

# FT-TER-004

FICHAS TÉCNICAS  
DE ETAPAS DE PROCESO DE  
PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES  
DE LA INDUSTRIA TEXTIL

## OZONIZACIÓN

**SERIE: TRATAMIENTOS TERCARIOS**

TÍTULO	<b>OZONIZACIÓN (FT-TER-004)</b>
Fecha de elaboración	Septiembre de 2014
Revisión vigente	

**OZONIZACIÓN (FT-TER-004)**

<b>Fecha</b>	Septiembre 2014		
<b>Autores</b>	Pablo Ures Rodríguez Alfredo Jácome Burgos Joaquín Suárez López		
<b>Revisado</b>			
<b>Modificaciones</b>	Fecha	Modificado por:	Objeto de la modificación:

# ÍNDICE

---

1. INTRODUCCIÓN
2. FUNDAMENTOS SOBRE OZONIZACIÓN
  - 2.1. Propiedades del ozono
  - 2.2. Ventajas y desventajas del empleo de sistemas de ozono
3. DISEÑO Y OPERACIÓN DE LOS SISTEMAS DE OZONO
  - 3.1. Preparación del aire
  - 3.2. Alimentación eléctrica
  - 3.3. Generación de ozono
  - 3.4. Contactor de ozono
  - 3.5. Destrucción del ozono en exceso
4. APLICACIONES EN EL TRATAMIENTO DE AGUA EN LA INDUSTRIA TEXTIL
  - 4.1. Aplicaciones en el tratamiento de aguas naturales para preparación de aguas de proceso
  - 4.2. Tratamiento de agua residual
5. PARÁMETROS Y ESTRATEGIAS DE CONTROL
6. RENDIMIENTO

## BIBLIOGRAFÍA

ANEXO 1.- EJEMPLOS DE DISEÑO A ESCALA REAL

ANEXO 2.- DESCRIPCIÓN GRÁFICA DE UNIDADES DE PROCESO

---

## 1. INTRODUCCIÓN

El ozono es una sustancia química conocida por su alto poder oxidante. En las últimas décadas, y debido especialmente al endurecimiento progresivo de los objetivos de vertido a medio natural, los tratamientos con ozono son una de las técnicas de tratamiento avanzado con implantación en el tratamiento de aguas residuales textiles.

El presente documento de revisión está fundamentalmente basado en el texto *Ozonation of Water and Wastewater* de Gottschalk et al, el capítulo Ozonation presente en *Handbook of Environmental Engineering, Volume 3: Physicochemical Treatment Processes* (Nazih et al) y *Design Manual: Municipal Wastewater Disinfection* (US EPA, 1986), con aportes de artículos y otros documentos específicos sobre el tratamiento de efluentes textiles.

## 2. FUNDAMENTOS SOBRE OZONIZACIÓN

### 2.1. Propiedades del ozono

El ozono es un gas inestable que se produce cuando moléculas de oxígeno se disocian en oxígeno atómico y posteriormente colisionan con otra molécula de oxígeno. La fuente de energía para disociar la molécula de oxígeno puede ser producida comercialmente y también puede ocurrir de forma natural. Algunas fuentes naturales para la producción de ozono son la luz ultravioleta procedente del sol y los rayos durante una tormenta.

La estabilidad del ozono, sin llegar a ser alta, es mayor en aire que en agua. En ausencia de fosfatos y carbonatos y a pH 7 se ha observado una vida media de 8 minutos en agua.

En aire o agua, la estabilidad del ozono es muy dependiente de la temperatura. La vida media a temperatura ambiente varía entre 20-100 h mientras que a 250°C tan sólo 0.04-0.4 s. Esta característica del ozono es importante para el diseño, porque **la refrigeración de los generadores de ozono es necesaria**.

Del mismo modo, una buena ventilación de la localización del ozonizador será necesaria y **el ozono sobrante contenido en el sistema deberá ser destruido**.

El ozono es una sustancia explosiva a concentraciones superiores a 240 g/m<sup>3</sup>, poco probable, puesto que normalmente no se alcanzan en los generadores concentraciones superiores a 50 g/m<sup>3</sup>.

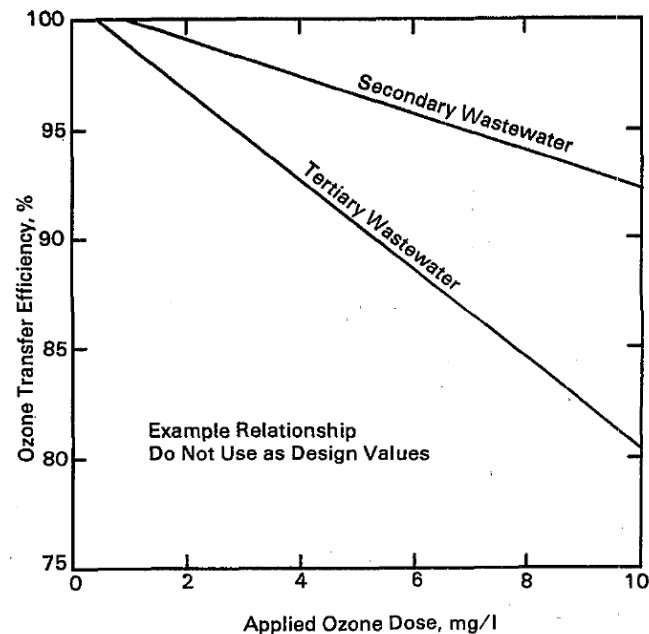


Figura 1.- La eficiencia de transferencia de ozono disminuye conforme la demanda de ozono del agua residual disminuye (US EPA, 1986).

El ozono es, además, una sustancia **parcialmente soluble en agua**. La eficiencia de transferencia (*TE – transfer efficiency*) se ha demostrado como función del área de las dos fases en contacto (gas-líquido), el potencial de transferencia (dependiente de la concentración del gas en el líquido) y un coeficiente de transferencia. A una determinada dosis de ozono, un agua residual de baja calidad presentará una mayor demanda de ozono y la TE será mayor (US EPA, 1986).

El ozono es un agente oxidante fuerte, poseyendo un potencial de oxidación de 2.07 V. Reacciona con compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en aguas naturales o residuales. Estas reacciones se denominan típicamente, reacciones de “demanda de ozono”.

## 2.2. Ventajas y desventajas del empleo de sistemas de ozono

El empleo de sistemas de ozonización posee las siguientes ventajas (Nazih, 2005 y Sharma, 2013):

- a) Posee un poder de oxidación elevado y requiere un corto tiempo de reacción, lo que posibilita la eliminación de patógenos en pocos segundos.
- b) Oxigena el agua de forma posterior al tratamiento.
- c) Oxida el hierro y el manganeso, o los sulfuros.
- d) Destruye y elimina algas (aguas naturales) y bacterias (naturales y residuales).
- e) Reacciona y elimina la materia orgánica siendo posible su total mineralización.
- f) Desaparece rápidamente del agua, evitando efectos residuales indeseables.
- g) Requiere poco espacio.
- h) No da lugar a residuos concentrados que requieren tratamiento posterior como el empleo de membranas o materiales consumibles para su gestión como el “carbono agotado” de la adsorción en carbón activo.
- i) Elimina olores desagradables.

Por otra parte, presenta una serie de desventajas (Nazih, 2005 y Sharma, 2013):

- a) Es tóxico (la toxicidad es proporcional a la concentración y el tiempo de exposición) aunque el riesgo que supone es bajo.
- b) El coste de la ozonización es alto.
- c) La instalación puede ser compleja.
- d) Se requiere la instalación de equipos de destrucción de ozono sobrante en el reactor de ozono para prevenir la toxicidad.
- e) Puede producir aldehídos, cetonas y bromatos indeseados en reacción con determinados tipos de compuestos que puede ser necesario controlar.
- f) No deja un desinfectante residual en el sistema de distribución, por lo que se puede requerir de una post-cloración, en caso que precisar desinfección del agua.
- g) Es mucho menos soluble en agua que el cloro: por consiguiente, requiere de equipos de mezclado especiales.
- h) No oxidará algunos compuestos orgánicos refractarios o los oxida de forma demasiado lenta como para considerarlo significativo en la práctica, lo que puede requerir la adición de reactivos adicionales (Ver AOPs en el apartado 4.2).
- i) No elimina minerales disueltos y sales.

