



meta

**Seminario Técnico LODOS:
PRODUCCIÓN Y APROVECHAMIENTO**

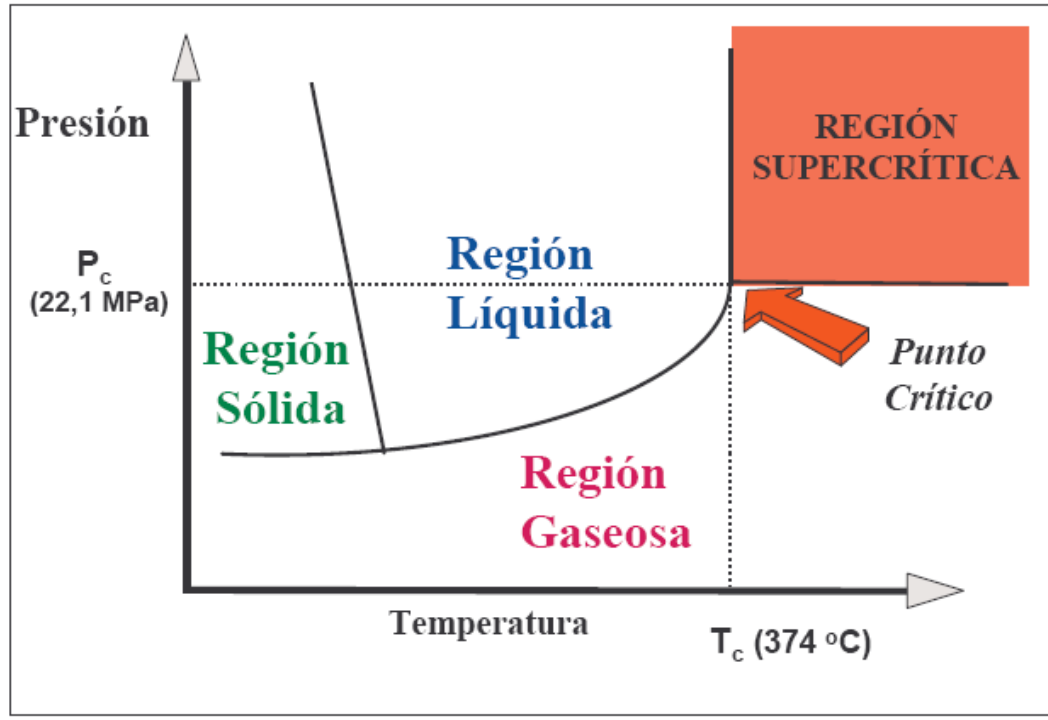
Oxidación Supercrítica de Lodos

**Enrique Nebot
Universidad de Cádiz**

I. INTRODUCCIÓN

Punto Crítico Agua:

- Temperatura: 374°C
- Presión: 22,1 MPa



OXIDACIÓN HIDROTÉRMICA

$T < T_c$
 $P < P_c$

$T > T_c$
 $P > P_c$

OXIDACIÓN HÚMEDA

OXIDACIÓN SUPERCRÍTICA

FASE SUPERCRÍTICA: propiedades intermedias entre líquidos y gases



	Liquid	SCW	Gas
Density (kg/m ³)	10 ³	3x10 ²	1
Viscosity (Pa s)	10 ⁻³	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵
Diffusivity (m ² /s)	10 ⁻⁹	10 ⁻⁷	10 ⁻⁵

I. INTRODUCCIÓN

VENTAJAS DEL AGUA SUPERCRÍTICA COMO MEDIO DE REACCIÓN

Existe una única fase homogénea de reacción (oxígeno soluble en agua supercrítica)



No hay limitaciones a la transferencia de materia aumentándose la velocidad de reacción



