
CNS	Central Nervous System
COHb	Carboxihemoglobina
COT	Carbono Orgánico Total
COVs	Compuestos Orgánicos Volátiles
DAFO	Debilidades, Amenazas, Fortalezas y Oportunidades
DMA	Dimetilacetamida
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
ECA	Entidad de Control Ambiental
ED	Eficiencia de Destrucción
EPN	Espacios Naturales Protegidos
FHS	Follicle Stimulating Hormone
FID	Flame Ionization Detector
GGT	Gamma glutamil transpeptidasa
HAP	Hazardous Air Pollutants
HAPs	Compuestos Aromáticos Polinucleares
Hb	Hemoglobina
HC	Hidrocarburos
HMPA	Hexametilfosforamida
HRGC	High Resolution Gas Chromatography
HRMS	High Resolution Mass Spectrum
IARC	International Agency of Research on Cancer



IRND	Espectrometría infrarroja no dispersiva
ITEQ	International Toxic Equivalency
LEL	Límite Inferior de Explosión
LH	Luteinizing Hormone
LHV	Lower Heating Values
LIC	Lugares de Importancia Comunitaria
MAP	Major Air Pollutants
MWI	Municipal Waste Incinerators
OMS	Organización Mundial de la Salud
PAH	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
PAN	Nitratos de peroxiacilo
PCBs	Policlorobifenilos
PCDDs	Policloro-dibenzo-para-dioxinas
PCDFs	Policloro-dibenzo-furanos
PCIs	Productos de Combustión Incompleta
POCP	Photochemical Ozone Creation Potential
POHCs	Principal Organic Hazardous Costituyents
Re	Número de Reynolds
RTO	Oxidador Térmico Regenerativo
TAI	Temperatura de Autoignición
TBME	Terc-butilmetil eter
TDI	Tolerable Daily Intake
TDS	Sólidos Disueltos Totales
THF	Tetrahidrofurano
TMC	Temperatura Media de Cámara
UNECE	United Nations Economic Commission for Europe
VLE	Valores Límite de Emisión
ZEPA	Zona de Especial Protección Para las Aves





## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b>	Esquema de contaminantes atmosféricos .....	15
<b>Figura 2.2</b>	Fórmula estructural generalizada de PCDDs y PCDFs .....	16
<b>Figura 2.3</b>	Interconversiones entre los diferentes compuestos oxidados de nitrógeno mediadas por la luz solar en la troposfera.....	31
<b>Figura 2.4</b>	Representación esquemática de la oxidación catalizada por radicales de un hidrocarburo saturado (RH) hasta su primer producto de oxidación (R-HO) .....	33
<b>Figura 2.5</b>	Constante de equilibrio $SO_2/SO_3$ vs. temperatura .....	45
<b>Figura 2.6</b>	$NO_x$ vs exceso de aire .....	55
<b>Figura 2.7</b>	Fracción de conversión de cloruro de vinilo en función del tiempo de residencia y la temperatura .....	67
<b>Figura 2.8</b>	Fracción de conversión de benceno en función del tiempo de residencia y la temperatura .....	68
<b>Figura 2.9</b>	<b>Oxidador térmico regenerativo (equipo B objeto de estudio)</b>	
<b>Figura 2.10</b>	Detalle esquemático de válvulas y quemador RTO .....	78
<b>Figura 2.11</b>	Diagrama esquemático de reacciones para formación de PCDD/F ...	83
<b>Figura 2.12</b>	Detalle de ruta de formación homogénea de PCDD/F .....	85
<b>Figura 2.13</b>	Mecanismo de formación de PCDD por la ruta de precursores .....	88
<b>Figura 2.14</b>	Mecanismo de formación de PCDF por la ruta de precursores .....	88
<b>Figura 2.15</b>	Mecanismo de formación de dioxinas por la ruta de novo .....	91
<b>Figura 2.16</b>	Formación de dioxinas y furanos por la ruta de novo.....	92
<b>Figura 2.17</b>	Competencia entre procesos de formación y descomposición de PCDD/F .....	101
<b>Figura 2.18</b>	Flujo medio de PCDD/F ( $\mu g$ ITEQ/Tm residuo) en MWI pre-1990 .	104
<b>Figura 2.19</b>	Flujo medio de PCDD/F ( $\mu g$ ITEQ/Tm residuo) en MWI moderno .	106
<b>Figura 3.1</b>	Esquema de unidad de pre-tratamiento.....	123
<b>Figura 3.2</b>	<b>Esquema de columna de lavado (<i>scrubber</i>)</b>	
<b>Figura 3.3</b>	Secuencias de cada ciclo RTO .....	128