### 3. DISEÑO Y OPERACIÓN DE LOS SISTEMAS DE OZONO

Los cinco elementos principales de un sistema de ozonización son:

1. Preparación del aire de aporte o de la alimentación de oxígeno.
2. Alimentación eléctrica
3. Generación de ozono
4. Contacto con el ozono
5. Destrucción del ozono residual

#### 3.1. Preparación del aire

Se recomienda que el aire ambiente se seque a un punto de rocío máximo de  $-65^{\circ}\text{C}$  antes de ser usado en un sistema de ozonización.

Se instalan, a su vez filtros post- desecado para eliminar partículas con diámetros menores a  $0.3\text{-}0.4\ \mu\text{m}$ . Se recomienda la filtración en dos etapas. El filtro de la primera etapa elimina partículas superiores a  $1\ \mu\text{m}$  y la segunda etapa elimina partículas superiores a  $0.3\text{-}0.4\ \mu\text{m}$  de diámetro.

**Los sistemas de alimentación de aire pueden secar aire ambiente o emplear oxígeno puro.** El empleo de oxígeno puro tiene algunas ventajas que deben ser sopesadas frente a su coste añadido. La mayor parte de los proveedores de equipamientos de ozono a gran escala consideran que es efectivo en cuanto al coste emplear aire ambiental para sistemas de ozono con una capacidad de generación inferior a  $1590\ \text{Kg/d}$ . Por encima de este ratio de producción, el empleo de oxígeno parece ser más efectivo en cuanto al coste. Los sistemas de secado de aire ambiente consisten en desecantes (con algún material adsorbente), empleados normalmente en conjunción con desecantes de compresión y refrigeración en equipos de generación de cantidades de ozono grandes y moderadas. Los sistemas muy pequeños (hasta  $0.044\ \text{m}^3/\text{s}$ ) pueden emplear sistemas de secado de aire como tan sólo dos desecantes de adsorción (sin compresión ni refrigeración). Estos sistemas emplean sílica gel, alúmina activada, o tamices moleculares para secar el aire al punto de rocío deseado ( $-65^{\circ}\text{C}$ ).

Los sistemas de alimentación de aire empleados para la generación de ozono se clasifican como de baja, media o alta presión de operación. El tipo más común es el sistema que opera a presión media en un rango que va de  $0.7$  a  $1.05\ \text{kg/cm}^2$ . Los sistemas de alta presión trabajan entre  $4.9$  a  $7.03\ \text{kg/cm}^2$  y reducen la presión de forma previa al generador de ozono. Los sistemas de presión baja y alta tienen su aplicación a escala baja-media. En la mayor parte de los sistemas de contacto con ozono se emplean sistemas de media y alta presión en conjunción con la mayor parte de los generadores de ozono. Los sistemas de baja presión operan a presiones sub-atmosféricas, usualmente creadas por una turbina sumergida o u otro tipo de contactores que generen un vacío parcial entre el sistema de preparación de aire y el ozonizador.

La decisión sobre el empleo de un sistema de alta, baja o media presión está basada, habitualmente en una evaluación cualitativa de los requerimientos de mantenimiento potencial, así como en la evaluación de la inversión y los costes de operación.

En la Figura 2 muestran diagramas esquemáticos de sistemas de pretratamiento de baja y alta presión de alimentación de gas. La Figura 2a es a la vez representativa de un sistema de media presión, pero requiere una válvula de reducción de presión previa al generador de ozono, como se muestra en la Figura 2b. Cada diagrama ilustra un proceso de doble componente mostrando la flexibilidad deseada para el equipo provisionado.

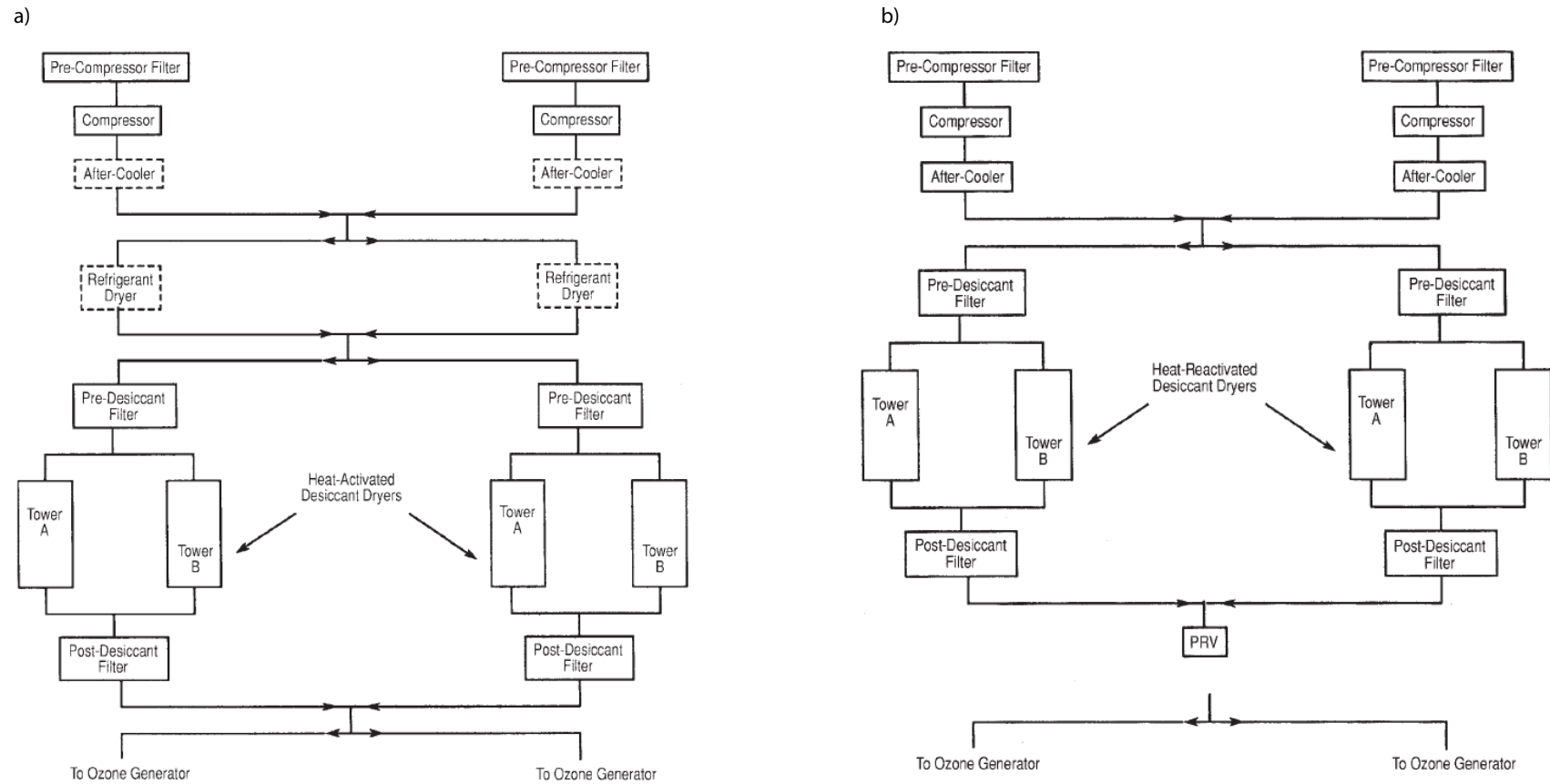
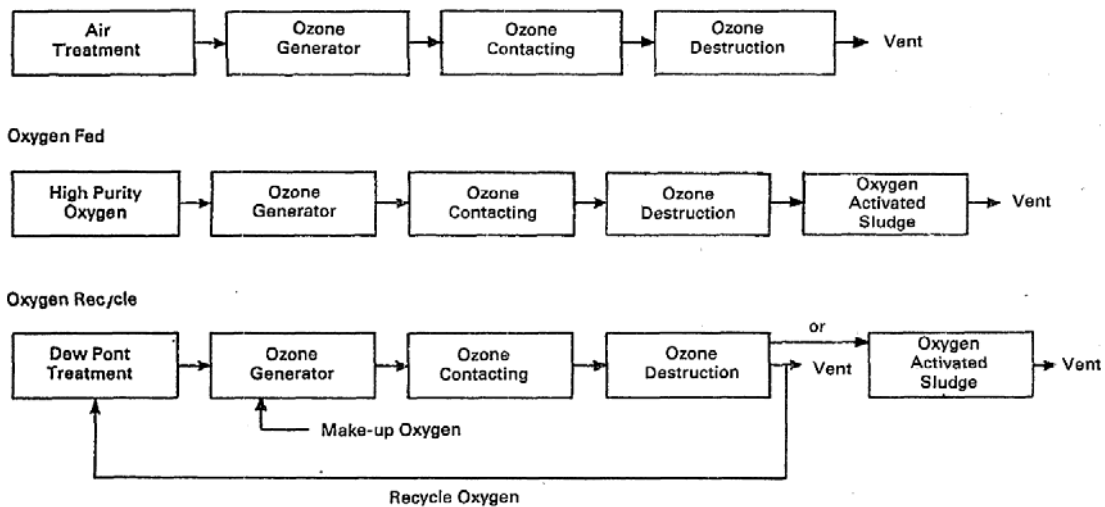