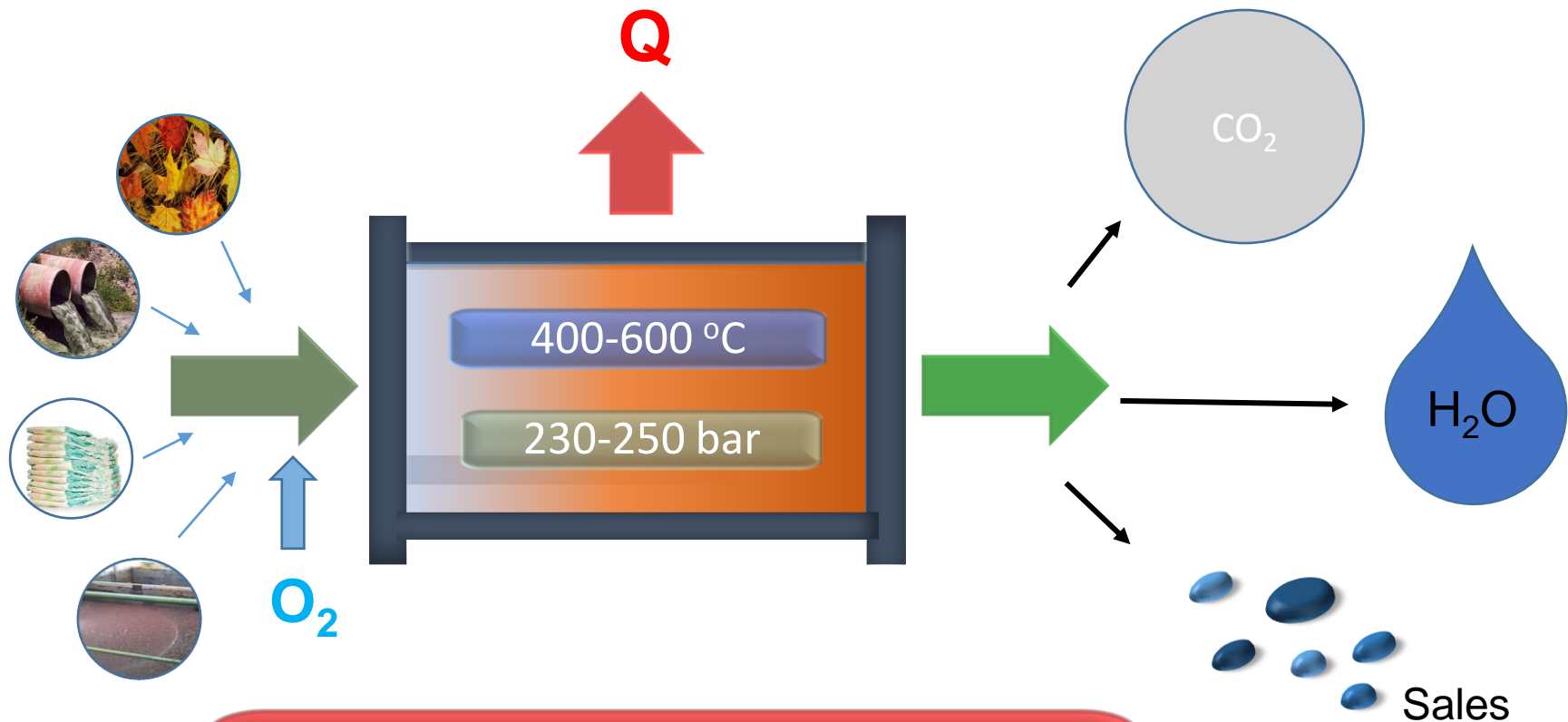
Se simplifica el diseño del reactor (no agitación, etc.)

Desde punto vista **medioambiental**:

- **Productos de reacción:** CO_2 , H_2O , N_2O pero no NO_x (por las bajas t^a reacción)
- Heteroátomos de los compuestos orgánicos
 - compuestos inorgánicos (sales, ácidos)
 - Azufre → sulfatos
 - Fósforo → fosfatos
 - Halógenos → haloácidos

I. INTRODUCCIÓN

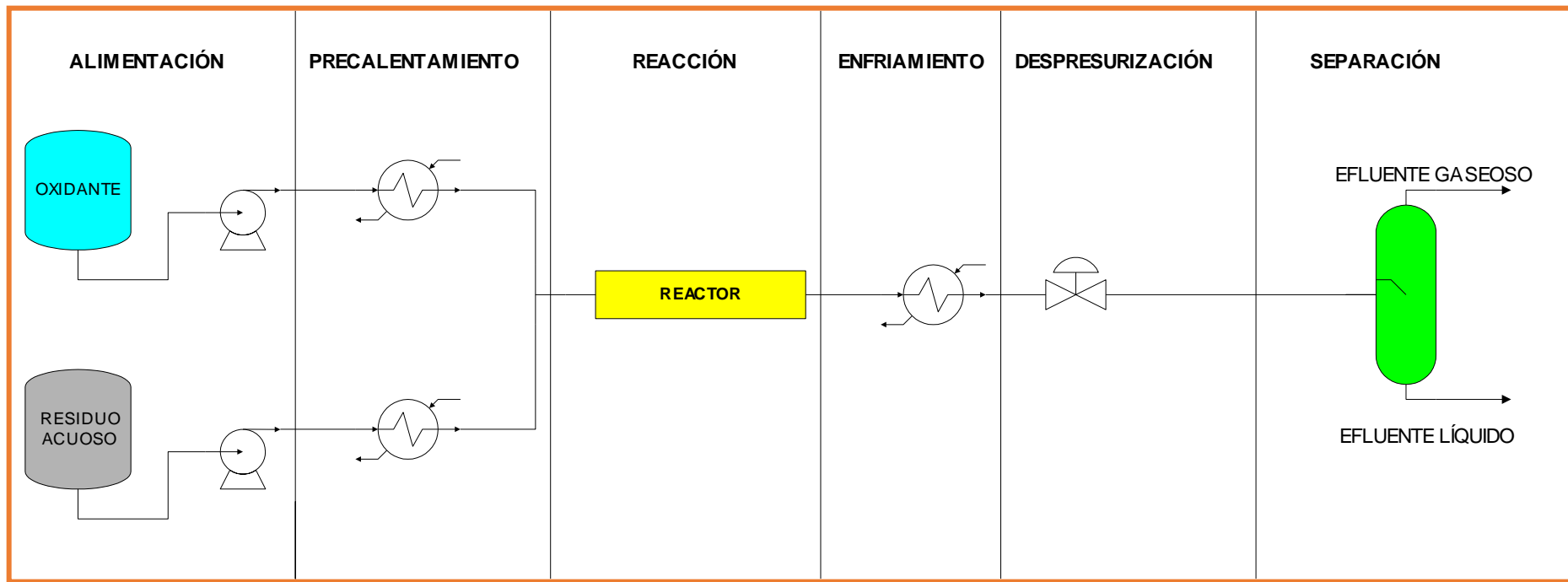
➔ Oxidación en Agua Supercrítica (OASC)