<b>Figura 3.4</b>	Corte por sección de las torres de precalentamiento / recuperación de calor y cámara de oxidación	
<b>Figura 3.5</b>	Fotografía de relleno cerámico tipo <i>honeycomb</i> .....	131
<b>Figura 3.6</b>	Fotografía de apagallamas bidireccional .....	131
<b>Figura 3.7</b>	Esquema de unidad de oxidación .....	132
<b>Figura 3.8</b>	Esquema del interior de un <i>quenched</i> .....	136
<b>Figura 3.9</b>	Esquema de unidad de <i>quenching</i> y <i>scrubbing</i> .....	137
<b>Figura 3.10</b>	Esquema del de planta de oxidación térmica regenerativa .....	138
<b>Figura 3.11</b>	Punto de muestreo de contaminantes a la entrada y salida del RTO (gas crudo y gas tratado) .....	141
<b>Figura 3.12</b>	Ubicación de puntos de muestreo .....	144
<b>Figura 4.1</b>	Perfiles de temperaturas de las unidades de oxidación ensayadas	
<b>Figura 4.2</b>	Análisis de emisiones benceno y diclorometano	
<b>Figura 4.3</b>	Análisis de emisiones de dimetilacetamida y dimetilformamida	
<b>Figura 4.4</b>	Función de correlación de benceno salida vs benceno entrada, TMC y $t_r$	
<b>Figura 4.5</b>	Función de correlación de diclorometano salida vs diclorometano entrada, TMC y $t_r$	
<b>Figura 4.6</b>	Análisis de emisiones de PCDDs y PCDFs totales	
<b>Figura 4.7</b>	(a) Distribución de PCDDs y PCDFs totales, (b) distribución de isómeros tóxicos PCDD y (c) distribución de isómeros tóxicos PCDF	
<b>Figura 4.8</b>	Función de correlación de diclorometano a la entrada vs PCDD/F determinado a la salida	
<b>Figura 4.9</b>	Corte por sección de las torres de precalentamiento / recuperación de calor y cámara de oxidación	
<b>Figura 4.10</b>	Análisis de emisiones de COT	
<b>Figura 4.11</b>	Función de correlación de COT salida vs COVs entrada, TMC y $t_r$	
<b>Figura 4.12</b>	Análisis de emisiones de Br <sub>2</sub> , HBr y SO <sub>x</sub>	
<b>Figura 4.13</b>	Análisis de emisiones de CO	
<b>Figura 4.14</b>	Análisis de emisiones de Cl <sub>2</sub> y HCl	



**Figura 4.15** Análisis de emisiones de  $\text{NO}_x$

**Figura 4.16** Función de correlación de  $\text{NO}_x$  vs TMC y  $t_r$

NOTA:

*Los contenidos marcados en amarillo estarán totalmente inhibidos autorizado por Comisión General de Doctorado de fecha 22/04/2020.*





## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1</b>	Número de isómeros de PCDD y PCDF .....	17
<b>Tabla 2.2</b>	Isómeros y su ITEQ .....	19
<b>Tabla 2.3</b>	Relación de sustancias volátiles precursoras de ozono.....	24
<b>Tabla 2.4</b>	Factor de producción de ozono fotoquímico.....	24
<b>Tabla 2.5</b>	Principales datos del subsector de química fina / farmacéutica .....	38
<b>Tabla 2.6</b>	Disociación de productos de combustión .....	49
<b>Tabla 2.7</b>	Temperaturas teóricas de llama del gas natural (LHV=950 btu/scf) ...	50
<b>Tabla 2.8</b>	Conversión en NO <sub>x</sub> vs % nitrógeno presente en gas a tratar .....	52
<b>Tabla 2.9</b>	Temperaturas de autoignición de compuestos orgánicos comunes ....	57
<b>Tabla 2.10</b>	Eficiencia de destrucción de COVs vs tiempo de residencia y temperatura .....	60
<b>Tabla 2.11</b>	Rango de incinerabilidad .....	61
<b>Tabla 2.12</b>	Resumen de constantes cinéticas .....	69
<b>Tabla 2.13</b>	Puntos de fusión de algunos compuestos inorgánicos .....	71
<b>Tabla 2.14</b>	Temperaturas de fusión de eutécticos seleccionados .....	72
<b>Tabla 2.15</b>	Compuestos y elementos que pueden destruir el refractario .....	73
<b>Tabla 2.16</b>	Mecanismo de formación de PCDD/F conforme Shuab and Tsang .	83
<b>Tabla 2.17</b>	Efectos de varios elementos presentes en la corriente de salida y en las cenizas volantes sobre la formación de PCDD/F en las reacciones vía precursores .....	89
<b>Tabla 2.18</b>	Precursores de la formación de PCDD/Fs .....	90
<b>Tabla 2.19</b>	Efectos de varios elementos presentes en la corriente de salida y en las cenizas volantes sobre la formación de PCDD/F en las reacciones vía de novo .....	93
<b>Tabla 2.20</b>	Factores que afectan a la formación de PCDD/Fs en la síntesis de novo .....	94
<b>Tabla 2.21</b>	Procesos predominantes en la formación y destrucción de PCDD y PCDF .....	100



<b>Tabla 2.22</b>	Flujo y balance de dioxinas en ITEQ por tonelada de residuo cargado en MWI pre-1990 .....	105
<b>Tabla 2.23</b>	Valores de emisión alcanzables por la oxidación térmica en el sector de la química fina .....	112
<b>Tabla 2.24</b>	Valores de emisión requeridos s/Real Decreto 117/2003 .....	114
<b>Tabla 3.1</b>	Metodología de toma de muestras .....	142
<b>Tabla 3.2</b>	Acondicionamiento de focos de emisión .....	143
<b>Tabla 3.3</b>	Valores límite de los contaminantes atmosféricos fijados en la AAI para el RTO	
<b>Tabla 3.4</b>	COV analizados en la corriente de entrada	
<b>Tabla 3.5</b>	Características de los RTOs ensayados	
<b>Tabla 3.6</b>	Metodología de análisis .....	148
<b>Tabla 4.1</b>	Parámetros generales de proceso de los RTO ensayados	
<b>Tabla 4.2</b>	Perfiles de temperaturas de las unidades de oxidación ensayadas	
<b>Tabla 4.3</b>	Composición de la muestra de entrada	
<b>Tabla 4.4</b>	Contaminantes mayoritarios de la corriente de alimentación	
<b>Tabla 4.5</b>	Contaminantes muestreados en el gas tratado	
<b>Tabla 4.6</b>	Eficiencia de destrucción de benceno, DMF, DMA y cloruro de metileno	
<b>Tabla 4.7</b>	Eficiencia de destrucción esperada vs obtenida de benceno, cloruro de metileno, DMF y DMA	
<b>Tabla 4.8</b>	Concentración de O <sub>2</sub> en los gases de combustión	
<b>Tabla 4.9</b>	Mediana de isómeros tóxicos de PCDD y PCDF	
<b>Tabla 4.10</b>	Análisis de catalizadores en cenizas del fondo de la cámara de oxidación (sección postcombustión)	
<b>Tabla 4.11</b>	Actividad de catalizadores en ruta de precursores o síntesis de novo	
<b>Tabla 4.12</b>	Aleaciones que constituyen el RTO y composición de elementos con actividad catalítica	
<b>Tabla 4.13</b>	Composición aislamiento térmico y relleno cerámico RTO	
<b>Tabla 4.14</b>	Elementos presentes en las cenizas y posible procedencia	