Figura 2.- Diagrama esquemático de un sistema de tratamiento de aire de alimentación de baja presión -izq.- y de alta presión -der. (US EPA, 1986).

## Empleo de oxígeno como gas de alimentación

Para muchas aplicaciones, el oxígeno puro es más atractivo como gas de alimentación que el aire por las siguientes razones:

- Tiene una densidad de producción mayor (mayor ozono producido por unidad de área de dieléctrico).
- Requiere menor consumo de energía (energía suministrada por unidad de área de dieléctrico).
- Básicamente tiene la capacidad de generar el doble de ozono por unidad de tiempo (para el mismo consumo energético); esto significa que la generación de ozono y el equipo de contacto pueden ser dimensionados a la mitad de tamaño cuando se emplea oxígeno para generar y hacer contactar la misma cantidad de ozono.
- Se manejan menores volúmenes de gas al trabajar con oxígeno en lugar de aire, para la misma producción de ozono. Por consiguiente los equipos auxiliares son menores con alimentación de gas oxígeno que con aire.
- Si se emplea un sistema de paso continuo, la recuperación de gas y el equipo de pretratamiento se eliminan.
- La eficiencia de transferencia de ozono es mayor debido a la mayor concentración de ozono obtenida.



**Figura 3 Diagrama con las distintas opciones de alimentación de gas al ozonizador (US EPA, 1986).**

Una práctica común de los sistemas alimentados con  $O_2$  es el empleo del gas sobrante del ozonizador en las soplantes de un tratamiento biológico convencional, si la ETP posee tal tratamiento (figura 3). Esta práctica añade la dificultad de balancear el flujo de oxígeno para que se ajuste a las necesidades de ambos procesos (US EPA, 1986)

Sin embargo, las implicaciones económicas deben de ser sopesadas frente a la inversión de capital requerida para la generación de oxígeno *on-site* o los costes de operación asociados con la compra de oxígeno líquido producido *off-site*.

Actualmente, se manejan dos métodos de producción de oxígeno *on-site* para la generación de ozono: adsorción por cambio de presión (*PSA-pressure swing adsorption*) del oxígeno del aire o producción criogénica (licuación y destilación fraccionada).

En la mayor parte de las plantas que emplean producción *on-site* de ozono, se incluye un sistema de almacenamiento de oxígeno líquido de reserva.

El sistema PSA de producción de oxígeno, por ejemplo, se provisiona para demandas de 90 a 27.000 kg/d de oxígeno. Este rango de producción podría alimentar ozono al tratamiento de agua al 6% en concentración de oxígeno con una dosis de 4 mg/L y un caudal de agua de entre 0.02 a 5 m<sup>3</sup>/s. Los equipos de obtención criogénica resultan prácticos para producciones mayores; demandas de 20 a 20.000 ton/d de producción de oxígeno.

### 3.2. Alimentación eléctrica

El voltaje y la frecuencia suministrada al generador de ozono es variable como medio de control de la cantidad y caudal de ozono producido.

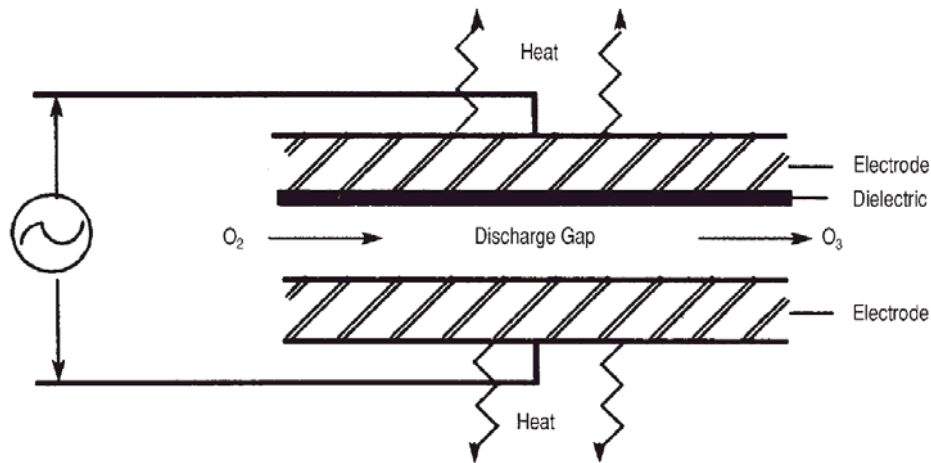
Los generadores de ozono emplean altos voltajes (>10.000 V) o corriente eléctrica de alta frecuencia (hasta 2.000 Hz), requiriendo una serie de consideraciones técnicas. Los cables eléctricos deben estar apropiadamente aislados;



los transformadores de alto voltaje deben mantenerse en un ambiente fresco y los transformadores deben estar, al mismo tiempo protegidos de la contaminación de ozono, que puede ocurrir por pequeñas fugas de ozono. Los transformadores de alta frecuencia y voltaje deben ser unidades de alta calidad específicas para la operación con ozono. El suministrador del ozonizador debe hacerse responsable del diseño y provisión de los subsistemas eléctricos.

### 3.3. Generación de ozono

El ozono empleado para tratamiento de agua se genera habitualmente empleando una célula de descarga en corona. Esta técnica produce concentraciones de ozono suficientemente altas (por encima del 1% en peso) para solubilizar suficiente ozono y para alcanzar los valores de TC (tiempo de contacto) requeridos.



**Figura 4.- Sección de los elementos principales de una corona de descarga en el generador de ozono (US EPA en Nazih).**

El ozono se puede generar también por técnicas de radiación de UV, pero tan sólo a concentraciones máximas de 0.25% en peso.

La célula de descarga, como se muestra en la Fig. 4, consiste en dos electrodos separados por un espacio de descarga y un material dieléctrico, a través del cual se mantienen altas diferencias de potencial. Se establece un flujo de aire enriquecido en oxígeno, oxígeno puro o aire, seco y frío entre los electrodos y se produce el ozono. Diseños más recientes emplean frecuencias medias y altas en lugar de altos voltajes y frecuencias bajas, para generar el ozono. En la Figura 5 se destacan los componentes esenciales de un generador de descarga en corona. Si se emplea aire ambiente, el generador produce aire seco y frío conteniendo 1-3,5% en ozono (en peso). Cuando se emplea oxígeno puro, la concentración de ozono producido es aproximadamente el doble que la producida con aire ambiente (hasta 8-9% en peso).

Los generadores de ozono más comunes hallados comercialmente son:

- Tubo horizontal, un electrodo enfriado en agua
- Tubo vertical, un electrodo enfriado en agua
- Tubo vertical, los dos electrodos enfriados (en agua o en aceite)
- Placa, enfriada en aire o agua.

