INSTITUTO TECNOLÓGICO DE BUENOS AIRES – ITBA

ESCUELA DE TECNOLOGÍA

SELECCIÓN Y VALIDACIÓN DE UN TRATAMIENTO PARA UNA EMISIÓN GASEOSA CON BAJA CONCENTRACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES SOLUBLES EN AGUA, EMITIDOS EN UNA LÍNEA INDUSTRIAL DE APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTO UBICADA EN LA REPÚBLICA ARGENTINA

AUTOR: Kauf, Magali (Leg. Nº 104631)

DOCENTE TUTOR: Luengos, Maria de los Ángeles

TRABAJO INTEGRADOR FINAL PRESENTADO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE ESPECIALISTA EN GESTIÓN AMBIENTAL

Índice

I. Índice de Ilustraciones 8

II. Índice de Tables 10

1 Lista de acrónimos 11

2 Glosario 11

3 Resumen 13

4 Introducción 15

4.1 Compuestos orgánicos volátiles (COV) 15

4.2 Recubrimientos 16

4.3 Recubrimiento Dopeless® 18

4.1 Objetivos 19

4.1.1 Objetivos general 19

4.1.2 Objetivos específicos 20

5 Línea de base 20

5.1 Descripción de los procesos 20

5.1.1 Proceso de aplicación del recubrimiento 20

5.1.2 Proceso de captación y tratamiento de emisiones 21

5.2 Marco de requisitos de referencia 25

5.2.1 Requisitos nacionales y provinciales 26

5.2.2 Requisitos internacionales 32

5.3 Tratamientos de emisiones de COV 34

5.3.1 Oxidación térmica regenerativa 36

5.3.2 Adsorción sobre carbón activado 38

5.3.3 Absorción en torre lavadora con fase liquida acuosa 39

6 Desarrollo 41

6.1 Comparación de tecnologías de tratamiento de COV 41

6.1.1 Definición aspectos a comparar 41

6.1.2 Comparación de tecnologías de tratamiento 45

6.2 Selección de tratamiento para las emisiones de COV de la línea de Dopeless® instalada en la República Argentina 47

6.3 Validación a escala de laboratorio de la factibilidad del tratamiento seleccionado 51

6.3.1 Definición de aspectos a validar 51

6.3.2 Dispositivo desarrollado para validar la factibilidad de utilización del tratamiento seleccionado 53

6.3.3 Validación de la retención de los COV en la fase acuosa y curva de saturación 55

6.3.4 Validación de factibilidad de tratamiento de los COV retenidos en la fase acuosa mediante inyección de ozono 58

6.4 Plan de muestreo para la validación del tratamiento a escala industrial 64
6.4.1 Validación de condiciones de base del agua utilizada en el tratamiento 66
6.4.2 Validación de concentración de COV en la corriente de emisiones a tratar .. 67
6.4.3 Validación de la disminución de la concentración de COV en la corriente de emisiones a la salida del tratamiento, sin inyección de ozono en la fase acuosa 68
6.4.4 Validación de oxidación de COV retenidos en la fase acuosa mediante la inyección de ozono 70
6.4.5 Validación de la disminución de la concentración de COV en la corriente de emisiones a la salida del tratamiento, con inyección de ozono en la fase acuosa 71
6.4.6 Determinar tiempo requerido para eliminar subproductos de la fase acuosa . 73
7 Conclusión 75
8 Referencias 77
9 Anexos 82
9.1 Anexo I: Compuestos Orgánicos Volátiles según la EPA 82
9.2 Anexo II: Conversión de unidades en corriente de emisiones gaseosas 96
9.3 Anexo III: Análisis de costos de inversión de capital y de consumibles 98
9.3.1 Inversión de capital 98
9.3.2 Costos unitarios de consumibles 98
9.3.3 Cálculos de consumos de consumibles 100
9.3.4 Calculo de costos de consumibles por tonelada de COV removida 118

9.4 Anexo IV: Mecanismos de oxidación del Ozono 119

9.5 Anexo V: Autorización de Tenaris para publicar 122

9.6 Presentación PowerPoint 123

A Ari, por su apoyo en esta

y en todas

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Carolina Bengochea y a Lorena Moret por darme la oportunidad de aprender todos los días de ellas y compartir esta pasión por nuestra profesión.

Agradezco a Tenaris por haberme acompañado en esta decisión, demostrando la importancia para la compañía de la gestión ambiental.

Agradezco a Ángeles por haberme guiado en este proceso, nuevo para mí, de desarrollar un trabajo final.

Agradezco a mis padres por haberme acompañado a lo largo de todo el camino, ellos escucharon mis sueños y acá están, hechos realidad.