- Tabla 4.15** Valores de TEQ esperados y reales respecto a la temperatura de operación
- Tabla 4.16** Análisis / comparativa entre condiciones de proceso y recomendaciones de operación para la minimización de formación de dioxinas y furanos
- Tabla 4.17** Análisis de condiciones de diseño respecto a las implantadas para la minimización de formación de dioxinas y furanos
- Tabla 4.18** Ratio HCl/Cl<sub>2</sub> en los gases de combustión
- Tabla 4.19** Emisión de CO<sub>2</sub>
- Tabla 4.20** Evaluación de resultados vs VLE
- Tabla 10.1** Análisis de emisiones de benceno y diclorometano
- Tabla 10.2** Análisis de emisiones de dimetilacetamida y dimetilformamida
- Tabla 10.3** Análisis de emisiones de COT
- Tabla 10.4** Análisis de emisiones Br<sub>2</sub>, HBr y SO<sub>x</sub>
- Tabla 10.5** Análisis de emisiones CO
- Tabla 10.6** Análisis de emisiones Cl<sub>2</sub> y HCl
- Tabla 10.7** Análisis de emisiones NO<sub>x</sub>
- Tabla 10.8** Análisis de emisiones dioxinas y furanos
- Tabla 10.9** Análisis de emisiones dioxinas y furanos (distribución y relación CDDs/CDFs)
- Tabla 10.10** Análisis de emisiones dioxinas (isómeros tóxicos)
- Tabla 10.11** Análisis de emisiones furanos (isómeros tóxicos)

NOTA:

Los contenidos marcados en **amarillo** estarán totalmente inhibidos autorizado por Comisión General de Doctorado de fecha 22/04/2020.



**CAPÍTULO 10**

**ANEXOS**



**APARTADO 10.1**

**ANEXO 1: CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS – GASES**



## 10.1. CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS - GASES

### Óxidos de Nitrógeno (NO<sub>x</sub>)

Los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) están compuestos principalmente por monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>).

El NO es el contaminante nitrogenado mayoritario emitido por las instalaciones incineradoras. El NO es un gas hidrosoluble e incoloro y aunque no ocasiona ningún efecto dañino en las concentraciones generadas este se oxida rápidamente a NO<sub>2</sub> que sí presenta efectos adversos para la salud humana mediante dos mecanismos:

- Directamente cuando es inhalado a través del sistema respiratorio.
- Indirectamente mediante la formación fotoquímica del ozono troposférico (O<sub>3</sub>), contaminante secundario con efectos respiratorios más graves que el mismo NO<sub>2</sub>.

El NO<sub>2</sub> es hidrosoluble, de color marrón – amarillento. Cuando se inhala se absorbe rápidamente en las mucosas respiratorias y se convierte en ácido nitroso (HNO<sub>2</sub>) y nítrico (HNO<sub>3</sub>) reaccionando con los tejidos pulmonares.

En concentraciones muy elevadas es un gas letal, que ocasiona edema pulmonar, neumonía y bronquiolitis. Niveles superiores a 100 ppb de NO<sub>2</sub> pueden reducir la función pulmonar, ocasionar signos inflamatorios broncopulmonares y alterar los mecanismos defensivos antiinfecciosos pulmonares, especialmente entre los asmáticos y niños [5,19,26,93].



## Óxidos de Azufre (SO<sub>x</sub>)

Los óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) están compuestos por el anhídrido sulfuroso (SO<sub>2</sub>) y el anhídrido sulfúrico (SO<sub>3</sub>).

El óxido de azufre que se emite a la atmósfera de forma mayoritaria es el SO<sub>2</sub> y en menor proporción (1-10 %) el SO<sub>3</sub>. La cantidad de SO<sub>3</sub> producida depende de las condiciones de la reacción, especialmente de la temperatura.

Un mecanismo de formación de SO<sub>x</sub> podría ser:



La segunda reacción se da en menor proporción y es muy lenta a temperatura ambiente.

El SO<sub>2</sub> es un gas incoloro, bastante estable, de olor picante e irritante en concentraciones superiores a 3 ppm. Es 2,2 veces más pesado que el aire, a pesar de lo cual se desplaza rápidamente en la atmósfera.

El SO<sub>3</sub> es un gas incoloro y muy reactivo que condensa fácilmente. En condiciones normales no se encuentra SO<sub>3</sub> en la atmósfera en cantidades significativas, debido a que reacciona rápidamente en presencia de humedad, formando ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Los efectos que producen los óxidos de azufre en el medio ambiente se pueden clasificar en tres categorías:

- Efectos sobre la salud humana.