Reacción altamente Exotérmica en $\tau < 1\text{ min}$

I. INTRODUCCIÓN

PROCESO GENERAL DE OXIDACIÓN EN AGUA SUPERCRÍTICA



- Aplicado con gran éxito a gran cantidad de residuos orgánicos, a escala de laboratorio y de planta piloto.
- Se consiguen eficiencias $> 99,99\%$

I. INTRODUCCIÓN

RESIDUOS EMPLEADOS

Residuo	Rango de temperatura (°C)	Autores
Industrias papeleras	550-650	Modell y col., (1992)
Industria electrónica	500-650	Steeper y Rice, (1993)
Radioactivos	500-650	Steeper y Rice, (1993)
Residuos DNT	250-500	Li y col., (1993b)
PCBs	600-625	Staszak y col., (1987)
Partículas sólidas	540	Pisharody y col., (1996)
Compuestos aromáticos	400-500	Houser y col., (1996)
Lodos urbanos	200-600	Goto y col., (1998) y (1999a); Motonobu y col., (1999)
Destilerías de alcohol	200-600	Goto y col., (1998) (1999a)
Colorantes textiles	340-480	Martín, (1998) Alonso y col., (1999)
Lignina sulfonada	305-505	Drews y col., (2000)
Taladrinas	400-500	Portela y col., (2001a) y (2001b)
Industria textil	423-573	Chen y col. (2003)
Lodos urbanos e industriales (biosólidos)	300-450	Shanableh, (2005)
Industria manufactura LCD (liquid cristal display)	396-615	Veriansyah y col., (2005)

II. OXIDACIÓN HIDROTÉRMICA DE LODOS URBANOS

Estudios previos:

- Motonobu Goto en 1999 realizó el estudio titulado “Análisis cinético de la destrucción de lodos urbanos y agua residual procedente de destilación alcohólica, mediante Oxidación en Agua SuperCrítica (OASC)”
- A. Shanableh, “Tratamiento de lodos urbanos empleando oxidación hidrotérmica- desafíos de la aplicación tecnológica” y “Modelo cinético generalizado de primer orden para la descomposición y oxidación de biosólidos durante el tratamiento hidrotérmico.”

Plantas comerciales:

- *HydroProcessing LLC*, ha construido y patentado con el nombre de *Hydrosolids®* planta situada en Harlingen, Texas.
- *Chematur Engineering AB* ha construido dos plantas, una de 250 kg/h situada en Karlskoga (Suecia) y otra de 1100 kg/h en Japón (Shinko Pantec), procesos conocidos como *Hydrosolids* y *AquaCritox*.

II. OXIDACIÓN HIDROTÉRMICA DE LODOS URBANOS

Aspectos ambientales:

- Alta eficacia en la eliminación de residuos (>99,99%) → se cumplen las exigencias más restrictivas de la legislación.
- Se pueden destruir totalmente hasta CO₂ productos tóxicos (dioxinas, PCB's) con mayores temperaturas y tiempos de residencia.
- Se obtienen efluentes que se pueden emplear para obtener energía.

Aspectos energéticos:

- Reacción exotérmica.
- Residuo con alto poder calorífico sólo es necesario calentamiento inicial → Autosuficiente energéticamente (efluente precalienta la alimentación).

III. PROBLEMAS TÉCNICOS

- Naturaleza corrosiva del medio de reacción.
- Residuos inorgánicos → precipitación de sólidos → problemas de obstrucción del reactor
- Necesidad de emplear aleaciones de alto contenido en Níquel (Hastelloy C-276 e Inconel 625).
- Presencia de partículas sólidas dificulta la despresurización mediante válvulas reguladoras de presión → es necesario investigar nuevas formas de despresurización, por ejemplo, por pérdida de carga en capilar.