Las condiciones de partida de estos generadores pueden ser subdivididas en:

Baja frecuencia (60 Hz) con alto voltaje (>20.000V);  
 Media frecuencia (600 Hz), medio voltaje (<20.000 V);  
 Alta frecuencia (>1.000 Hz) y bajo voltaje (<10.000 V)

Actualmente, las unidades de baja frecuencia y alto voltaje son las más comunes, pero las mejoras recientes en electrónica hace cada vez más disponibles los equipos de alta frecuencia y bajo voltaje.

El empleo del generador de ozono al 60-70% de su capacidad es la más efectiva en cuando al coste. Por lo tanto, en una planta de tratamiento que requiera normalmente 45 kg/d de ozono y 68 kg/d en periodos de consumo máximo, resultará acertada la adquisición de tres generadores, cada uno diseñado para 27 kg/d y emplear los tres

a un 65% de su capacidad en condiciones normales de producción. Esta medida satisfará demandas máximas y uno de los generadores estará disponible para tener periodos de *standby* durante periodos de baja demanda o de mantenimiento de los equipos

### 3.4. Contactor de ozono

Debido a que el ozono es tan sólo parcialmente soluble en agua, una vez ha sido generado debe entrar en contacto con el agua para poder reaccionar. Con este objetivo, se han desarrollado muchos tipos de contactores de ozono. El diseño típico consiste en **contactores multietapa** que emplean difusores de burbuja fina en profundidad. Han surgido alternativas más recientes que proporcionan opciones para pequeños sistemas empleando **tecnologías de inyección lateral a la corriente** que eliminan la necesidad de la inyección de burbuja fina. Hay disponibles, además, **unidades modulares** que incluyen un separador de gases que fusionan y eliminan el gas en exceso que resulta de la adición de ozono y un tubo Venturi empleado para inyectar y disolver el ozono en una corriente de alimentación. Estos sistemas permiten alternativas en la inyección del ozono en el interior de un tanque estanco o una tubería.

El ozono puede ser generado en presión positiva o negativa. Si se genera en presión positiva, el contactor más frecuentemente empleado es un difusor en doble cámara de placa porosa, con una columna de agua de 4.8 m. Con este método, el aire rico en ozono sale del generador de ozono a aproximadamente  $1.05 \text{ kg/cm}^2$  y pasa a través de los difusores porosos en la base de la columna. Las burbujas finas, que contienen ozono y aire (u oxígeno) suben lentamente a lo largo de la columna, el ozono se transfiere (disuelve), y se producen las reacciones de oxidación. La altura de 4.8 m maximiza la cantidad de ozono transferida de las burbujas de conforme ascienden por el contactor.

Otros tipos de contactores de presión positiva incluyen módulos de columnas, mezcladores estáticos y agitadores de alta velocidad.

Cuando se genera el ozono en presión negativa, la acción de vacío introduce la mezcla de ozono desde los generadores, aportando el contacto en la medida en la que el gas se mezcla con el flujo de agua como con una turbina sumergida. Otros métodos comunes de usar la presión negativa se producen empleando inyectores o válvulas de aguja.

- **Energía adicional**

Los sistemas con difusores y contactores en módulos de torre no requieren más energía que la empleada para la generación de ozono. Los agitadores de alta velocidad, mezcladores estáticos y todos los contactores de presión negativa sí requieren energía adicional.

- **Control del ozono residual**

Debido a la variación de la concentración de ozono a través del contactor es importante **controlar los niveles de ozono residual al menos en dos puntos del equipo**. En casos en los que se produce tratamiento en doble cámara el control se puede producir, por ejemplo el punto de salida del agua de cada cámara.

- **Tiempo de contacto del ozono**

El control absoluto del **tiempo de contacto del ozono (T)** no resulta simple, debido a que el objetivo de adición de ozono al agua precisa de la maximización de la mezcla de un gas parcialmente soluble en un líquido. Cuanto más completo resulte el contacto, menor será el tiempo de residencia para el agua en la cámara de contacto. Como resultado, cuando mejor sea la mezcla, menor será el tiempo de residencia hidráulico requerido en el proceso. Tan sólo en los casos en los que el flujo en el ozonizador se aproxime a un comportamiento de flujo pistón, se podrá considerar el **tiempo de residencia hidráulico (HRT)** como tiempo de reacción (T).

**Cuanto mayor sea el número de cámaras de contacto conectadas en serie, más cercano al flujo de tipo pistón será el comportamiento del fluido.**

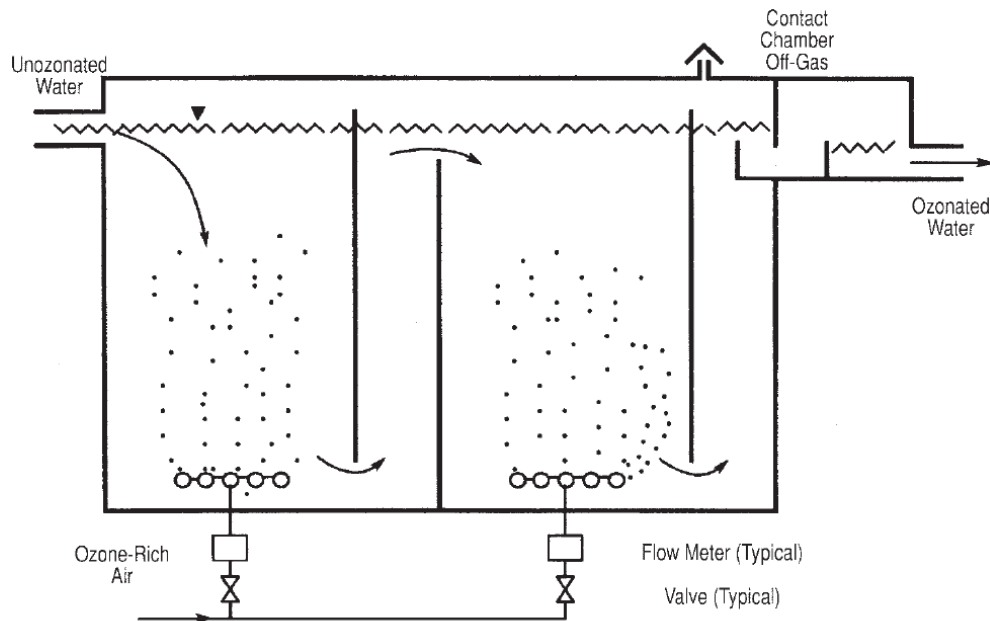


Figura 5.- Vista en sección de un contactor de ozono con difusores de burbuja en dos etapas (US EPA, 1986).

### Consideraciones de diseño

Las consideraciones de diseño a tener en cuenta para maximizar la transferencia de ozono:

- La **cámara de contacto** debe ser tan **profunda** como sea posible. Preferiblemente superior a 5 m a nivel del mar y más profunda en elevaciones superiores, como 6 m a 2.440 m de altitud. La máxima profundidad vendrá delimitada por la máxima presión en el generador de ozono, que es normalmente 103 kPa.
- Las **burbuja**s formadas por los difusores se encuentra entre **2 y 3 mm de diámetro**.
- El contactor tendrá, **al menos dos líneas independientes** con compartimentos aislados de gas residual para permitir la operación en continuo durante procesos de inspección y limpieza.
- El contactor debe tener **características que aproximen el flujo a un tipo-pistón ideal**, evitando la generación de zonas turbulentas en la medida de lo posible:
  - Un mínimo de dos o tres, y preferiblemente más, etapas separadas.
  - Cada etapa puede estar correctamente separada de las otras etapas, no dejando lugar a la formación de vórtices (por ejemplo, instalando zonas de drenaje en la base de las paredes de separación entre cámaras).
  - Cada etapa debe tener instalado un drenaje para ayudar a su limpieza (una o dos veces por año).
- El contactor debe tener **entre 1.2-1.8 m de espacio de cabecera** (*headspace*) para permitir la formación de espumas.
- Cada set de **difusores** debe tener una **válvula de control de flujo** en su tubería y un medidor de flujo independiente. En la primera etapa se instalará un número mayor de difusores para dar servicio a la mayor demanda de ozono en esta etapa y por lo tanto proveer capacidad para mantener una concentración uniforme de oxidante residual en todas las etapas en contacto con el fluido. El resto de los difusores puede ser distribuido de forma homogénea en el resto de las etapas de tratamiento.
- El **flujo** de agua residual debe ser **en contracorriente** al flujo gaseoso para maximizar la eficacia en la transferencia de ozono.
- Los medios en contacto deben estar hechos de hormigón para construcción impermeable y resistente al ozono (e.g. Hypalon).
- Las **cámaras de contacto** deben estar **cubiertas y selladas** lo más posible. Se ha empleado en numerosas ocasiones un sellado con *Sika-flex* compuesto 1-A cubierto con alquitrán *epoxy* o una cobertura de teflón. Sin embargo, el sellado es difícil de mantener y se puede producir **fugas** periódicas

en la cobertura de la cámara. Se sugiere que el cubrimiento esté a cielo abierto. También las cámaras pueden tener la posibilidad de trabajar a presiones negativas.