- Efectos sobre las plantas.
- Efectos sobre los materiales.

El efecto mayoritario del SO<sub>2</sub> sobre la salud de humana es la irritación del sistema respiratorio. Concentraciones de 25 ppm de SO<sub>2</sub> causa tos e irritación de los ojos. Es especialmente problemático en niños, ancianos y en personas con problemas respiratorios crónicos como bronquitis y asma [26,94]. Los valores máximos recomendados s/WHO son de 100-150 µg/m<sup>3</sup> día y una media de 40-60 µg/m<sup>3</sup> anual [24].

Con respecto a los daños que originan a las plantas, exposiciones a corto plazo y elevadas concentraciones de SO<sub>2</sub> secan las hojas y exposiciones a menores concentraciones durante períodos más prolongados ocasiona lesiones crónicas.

La susceptibilidad de las plantas a los daños debidos al SO<sub>2</sub> varía ampliamente de una especie a otra. En general y por orden de sensibilidad decreciente podemos citar los hongos, líquenes, las coníferas, las plantas herbáceas y los árboles de hoja caduca, siendo las especies forestales las más afectadas por su mayor longevidad [93,94].

Con respecto a los efectos materiales, los óxidos de azufre reaccionan con la humedad del aire formando ácido sulfúrico y sulfuroso, constituyendo la denominada “lluvia ácida” y provocando importantes daños materiales por efecto de la corrosión.



### **Cloruro de hidrógeno (HCl)**

El cloruro de hidrógeno (HCl) es un gas más denso que el aire de olor picante clasificado como tóxico y corrosivo.

Con respecto a los efectos sobre la salud humana, es irritante sobre el tracto respiratorio superior, conjuntiva y otras membranas mucosas a partir de concentraciones de 5 ppm. A mayores concentraciones y con exposiciones repetitivas produce epistaxis y gingivorragias con ulceraciones. También se han descrito alteraciones odontológicas consistentes en decoloraciones y erosiones del esmalte dental.

En animales, es muy irritante para los ojos, produciendo erosiones y opacidad corneal, enfisema severo, edema pulmonar y atelectasias, afectando también a otras mucosas y a la piel [5].

### **Bromuro de hidrógeno (HBr)**

El bromuro de hidrógeno (HBr) es un gas más denso que el aire, de olor picante, similar al HCl, clasificado como tóxico y corrosivo.

El efecto tóxico del ácido bromhídrico es entre dos y tres veces menor que el del bromo, pero mayor que el del cloruro de hidrógeno. Irrita la mucosa del tracto respiratorio superior a concentraciones de 5 ppm. La intoxicación crónica se caracteriza por inflamación de las vías respiratorias altas y dispepsia, ligeras alteraciones de los reflejos y disminución del recuento de hemáties. Asimismo, puede presentarse una disminución de la sensibilidad olfativa. El contacto con la piel y las mucosas puede provocar quemaduras [95].



## Cloro (Cl<sub>2</sub>)

El cloro (Cl<sub>2</sub>) es un gas más denso que el aire, de color amarillo verdoso y un olor penetrante característico. Está clasificado como comburente, irritante, corrosivo, tóxico y peligroso para el medio ambiente. Las concentraciones tóxicas de cloro están por debajo del umbral olfativo, además hay que tener en cuenta que las personas pierden en poco tiempo la capacidad de detectar el olor a pequeñas concentraciones.

El Cl<sub>2</sub>, en concentración suficiente, irrita las mucosas, el tracto respiratorio y los ojos. En casos extremos, la dificultad respiratoria puede aumentar hasta el punto de producirse la muerte por colapso respiratorio o insuficiencia pulmonar agravándose los efectos en las 36 horas siguientes a la exposición.

La exposición prolongada Cl<sub>2</sub> a 5 ppm provoca afectación bronquial y predisposición a la tuberculosis. Las concentraciones de 0,8-1,0 ppm producen una reducción permanente, de la función pulmonar. También es frecuente el acné en personas expuestas durante largos períodos de tiempo a bajas concentraciones de cloro, que comúnmente se conoce como “cloracné” así como el daño del esmalte dental.