III. ESTADO ACTUAL DE LA TECNOLOGÍA OASC

Plantas de demostración OASC:

Table 1

Past and present companies in SCWO commercialization.

Company (currently active ones in bold)	Dates	Licensees or partners
MODAR, Inc.	1980–1996	Organo Corp.
Oxidyne Corp.	1986–1991	–
MODEC (Modell Environmental Corp.)	1986–1995	Organo Corp., Hitachi Plant Engineering & Construction, Ltd., NGK Insulators, Ltd., NORAM Engineering and Constructors, Ltd.
EcoWaste Technologies, Inc.	1990–1999	Chematur Engineering AB, Shinko Pantec (Kobelco)
General Atomics (GA)	1990–present	Komatsu Ltd., Kurita Water Industries, Ltd.
SRI International	1990–present	Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.
Organo Corp.	1991–2006	
Abitibi-Price, Inc.	1992–1997	General Atomics
Turbosystems Engineering	1992–2006	–
KemShredder, Ltd.	1993–1996	–
Foster Wheeler Development Corp.	1993–2004	Aerojet Gencorp Corp., Sandia National Laboratory
NORAM Engineering and Constructors, Ltd.	1994–2004	
Hanwha Chemical	1994–present	–
Chematur Engineering AB	1995–2007	Johnson Matthey, WS Atkins, Stora-Enso, Feralco AB
HydroProcessing, L.L.C.	1996–2003	–
Komatsu/Kurita Water Industries, Ltd.	1996–2005	
Hydrothermale Oxydation Option (HOO)	2000–2008	–
Parsons	2003–2008	
SuperWater Solutions	2006–present	–
SuperCritical Fluids International (SCFI)	2007–present	Parsons
Innoveox	2008–present	–



Review

Supercritical water oxidation—Current status of full-scale commercial activity for waste destruction

Philip A. Marrone*

Table 4

Summary of existing SCWO plants.

Active companies	Full-scale SCWO plants		
	Operational	Built	Planned
GA	0	2	3
Hanwha	1 ^a	3	0
Innoveox	1	0	4
SCFI	0	0	1
SuperWater Solutions	0	0	1
SRI/Mitsubishi	1	0	0
Total	3	5	9

^a Near-critical hydrolysis.

Table 6

Active non-commercial large-scale SCWO pilot plants.

Group	Country	Capacity (kg/hr)	Reactor type
University of Valladolid	Spain	40	Transpiring wall
		200	Transpiring wall and film cooled
University of Cádiz	Spain	23	Tubular
		120	Tubular
University of British Columbia	Canada		
Borskov Institute of Catalysis	Russia	40–60	Tubular

III. ESTADO ACTUAL DE LA TECNOLOGÍA OASC

Plantas de demostración OASC:

Proceso (empresa)	Tipo de reactor	Tipo de oxidante	Tipo de residuo tratado	Estado de desarrollo
AquaFlame® Komatsu and Kurita Group (General Atomic)	Tanque doble carcasa	Aire	Tratamiento de agua residuales con sales y lodos	400 kg/h 1000 h pruebas Japón
Organo Corporation (General Atomic)	Tanque doble carcasa	Aire	PCB, dioxinas, lodos y residuos radioactivos	1995, Tokyo (Japón)
EBARA	Tanque con generación de llama	Oxígeno	Residuos de humos de incineración de basura doméstica	60 kg/h desde 2002, Japón
US Navy (General Atomic)	Tanque doble carcasa	Aire	Residuos peligrosos, residuos portaviones	250 kg/h, 1998 (planta móvil)
US Navy (Foster Wheeler)	Tubular con pared porosa	Aire	Residuos peligrosos	250 kg/h, 1999 (planta móvil)
US Departement of Defense	Tanque encamisado de titanio	(sin especificar)	Residuos radiactivos	0,4 kg/h 1997, Los Alamos (USA)
Supercritic Fluids International (Scfi)	Tubular Inconel 625	Oxígeno	Efluentes Industriales	250 kg/h 2013 (Valencia)
PIOS (HOO)	Combinación Tubular y Tanque	Oxígeno	Residuos peligrosos	100 kg/h 2004 SME-St Médard en Jalles (Francia)
Duke University	Reactor tubular	Aire	Lodos fecales	40 Kg/h , 2015 planta móvil
Planta OSCAR EMASESA- ABENGOA-UCA	Reactor tubular	Oxígeno	Lodos de depuradora	100 kg/h, 2013 (Sevilla)

Table 3

Operation and economic parameters of three commercial SCWO systems of MSS.