- El sistema de **tuberías** para gas-ozono debe estar hecho en **acero inoxidable** preparado para sistemas de ozono a presión positiva. Se recomiendan además:
  - Soldadura con técnica TIG (Tungsten Inert Gas).
  - Acero inoxidable 304L o 316L Sch 10
  - Conexiones con bridas, mejor que de rosca en las zonas en las que no se realice soldadura.
- Las líneas de muestreo del gas ozono de alimentación y el gas sobrante del contactor deben ser de acero inoxidable o de teflón en tramos de recorrido corto.

### 3.5. Destrucción del ozono en exceso

El ozono sobrante de la unidad de contacto debe ser destruido o eliminado antes de salir al medio ambiente.

La concentración de gas ozono debe bajar de unos 500 ppm a 0.1 ppm en volumen, aproximadamente.

Existen cuatro **métodos principales para la eliminación de ozono** en exceso:

1. Destrucción térmica (calentando los gases a 300-350 °C).
2. Destrucción térmica/catalítica.
3. Destrucción catalítica (con catalizadores metálicos o óxidos metálicos).
4. Carbón activo humedecido (Empleado de forma extensiva en plantas europeas pequeñas, caudal de tratamiento <7500 m<sup>3</sup>/d).

Cuando el ozono se genera con aire, destruir el ozono en exceso es más efectivo que recircular los gases a través del sistema de preparación de aire y el generador de ozono. Cuando el ozono se genera de oxígeno puro, destruir el ozono y descargar el oxígeno en exceso puede ser más efectivo (en cuanto al coste) que destruir el ozono en exceso y secar y reciclar el oxígeno en exceso.

## 4. APLICACIONES EN EL TRATAMIENTO DE AGUA EN LA INDUSTRIA TEXTIL

Las aplicaciones de los procesos de ozonización como parte del tratamiento de aguas en la industria textil se puede encontrar como:

- Preparación de aguas de proceso. Eliminación de color, materia orgánica y desinfección.
- Tratamiento de efluentes de procesos húmedos industriales: Con fines de eliminación de color, toxicidad y materia orgánica biodegradable. Forma también parte de procesos de reciclaje de efluentes.

### 4.1. Aplicaciones en el tratamiento de aguas naturales para preparación de aguas de proceso

Se recomienda en situaciones en las que existan problemas con los DBPs (*disinfection by products*). Se ha mostrado efectivo inactivando *Cryptosporidium* y microcistinas.

A su vez, se ha probado que el ozono es una herramienta efectiva para evitar el recrecimiento de plagas en el seno de la red de abastecimiento, como es el caso del mejillón cebra o para el control de crecimiento de determinadas algas e inactivando *zooplacton* que puede ser posteriormente eliminado por floculación y filtración (Nazih, 2005).

También se puede emplear ozono para precipitar metales en aguas subterráneas con contenido de hierro y manganeso y baja concentración de sustancias orgánicas.

Se considera que las sustancias húmicas son la causa principal de la presencia de color en aguas naturales. De acuerdo con diferentes autores, **una dosis de ozono de entre 1-3 mg O<sub>3</sub>/mg C conduce a una eliminación de color casi absoluta**. Las dosis de ozono a aplicar para obtener objetivos de color altos pueden ser muy altas. Resulta

interesante marcar que cuando la dosis de ozono es suficiente, la estructura orgánica se modifica de tal manera que pueda decrecer la demanda de cloro final en el proceso de desinfección. Puede encontrarse en tratamiento de aguas naturales como un medio para eliminar químicos orgánicos sintéticos, obteniendo, por lo general  $\text{CO}_2$  y COVs, ambos gases que pueden ser eliminados por *stripping*.

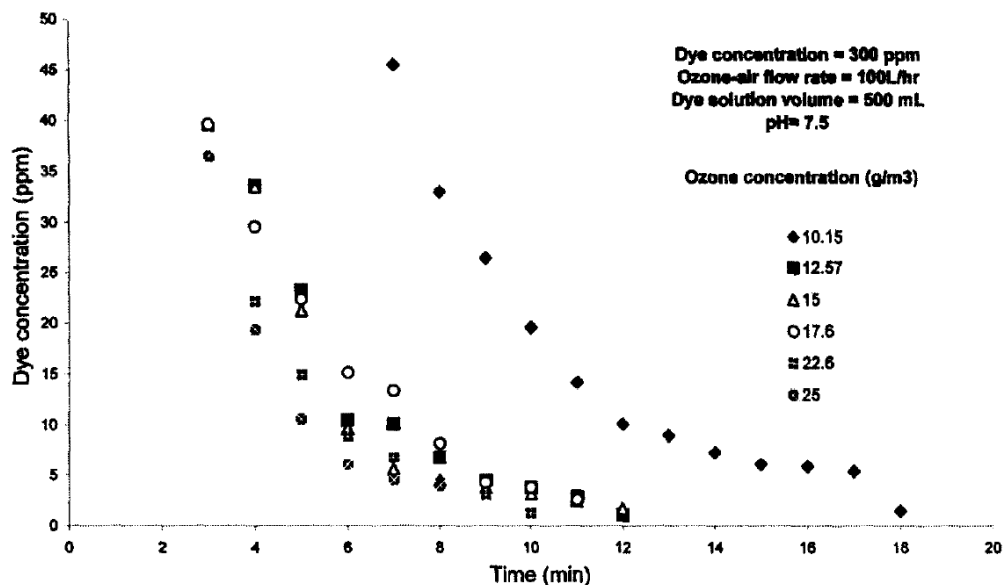
#### 4.2. Tratamiento de agua residual

Se plantea como tratamiento a escala industrial de agua residual con empleo de instalaciones de ozonización a sistemas con una capacidad de generación de ozono superior a unos 0.5 kg por hora. Estos tratamientos se pueden clasificar como (Gottschalk, 2000):

- Incluidos en el tratamiento global del efluente (en procesos químicos; o combinaciones: químico/biológico y o físico-químico).
- Como parte de un pretratamiento industrial encaminado a reciclaje de agua o a descarga indirecta a una EDAR.
- Como medio para obtener objetivos de vertido en determinados compuestos específicos, debido a su toxicidad, color decrecimiento en parámetros agrupados (DQO o COD), desinfección, o eliminación de partículas.

##### • Eliminación de color

El empleo de oxidantes químicos como ozono, cloro o hipoclorito, peróxido de hidrógeno o permanganato potásico puede ser empleado para destruir el tinte y dar lugar a una solución incolora, cuyos productos de oxidación pueden ser eliminados por tratamiento biológico. El ozono elimina el color de todos los tipos de tinte, con excepción de los tintes de cuba y dispersos no-solubles, que reaccionan lentamente (Vandevivere, 1998).



**Figura 6.- Datos de tiempo vs concentración para distintas concentraciones de ozono en tratamiento de un tinte directo (Konsowa, 2003).**

En la Figura 6, se puede observar la evolución de la concentración de un tinte directo en función del tiempo y a distintas concentraciones de ozono. En este ejemplo, la dosis de ozono específica para la decoloración se encuentra en aprox. 0.02 g  $\text{O}_3$ /g tinte eliminado.

Los parámetros más determinantes en el estudio de la eliminación de color de aguas residuales textiles son:

- Flujo de aire ozonizado

- Concentración de colorante/s
- pH
- concentración de ozono en el gas
- Tiempo de contacto

• **Líneas de tratamiento**

De forma general, los sistemas de tratamiento con ozono suponen una mejora que puede adaptarse a distintas configuraciones previas de planta (Figura 7).