Con respecto a los efectos sobre animales, la inhalación crónica de cloro, en ratas y ratones a concentraciones entre 0,4- 2,5 ppm de Cl<sub>2</sub> produce lesiones nasales [95].



## **Bromo (Br<sub>2</sub>)**

El bromo (Br<sub>2</sub>) es un líquido muy volátil, de color rojo oscuro, con olor muy intenso e irritante. Está clasificado como corrosivo, tóxico y peligroso para el medio ambiente.

Los vapores de Br<sub>2</sub> son extremadamente irritantes para los ojos, la piel y las mucosas. En contacto prolongado con los tejidos, el bromo puede provocar quemaduras profundas que tardan mucho en cicatrizar y, a menudo, se ulceran. Asimismo, es tóxico por vía digestiva, respiratoria o percutánea.

Una concentración de 11 a 23 mg/m<sup>3</sup> produce intenso ahogo y las concentraciones de 200 mg/m<sup>3</sup> producen la muerte en muy poco tiempo.

El bromo posee propiedades acumulativas, depositándose en los tejidos en forma de bromuros y desplazando a otros halógenos (yodo y cloro). Los efectos a largo plazo incluyen trastornos del sistema nervioso.

Las personas expuestas habitualmente a concentraciones entre tres y seis veces superiores al límite de exposición para un año presentarán dolor de cabeza, dolor precordial, mayor irritabilidad, pérdida de apetito, dolor en las articulaciones y dispepsia. Durante el quinto o sexto año de trabajo en tales circunstancias, puede producirse una pérdida de reflejos corneales, faringitis, alteraciones de índole vegetativa e hiperplasia tiroidea acompañada de alteraciones funcionales de esta glándula. También pueden presentarse complicaciones cardiovasculares en forma de degeneración miocárdica e hipotensión y alteraciones funcionales y secretoras del tracto digestivo. En la sangre se aprecian signos de inhibición de la leucopoyesis y leucocitosis [95].



## Monóxido de carbono (CO)

El monóxido de carbono (CO) es un gas incoloro e inodoro clasificado como inflamable, tóxico y provoca peligros graves para la salud.

Este gas se forma durante el proceso de combustión del carbono como resultado de su oxidación incompleta a CO<sub>2</sub>.

El CO se combina con la hemoglobina (Hb) con una afinidad 200-250 veces superior al O<sub>2</sub> y al ser irreversible reduce la capacidad de transporte de O<sub>2</sub> en la sangre. Niveles de CO superiores a 25 ppm producen concentraciones de carboxihemoglobina (COHb) de un 5%, asociándose con enfermedades cardiovasculares, respiratorias e interferencias con la oxigenación fetal transplacentaria. En concentraciones de 50% ocasiona daño cerebral y pulmonar y al 70% es incompatible con la vida. Niveles de COHb entre el 2-4% se asocian a una disminución de tiempo de resistencia miocárdica a la isquemia y a partir de 2-9% a una reducción significativa de la tolerancia al ejercicio físico y con el inicio de una angina miocárdica. Recientemente se ha descrito entre personas mayores de 65 años una asociación del aumento de hospitalizaciones por insuficiencias cardíacas congestivas de un 10-37% por cada incremento de 10 ppm en el CO ambiental. La Hb fetal posee una mayor afinidad que la Hb adulta para el CO, siendo las concentraciones fetales entre un 10-15% mayores que las maternas. Además, la madre y el feto son más susceptibles durante el embarazo. La exposición materna a 30 ppm de CO produce un 5% de COHb en la madre y un 6% en el feto [5,26].

Por todo lo expuesto, las poblaciones más vulnerables son los fetos, recién nacidos, mujeres embarazadas, ancianos, enfermos del corazón, pulmonares o anémicos [5,26,93].

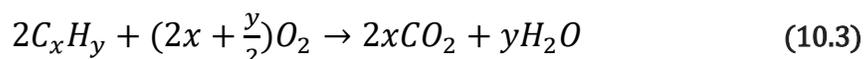


## Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es un gas incoloro y no está considerado un contaminante como tal, ya que forma parte de la composición del aire.