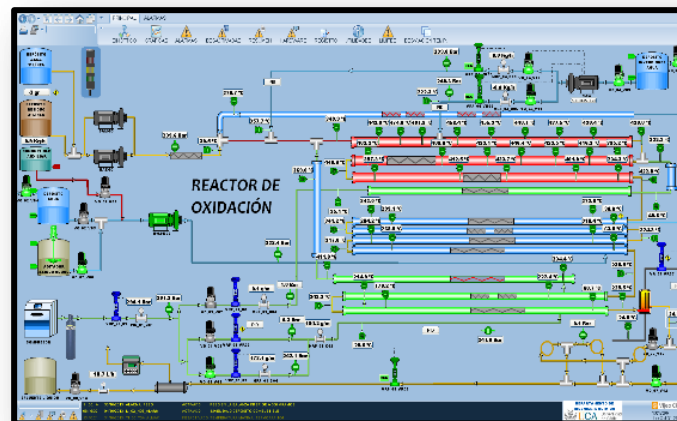
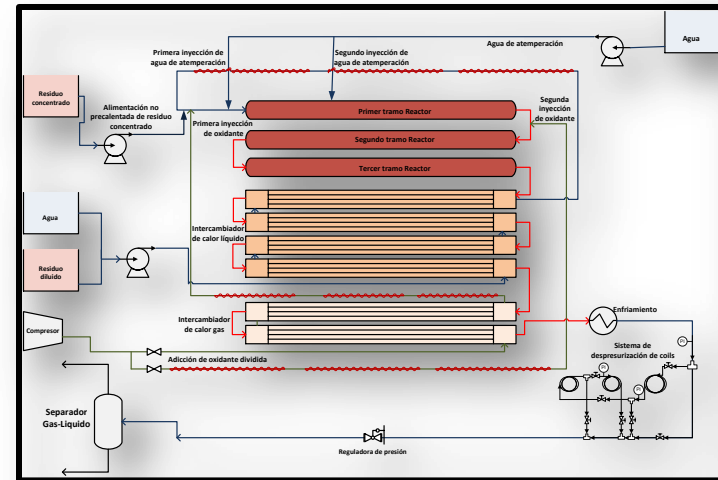
Company	HydroProcessing	Chematur Engineering AB	SuperWater solutions
Country	USA	Sweden	USA
Capacity	150 t/d	168 m ³ /d	35 dry ton/d
Solid content (wt.%)	6–9	15	10
COD (mg/L)	80,000–120,000	110,000	n/a ^a
Temperature (°C)	592	510–580	600
Pressure (MPa)	23.47	25	26
Residence time (s)	20–90	30–90	30–60
Oxidant consumption (kg/kg dried sludge)	1.5	1.05	n/a
Oxidation coefficient	1.125	1.43	n/a
Oxygen recovery	No	No	Yes
CO ₂ recovery	Yes	No	Yes
Reactor	Tubular	Tubular	Tubular
Capital cost	3 million USD	5 million GBP	33.7 million USD
Operation cost	100 USD/dry ton	105 USD/dry ton	268 USD/dry ton
Depreciation cost	80 USD/dry ton	119 USD/dry ton	n/a
Reference	Griffith and Raymond, 2002; Svanstrom et al., 2004	Gidner and Stenmark, 2001; Patterson et al., 2001	Sloan et al., 2008; Oyler, 2011

^a n/a, not available.

❑ Oxidación Supercrítica



Planta Piloto:



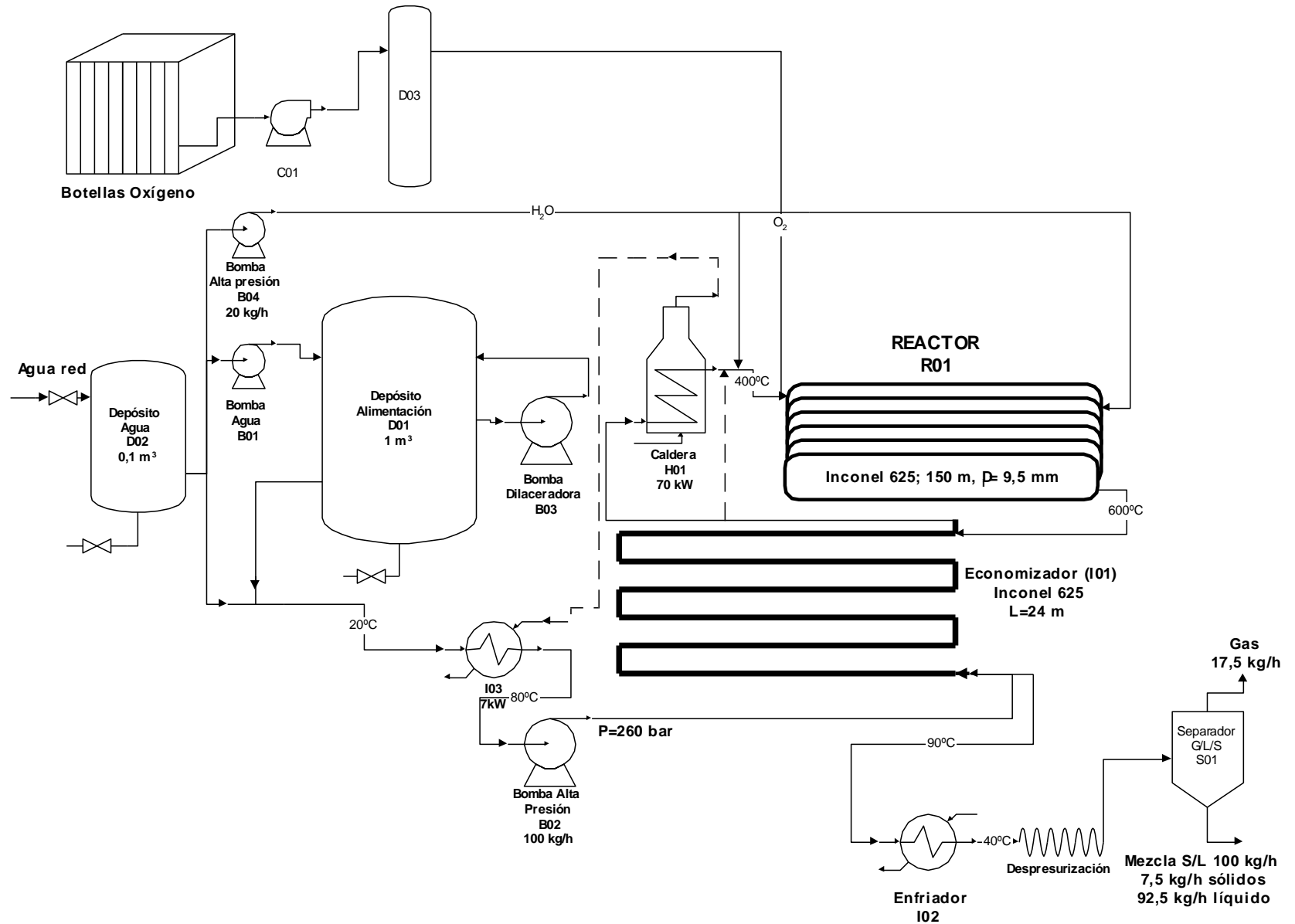
Capacidad: 25 l/h
Acero 316 L (9m)
Máx 550 °C y 280 bar

IV. Participación UCA en Proyectos HO de LODOS

- En 2006 EMASESA y ABENGOA firman el Proyecto OSCAR
- **Objetivo: Optimización del proceso y aprovechamiento energético**
- En 2007 UCA diseña la planta
- Durante 2008-2009 se construye la planta
- En primer semestre de 2010 UCA lleva a cabo la puesta en marcha
- En 2017 se retoman las experiencias