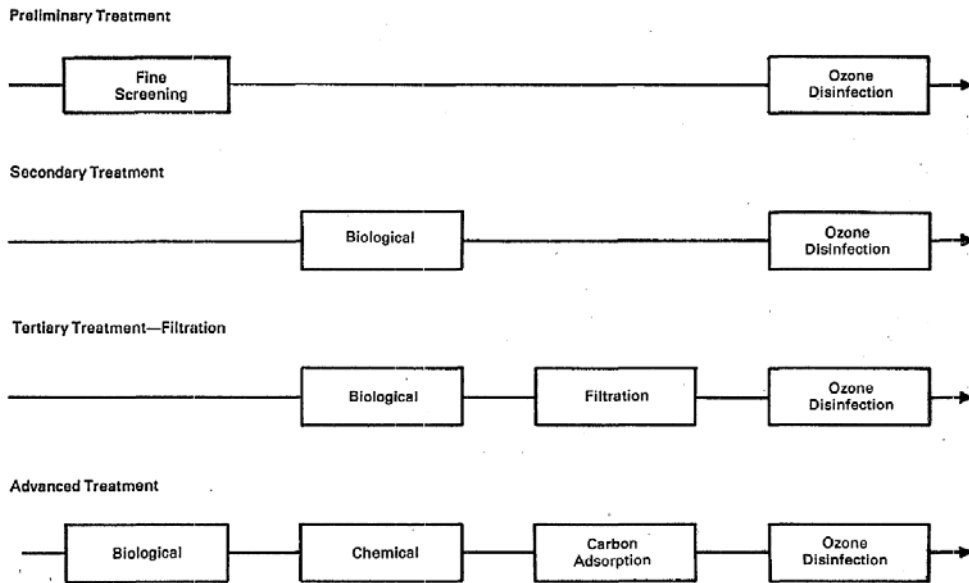
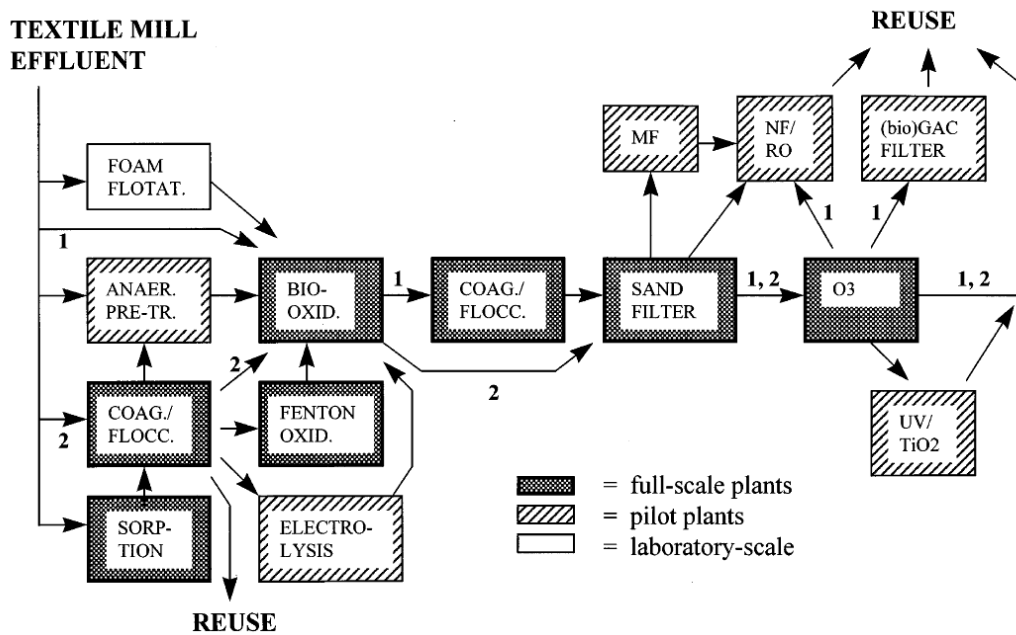


Figura 7 Ejemplo de esquemas de tratamiento con empleo de ozono (US EPA, 1986)

Asimismo, cuando el objetivo de tratamiento es la reutilización de efluentes, existen una serie de configuraciones de planta posibles (Figura 8).

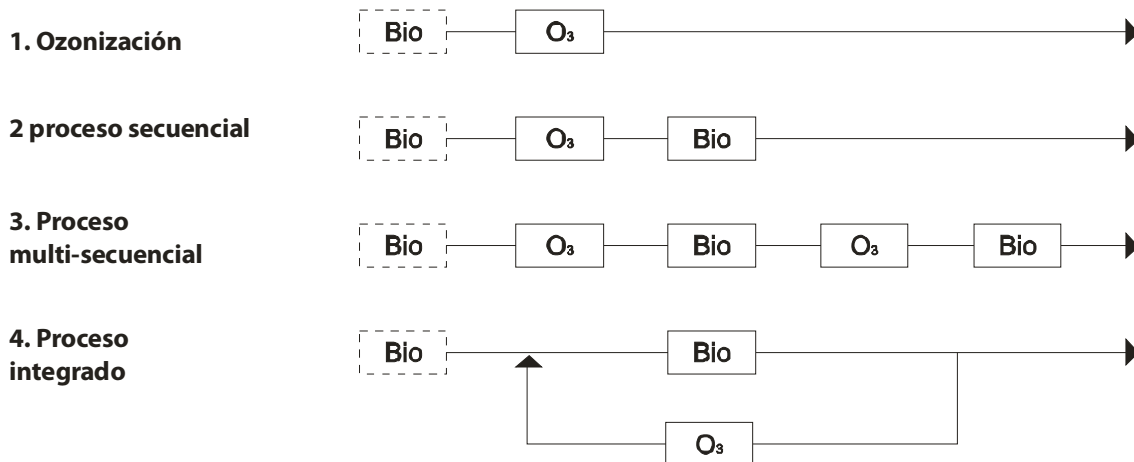


1: Alto Lura WWTP gestionada por CIDA Srl en el área de Como (Italia) tratando 22.000 m<sup>3</sup>/d de una mezcla consistente en 17% AR doméstica, 32% agua de lluvia, 51% efluente equalizado de fábricas de acabado textil (celulosa, lana, seda y fibras sintéticas).  
2: Levi's Strauss WWTP, Wervik (Bélgica).

**Figura 8.- Compilación de posibles procesos tecnológicos, comerciales y experimentales, para el tratamiento y reutilización de efluentes textiles, con empleo de ozono (modificado de Vandevivere, 1998).**

- **Procesos multietapa: ozonización y biodegradación**

El tratamiento biológico es habitualmente el proceso más eficiente en cuanto a la eliminación de contaminantes orgánicos. Desgraciadamente, no todos los contaminantes son biodegradables. Los diseños de tratamiento que combinan tratamientos de oxidación química con procesos biológicos están basados en la observación de que muchos de los productos de la oxidación de contaminantes biorefractarios son fácilmente biodegradables. El objetivo de la combinación de ambos procesos es el de minimizar la cantidad de oxidante necesario y por lo tanto reducir los costes de operación (Gottschalk, 2000).



**Figura 9.- Posibles esquemas de tratamiento químico/biológico posteriores a un pretratamiento biológico (Gottschalk, 2000).**

En la figura 9 se muestran distintas configuraciones que actualmente se trabajan en la combinación de procesos de oxidación de ozono combinados con procesos biológicos. En varios estudios recientes, se ha probado el proceso integrado como el más eficiente en cuanto al consumo de ozono por g de DOC eliminado.

Según los estudios de Jochimsen (1997), el agua industrial procedente de industria de curtidos, incluyendo tratamientos húmedos y acabados, puede tratarse con una combinación de procesos de oxidación con ozono seguidos de tratamiento aerobio. La oxidación con ozono permite el aumento de la materia orgánica biodisponible por medio de la degradación de materia orgánica refractaria, que es eliminada en el biológico. De esta forma se aumentan los rendimientos de eliminación de COD (*chemical oxygen demand*) y DOC (*dissolved oxygen carbon*).