El CO<sub>2</sub> es el principal agente implicado en el efecto invernadero y en el cambio climático derivado por la actividad humana, principalmente por la combustión de los combustibles fósiles, con un crecimiento vertiginoso de las emisiones a la atmósfera con el paso de los años. El efecto invernadero provoca un incremento de temperatura de la corteza terrestre, produciendo entre otros efectos el deshielo de los casquetes polares, aumento del nivel del mar, incrementos de las temperaturas estacionales, desertificación, aumento de fenómenos meteorológicos extremos, etc.

La combustión de los combustibles fósiles, genera básicamente dióxido de carbono y agua, según la reacción:



El CO<sub>2</sub> forma parte del ciclo del carbono ya que las plantas a través de la fotosíntesis utilizan la energía solar haciendo reaccionar el CO<sub>2</sub> del aire con el agua para producir hidratos de carbono y oxígeno, según la reacción:



Cuando las plantas respiran, absorben el oxígeno del aire liberando de nuevo CO<sub>2</sub> a la atmósfera siendo la reacción la inversa a la anterior.



El balance global de este ciclo nos llevaría a concentraciones constantes de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera, pero este ciclo se altera como consecuencia de las actividades humanas, las alteraciones se manifiestan con el uso de combustibles fósiles, los incendios forestales y la tala de bosques. La primera y la segunda de estas actividades aumentan la cantidad de  $\text{CO}_2$  emitida a la atmósfera y la segunda y la tercera disminuyen la capacidad de la naturaleza para eliminar el  $\text{CO}_2$  atmosférico a través de la actividad natural de las plantas.

Se puede observar las variaciones estacionales debidas al ciclo natural de crecimiento y decaimiento de las plantas (ciclo fotosintético).

El efecto de calentamiento de la corteza terrestre se debe a que las moléculas triatómicas como el  $\text{CO}_2$  y el vapor de agua, dejan pasar la radiación solar, pero absorben la radiación infrarroja reflejada por la tierra, lo que da lugar a un calentamiento de las capas bajas de la atmósfera. El efecto es igual que el que producen la cubierta de un invernadero, de ahí su nombre. Según cálculos realizados, se estima que, si se duplica la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera, las temperaturas en la troposfera inferior aumentarían entre 2 y 3 °C [94].

Los efectos sobre la salud humana son directos (estrés térmico, empeoramiento de la calidad del aire, temperaturas extremas, etc.) o indirectos (incremento de polen, esporas, etc.).

### **Ozono ( $\text{O}_3$ )**

El ozono ( $\text{O}_3$ ) es un gas incoloro, en concentraciones bajas, que presenta un olor picante característico, similar al marisco en descomposición. Está clasificado como comburente, tóxico y además presenta efectos graves sobre ciertos órganos.

El  $\text{O}_3$  es una forma alotrópica del oxígeno que posee un gran poder oxidante y gran tendencia a transformarse en oxígeno.



Diversas causas, tales como las descargas eléctricas, las radiaciones X, ultravioleta y los arcos voltaicos, producen ozono, pero su presencia en la parte baja de la atmósfera es muy pequeña y se debe sobre todo a la acción fotoquímica de las radiaciones solares, en presencia de NO<sub>x</sub> e hidrocarburos, con lo que es un contaminante secundario.

Los efectos producidos por el ozono sobre los seres humanos dependen de las concentraciones del mismo a que se hallan sometidos. El primer efecto detectado es la irritación de la nariz y garganta. Si se aumentan las concentraciones producen fatiga extrema, falta de coordinación y edema pulmonar.

Los experimentos actuales aún no han demostrado que la exposición al ozono a largo plazo a los niveles atmosféricos normales cause enfermedades respiratorias crónicas en el hombre.

El ozono produce lesiones en las plantas como manchas blancas y punteados en las hojas con reducción en el rendimiento de crecimiento, desarrollo floral y maduración del polen. Es de destacar el hecho de que las concentraciones de ozono que producen daños a las plantas se están alcanzando ya en algunas ciudades.

Con respecto a los efectos sobre los materiales, se sabe que muchos polímeros orgánicos, incluyendo el caucho y las fibras textiles, son alterados en presencia de pequeñas cantidades de ozono [93,94].



**APARTADO 10.2**

**ANEXO 2: INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA**

*Contenido íntegro inhibido autorizado por Comisión General de Doctorado de fecha 22/04/2020.*