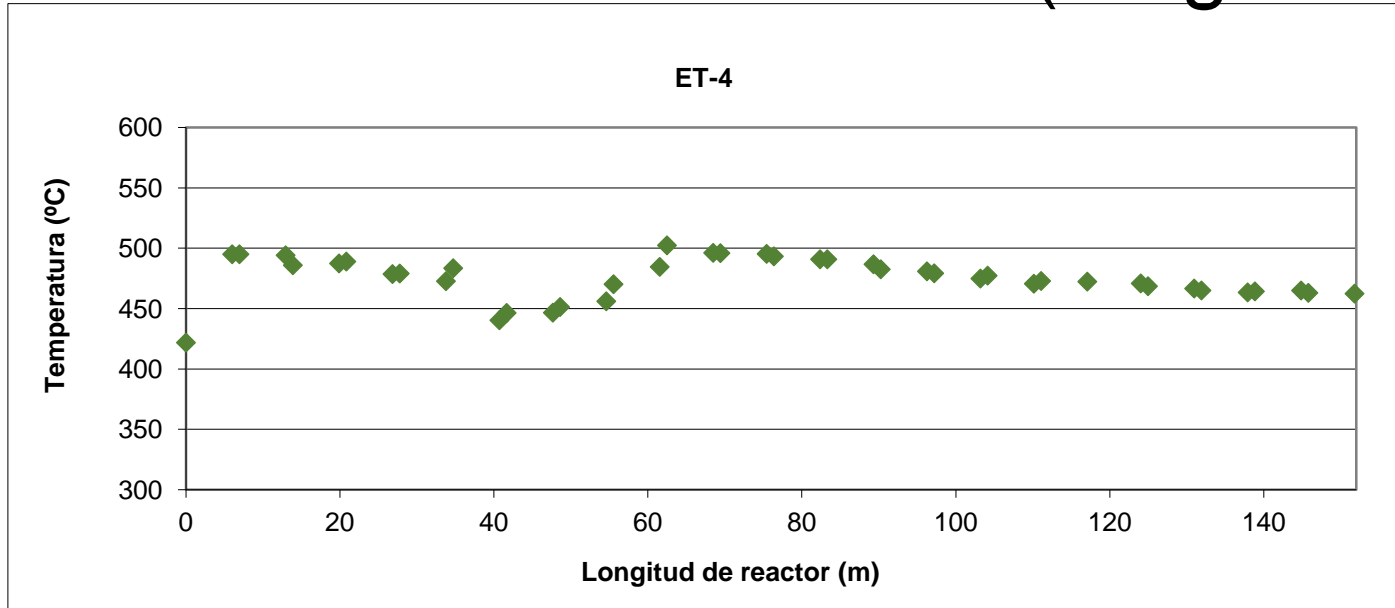


ESQUEMA DE LA PLANTA OSCAR



EXPERIENCIAS EN LA PLANTA OSCAR

OXIDACIÓN DE ETANOL (40 g O₂/l)



Composición gaseosa	
23,5	%O ₂
27	%CO ₂
7,3	%CO
4,3	%CH ₄
0	%H ₂

Prueba	Et-4
Temperatura promedio	472,90
Caudal principal (kg/h)	93,02
Caudal línea oxidante (kg/h)	28,34
Caudal línea gasificación (kg/h)	24,10
Caudal línea IPA (kg/h)	0,00
Caudal total (kg/h)	145,46
DQO_i (gO₂/l)	38,20
Exceso O₂	0,97
Tiempo residencia (s)	26,45
%Eliminación	99,5

Puntos clave de la Planta

- Instalada en una EDAR
- Unidades Transportables
- Alto nivel de instrumentación
- Completamente controlada y automatizada



➔ **Proyecto LIFE_Lo2x:** *Co-oxidación en agua supercrítica (COASC) de lodos de depuradora y residuos*

Operación con Lodos Mixtos 7-10% m.s.:

- **Caudal Alimentación:**
- **DQO Alimentación:**
- **Presión:** 230 bar
- **Caudal O₂:** 30 Kg
- **Temperatura máxima:**
- **Operación Autónoma:**
- **Tiempo de operación:**