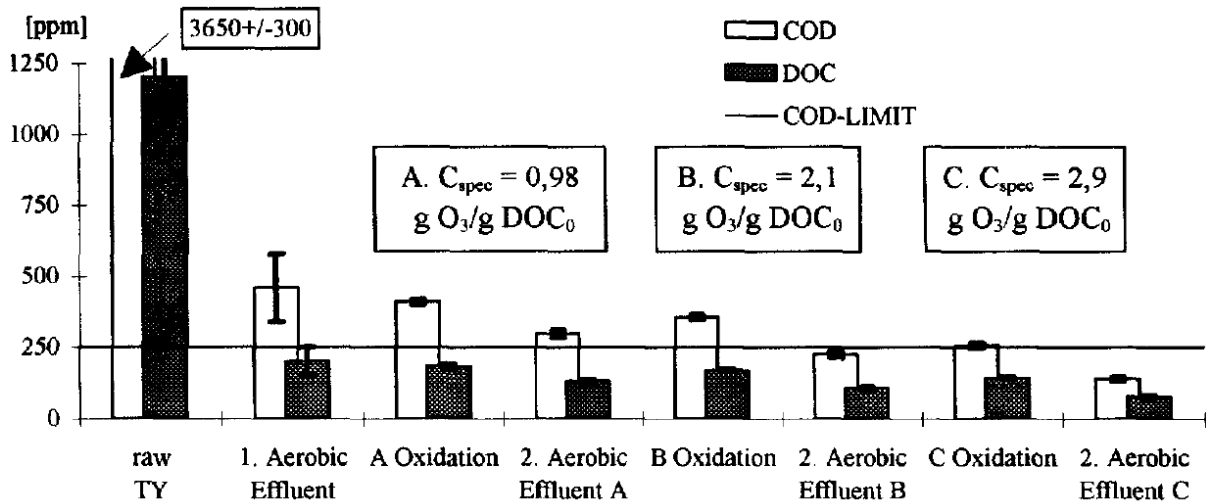


Figura 10.- Parámetros calidad de efluentes de etapas sucesivas con tratamiento combinado biológico + ozono de agua residual industrial de acabado en curtidos (Jochimsen, 1997).

En muchas aplicaciones a escala real las variables de coste de energía y oxígeno se contemplan como económicamente decisivas. Los ahorros en ozono se consiguen habitualmente por medio de la aplicación de sistemas combinados de ozonización/biodegradación. Hoy en día, en muchos casos, la ozonización del agua residual está incluida como parte de un sistema multi-etapa que emplea biodegradación al menos antes y a menudo de forma posterior a la etapa de oxidación química (O<sub>3</sub>-Bio-O<sub>3</sub> systems). En la Tabla 1, se resumen características de varias plantas de tratamiento textil en Alemania, principalmente con descarga directa a medio receptor. Se observa que la eliminación de color, por ejemplo, se puede obtener con dosis específicas de ozono y costes de operación bajos. En cambio, el empleo de la tecnología con una alta eliminación de DOC (>80%) en plantas pequeñas puede ser muy costoso.

En Alemania, en 1999 se hallaban 6 tratamientos de ozono en industria textil, con un consumo típico superior a 0.13 g O<sub>3</sub>/g Δ COD.

Los contactores más empleados a escala real en sistemas de ozonización son los reactores con columna de burbujeo (BC) equipados con difusores o inyectores de aguja, principalmente operando en un reactor en serie con flujo contracorriente en continuo. Muchos de ellos trabajan a presiones elevadas (2-6 bar<sub>abs</sub>) para conseguir una alta transferencia de ozono, aumentando la eficiencia del proceso.



**Tabla 1 Resumen de características tecnológicas, parámetros de operación y costes de tratamiento en plantas de ozonización de agua residual textil (extraído de Gottschalk, 2000)**

Tipo de tratamiento	No. y tipo de reactor de ozono (pres. de operación)	Capacidad de generación de ozono	Q diseño / Q real	Rendimiento del ozono Y(O <sub>3</sub> /M) (M=COD)	Inversión en la etapa de ozonización	Costes específicos (sin año)	Comentarios
		Kg O <sub>3</sub> h/h	m <sup>3</sup> /d	Kg O <sub>2</sub> /kg ΔM	€ (1999)	€/m <sup>3</sup>	
O <sub>3</sub> /UV	1 BC (3 bar <sub>abs</sub> )	1-2	240 // 200-400	n. d.	n. d.	1.8	Formación de fango. Atascos en válvulas
Bio-O <sub>3</sub>	4 BC (1 bar <sub>abs</sub> )	160	120.000	n. d.	n. d.	0.11	Fundamentalmente decolorización, oxidación de surfactantes a conc. <1.5 mg/L, reutilización en fábricas textiles
Bio-O <sub>3</sub> -Bio	1 BC	12	110 // 160	0.127; 0.343 * (M=DOC)	n. d.	n. d.	Decolorización y eliminación de polyvinylalcohol (PVA)
TM-Bio-O <sub>3</sub>	3 BC & 3 Bio en serie	5	1750 // 500	aprox.: 1.4	2.3 Mill.	aprox. 2.5	Decolorización, ozono no empleado para eliminación de DQO
Bio-O <sub>3</sub> -Bio	2 BC (1 bar <sub>abs</sub> )	10-15	n. d. // 144-600	aprox.: 1.5	2.38 Mill.**	9.2	Nitritos, nitroaromáticos y polyetheralcoholes formando espumas en el afluente
Bio-O <sub>3</sub>	n. d.	40-100	n. d. // 300-1000	n. d.	1.5 – 3 Mill**	0.05-0.25	Purificación: eliminación de color, olor AOX y DQO

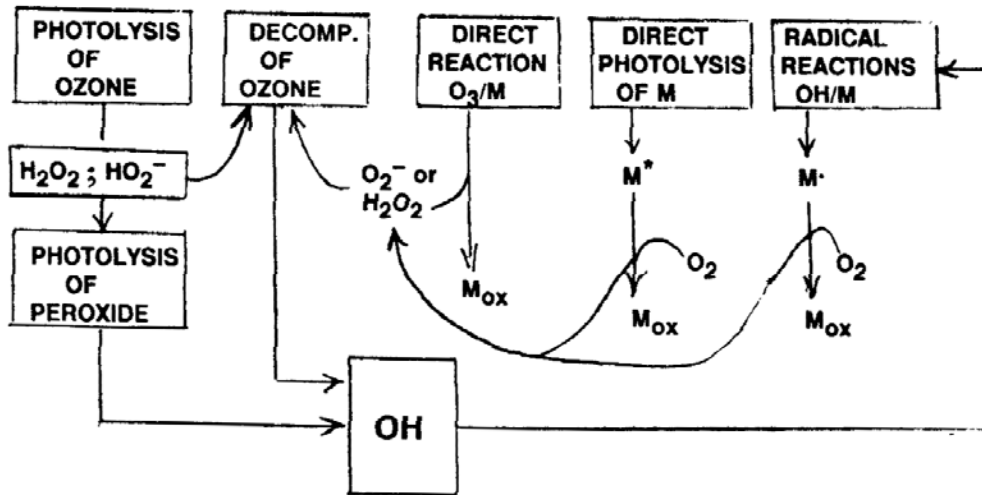
TM – tratamiento mecánico  
BC – bubble column.

\*dosis específica (entrada) en kg O<sub>3</sub>/kg MO

\*\*coste del equipamiento, sin costes de construcción de los reactores (costes al cambio de 1999)

- **Procesos de oxidación avanzada (AOPs)**

Los procesos de oxidación avanzada (AOPs – advanced oxidation processes) se definen como procesos que “incluyen la generación de radicales hidroxilo en suficiente cantidad como para afectar a la purificación del agua” (Glaze, 1987). El ozono a pHs altos, incluso, puede considerarse como un AOP, por reaccionar con la mayor parte de los contaminantes orgánicos de forma no-selectiva.



**Figura 11.- Diagrama esquemático de los elementos de transferencia de masa y fotones, y los procesos químicos en el proceso O3/UV (Glaze, 1987).**

Aun así, debido a las incompletas o relativamente lentas reacciones de mineralización por reacción directa del ozono, se desarrollaron métodos de tratamiento con un oxidante aún más fuerte, el radical OH, a través de:

**Ozono/peróxido de hidrógeno:** El sistema  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , también llamado PEROXONE se basa en que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede iniciar la descomposición de ozono, generando radicales OH. Su principal ventaja consiste en que logra la eliminación de sustancias relativamente no-reactivas con ozono (US EPA, 1999).

**Ozono/Radiación UV:** La combinación de ozono con radiación UV logra una fuerte fotólisis del gas, obteniendo un potencial de oxidación mayor que en combinación con peróxido de hidrógeno. Este proceso se ha mostrado como una mejora en la oxidación complejos de cianuro, disolventes clorados, pesticidas y parámetros agregados como DQO y DBO.

**Radiación UV/Peróxido de hidrógeno:** Por medio de la fotólisis del peróxido de hidrógeno ( $2\text{-OH}$ ). La no generación de gas ozono permite ahorro en costes y en riesgo (gas tóxico). Tiene el inconveniente de que resulta difícil regular la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el efluente de la planta.

## 5. PARÁMETROS Y ESTRATEGIAS DE CONTROL

La unidad de ozonización debe suministrar sistemas de monitorización y control adecuados, incluyendo (Nazih, 2005):

- a) **Sensores de presión de gas y temperatura** como puntos fundamentales en el **sistema de preparación de aire**. Manómetros simples y termómetros de mercurio pueden resultar suficientes.
- b) **Controladores** de medición en continuo del **punto de rocío** para determinar el grado de humedad del gas seco de alimentación al **generador de ozono**. Se recomienda que los controles incluyan una alarma sonora y apaguen el generador cuando el punto de rocío sea demasiado alto. Se debería incluir también un equipo de calibración del punto de rocío.
- c) Monitores de **control de la temperatura de entrada y salida del enfriador asociado al generador de ozono** (agua y/o aceite, o aire) y un medio para determinar si el fluido refrigerante está circulando correctamente por el generador. Un sistema automatizado de cierre del sistema entrará en funcionamiento si se ve interrumpido el flujo de refrigerante o si su presión de descarga excede los límites especificados.
- d) Controles de **caudal, temperatura y presión, y un medidor de concentración de ozono en el gas de salida del generador de ozono** para determinar el ratio de producción de ozono.
- e) Medidor del **consumo de energía del generador**.

En cuanto a la evaluación del rendimiento de la unidad, los parámetros de control que se han mostrado como más eficientes a la hora de evaluar el rendimiento del proceso son (Gottschalk, 2000; US EPA, 1986; Sharma, 2013):

- Proceso de oxidación:
  - o Carbono orgánico disuelto: Muestra tanto el aumento de la materia orgánica biodisponible como su posterior biodegradación en procesos combinados.
  - o Demanda biológica de oxígeno (DBO5).
  - o Absorción UV (256 nm): Seguimiento de la materia orgánica disuelta
- Eliminación de color:
  - o Espectrofotometría de absorción atómica: En caso de tintes conocidos, existe una longitud de onda específica a la cual estudiar su degradación.
- Desinfección:
  - o Coliformes fecales
- Toxicidad: por medio de análisis biológicos.

## 6. RENDIMIENTO

Tratándose de aguas residuales, en desinfección se acostumbran rendimientos de 99.9% o 99.99% para lograr objetivos de vertido a medio natural.

En cuanto a la eliminación de color, el objetivo de vertido acostumbra ser la obtención de un agua incolora, lo que supone una eliminación de color >99%.

La eliminación de materia orgánica, como se ha visto anteriormente, varía en función del parámetro analizado y de las características del agua a tratar. De forma general, la DQO desciende, por mineralización, mientras que la materia orgánica disuelta aumenta por haber una mayor cantidad de sustancias biodegradables a disposición (Jochimsen, 1997).

En el anexo A1 se incluyen ejemplos de configuraciones empleadas en etapas de ozonización en plantas con tratamiento de efluente textil.

## BIBLIOGRAFÍA

---

Glaze W H, Kang J-W (1987) *The Chemistry of Water Treatment Processes involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation*. Ozone Science & Engineering 9:335-352

Gottschalk, C., Libra, J. A. and Saupe, A. (2000). *Ozonation o Water and Wastewater*. Weinheim (Germany): Wiley

Konsowa, A. H. (2003) *Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor*. Desalination 158 (2003) 233-240

C. Jochimsen, J, Schenk, H., R. Jekel, M., Hegemann, W. (1997) *Combined oxidative and biological treatment for separated streams of tannery wastewater*. Wat. Sci. Tech. Vol. 36, No.2-3 pp. 209-216, 1997.

Metcalf and Eddy, Inc. (2003) *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. New York, NY: McGraw-Hill. 4<sup>th</sup> Ed.

Shammas, Nazih K. and Wang, Lawrence K. (2005) *Ozonation*. From Wang, L. K., Hung, Y.-T and Shammas, N.k. (Ed.) *Handbook of Environmental Engineering, Volume 3: Physicochemical Treatment Processes*. Totowa, New Jersey: Humana Press

US EPA (1986). *Design Manual: Municipal Wastewater Disinfection*. US environmental Protection Agency. EPA/625 1-86-021. Cincinnati OH: Water Engineering Research Laboratory,

US EPA (1999) EPA Guidance Manual. Alternative Disinfectants and oxidants.

Sharma, S. Buddhdev, J., Patel, M and Ruparelia, J. P. (2013) *Studies on degradation of Reactive Red 135 Dye in Wastewater ozone*

Vandevivere, P. C., Bianchi, R and Verstraete, W. (1998) *Treatment and Reuse of Wastewater from the textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies*. J. Chem. Technol. Biotechnol. 1998, **72**, 289-302



## ANEXO 1

# EJEMPLOS DE DISEÑO A ESCALA REAL

### Ejemplo 1 (Vandevivere, 1998)

La planta de tratamiento de Leek recibe el 60% de su carga total (76.000 habitantes equivalentes) de siete tintorerías. Siguiendo estudios a escala piloto, se obtuvo que la dosis requerida para la eliminación de color podía obtenerse con una dosis de 9.5 ppm de  $O_3$  y un HRT de 20 min. Se instaló un tratamiento terciario que incluía lagunas, filtración en arena y se instaló una planta de ozonización a un coste de £5 millones. En un año de control, solo 4 de las 39 muestras analizadas fallaron el estricto control de color en vertido.

### Ejemplo 2 (Vandevivere, 1998)

La EDAR del Alto Lura (Como, Italia) trata una mezcla de agua residual 75% textil y 25% municipal, con un secuencia de pre-desnitrificación, fangos activos, filtración en arena y ozonización. El ozonizador se construyó en 1992 para reducir la cantidad de surfactantes y de color en el efluente final. Estos objetivos se han cumplido con una dosis de 20 mg  $O_3/L$ , aunque con el problema de la generación de subproductos indeseados, especialmente de aldehídos en el rango de 0.5-2 mg HCHO/L. Se plantea la reducción de estos subproductos por medio de la instalación de una floculación terciaria previa a la filtración en arena (Ver figura 8).

### Ejemplo 3 (Vandevivere, 1998)

Una fábrica textil en Italia, con una producción de 100 m<sup>3</sup>/h de agua residual, ha invertido un 20% del coste de instalación en la planta de tratamiento de aguas necesaria para cumplir su legislación de vertido (Aprox. 2.6 Mill US\$).

## ANEXO 2

## DESCRIPCIÓN GRÁFICA DE UNIDADES DE PROCESO



Figura 1.- Sistema de refrigeración y almacenamiento de oxígeno (ETAP-Lugo).



Figura 2.- Equipo de descarga para la generación de ozono in-situ (*izq.*) y conducciones con medidores de presión de gas (*der.*). ETAP-Lugo.



Figura 3.- Detalle del medidor de ozono en la producción de gas. ETAP-Lugo.



Figura 4.- Contactor de ozono producido. ETAP-Lugo.



Figura 5.- Ejemplo de ozonizador comercial (Allied Power). Generación de ozono a 3 Kg/h con una concentración de 35 mg/L – Coste actual 65.000 – 81.000 US\$ (Sept-2014).



Figura 6.- Generador de ozono horizontal a escala industrial.