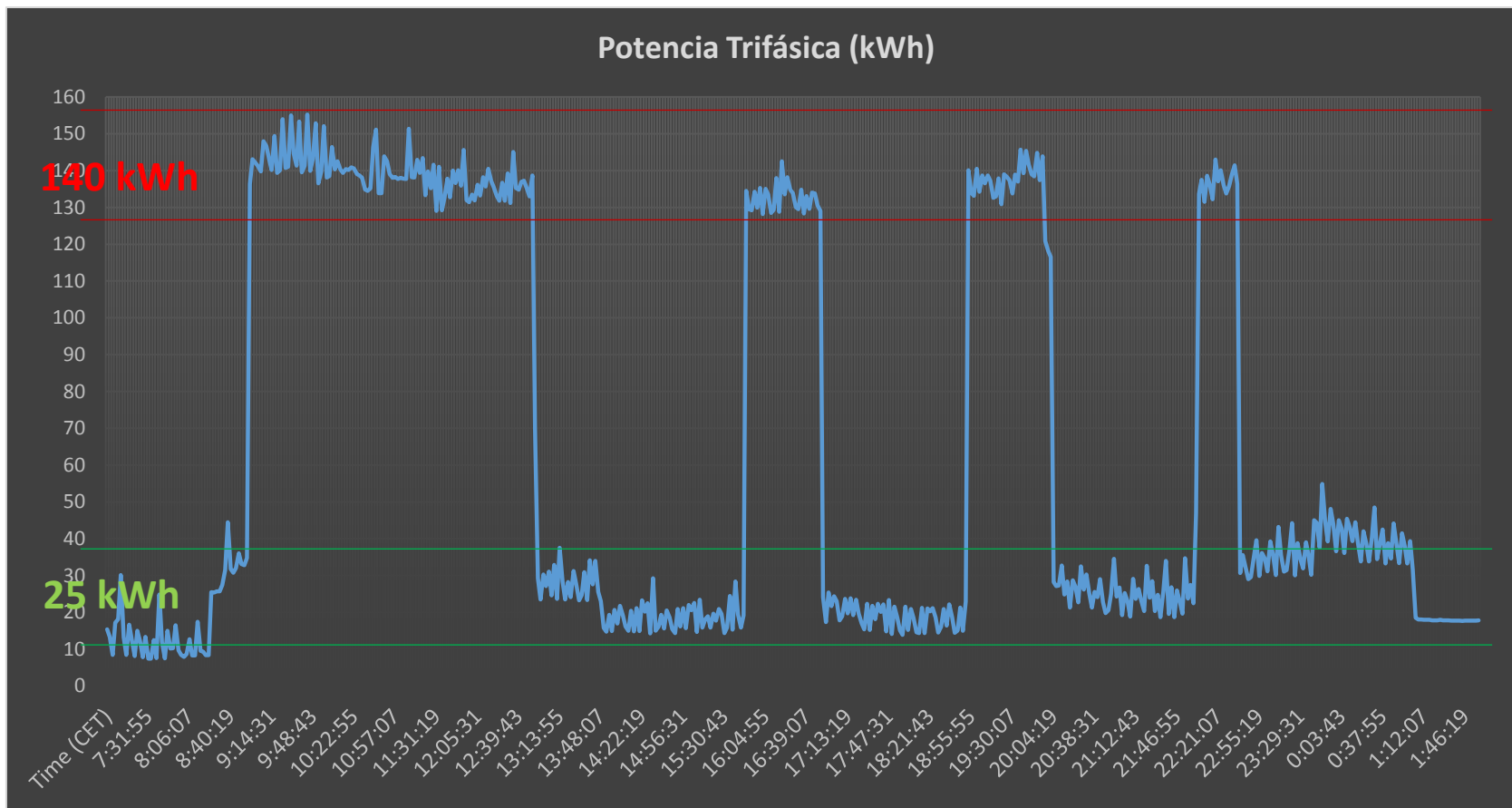




Proyecto LIFE_Lo2x: *Co-oxidación en agua supercrítica (COASC) de lodos de depuradora y residuos*



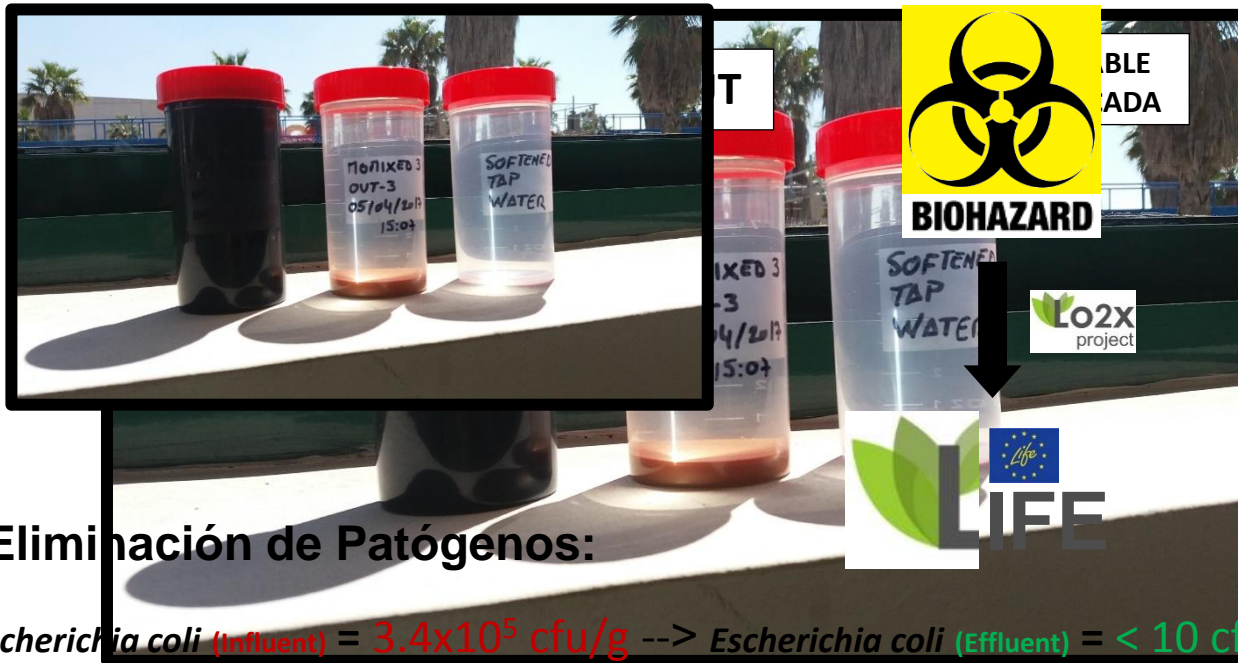
Operación con Lodos Mixtos 7-10% m.s.:



➔ **Proyecto LIFE_Lo2x:** *Co-oxidación en agua supercrítica (COASC) de lodos de depuradora y residuos*



Operación con Lodos Mixtos 7-10% m.s.:



Eliminación de DQO

90% - > 99%

Efluente Gaseoso

NO₂ < 0.1 ppm

SO₂ < 0.5 ppm

NO < 1 ppm

NH₃ < 1 ppm

Eliminación de Patógenos:

Escherichia coli (Influent) = 3.4×10^5 cfu/g --> *Escherichia coli* (Effluent) = < 10 cfu/mL [ISO 16649-2:02]

Clostridium perfringens (Influent) = 1.4×10^5 cfu/g --> *Clostridium perfringens* (Effluent) = < 10 cfu/mL [ISO 7937:2005]

Salmonella spp. (Influent) = presence/25g --> *Salmonella spp.* (Effluent) = absence/25g [PAB018 PCR]