I. Índice de Ilustraciones

Figura 1 - Conexión con recubrimiento Dopeless® 19

Figura 2 - Conexión con grasa de roscado aplicada 19

Figura 3 - Línea de procesamiento de tubos en Kazakhstan, en el lateral izquierdo del bancal se observan estaciones para el procesamiento de las conexiones. 21

Figura 4 - Esquema de filtro “bag in-bag out” ubicado a la salida del sistema de Extracción #1 23

Figura 5 - Diagrama de bloques del sistema de captación y tratamiento de emisiones de la línea de aplicación de recubrimiento Dopeless®, ubicada en la República Argentina. 25

Figura 6 - Tecnologías de tratamiento de emisiones de COV (Khan & Kr Ghoshal, 2000) 35

Figura 7 - Esquema de proceso de tratamiento mediante oxidación térmica (Schenk et al., 2009). 37

Figura 8 - Tratamiento de oxidación térmica de COV en línea de barnizado de tubos, Texas, Estados Unidos (Tenaris, 2021) 37

Figura 9 - Esquema de proceso de tratamiento mediante adsorción sobre carbón activado (Schenk et al., 2009). 39

Figura 10 - Esquema de torre lavadora con circuito de agua abierto e inyección de ozono. 41

Figura 11 - Dispositivo fabricado por la empresa SOLAER y utilizado por el laboratorio Malvinas Argentinas para realizar la validación a escala laboratorio 54

Figura 12- Diagram de flujo del dispositivo utilizado para realizar la validación a escala laboratorio (Figura 11) 55

Figura 13 – Representación gráfica de resultados informados en la Tabla 3, se identifica el punto de saturación de la fase acuosa. 57
Figura 14 - Dispositivo descripto en la Figura 10 con el sistema de ozonificación agregado 59
Figura 15- Representación gráfico de los resultados de las mediciones de DQO realizadas sobre las muestras de agua tomadas durante la experiencia (Tabla 7). 62
Figura 16- Resultados de DQO a partir de la inyección de 40 ml de recubirmiento en 600 ml de fase acuosa, con y sin inyección de ozono (Tabla 6 y Tabla 7)..... 62
Figura 17 - Esquema de los distintos sistemas involucrados en el tratamiento de emisiones mediante una torre lavadora con inyección de ozono en la fase acuosa..... 66
Figura 18 - Diagrama de bloques del tratamiento de oxidación térmica regenerativa 100
Figura 19 - Linealización de la segunda etapa de la reacción de ozonificación (Laboratorio Malvinas Argentinas, 2019) 111
Figura 20 - Representación gráfica de resultados informados en la Tabla 3, se identifica el punto de saturación de la fase acuosa (Laboratorio Malvinas Argentinas, 2019)..... 112
Figura 21 - Tabla de ozonificadores para tratamiento de agua y/o aire (Asepsia Ozono, s.f.). 115
Figura 22 - Curvas de caudal de bombas Hidraúlica Alsina 117
Figura 23 - Datos técnicos y mecánicos de la serie de MXO (Hidraulica Alsina, s.f.)..... 117
Figura 24 - Representación simplificada de la descomposición del ozono (Bonz, 2002). 120

II. Índice de Tables

Tabla 1 - Límites de calidad de aire 27

Tabla 2 - Valores guía de calidad de aire y emisiones gaseosas del decreto 831/93..... 28

Tabla 3- Valores guía de calidad de aire para COV. 30

Tabla 4 - Limites admisibles en descarga industrial..... 31

Tabla 5 - Resumen de parámetros y aspectos comparados para cada tecnología de tratamiento 45

Tabla 6 - Resultados de las mediciones de DQO realizadas sobre las muestras de agua tomadas cada 5 min, luego del agregado de 10 ml de recubrimiento..... 56

Tabla 7 - Resultados de las mediciones de DQO realizadas sobre las muestras de agua tomadas durante la experiencia..... 60

Tabla 8 - Lista de compuestos catalogados como COV (USEPA, 2000) 82

Tabla 9 – Calculo de inversión de capital requerida para cada tecnología de tratamiento.. 98

Tabla 10 - Datos de entrada para el cálculo del consumo de gas natural del tratamiento de oxidación térmica regenerativa..... 101

Tabla 11 - Valores utilizados para el calculo de consumo de gas del tratamiento de oxidación termica regenerativa 105

Tabla 12 - Capacidad de absorción de los filtros de carbón activado según la naturaleza del contaminante a tratar (Bruno Balducci, 2019)..... 108

Tabla 13 – Valores para el cálculo de costos de consumibles principales por tonelada de COV removida y resultados 118

1 Lista de acrónimos

- API: American Petroleum Institute
- BAT: Best Available Techniques/Technology
- COV: Compuestos orgánicos volátiles
- DQO: Demanda Química de Oxigeno
- LEL: Lower Explosion Limit
- OCTG: Oil Country Tubular Goods
- TCEQ: Texas Comission on Environment Quality
- USEPA: United States Environmental Protection Agency

2 Glosario

- Oil Country Tubular Goods (OCTG): Productos tubulares como casing, tubing y drill pipes que se utilizan para perforar y construer pozos de gas y petróleo (ICF, 2017).
- Bancal: superficie horizontal con declive sobre la que se de desplazan los tubos durante su producción. Cumple la función de una cinta trasportadora, pero solo tiene dos apoyos cercanos a cada extremo del tubo y el movimiento se produce por el declive y por motores hidráulicos u eléctricos.
- Lower Explosión Limit (LEL): es el porcentaje mínimo de un gas para el cual, al ser mezclado con aire en condiciones normales de presión y temperatura, se forma una

mezcla explosiva/inflamable. A concentraciones menores que el LEL, el combustible no es suficiente para que la explosión progrese.

- Demanda Química de Oxigeno (DQO): susceptibilidad de una muestra a ser oxidada por dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), se mide en mg de oxigeno (O_2) que consume del dicromato, por litro de muestra. Se utiliza como indicador de la cantidad de materia orgánica contenida de una muestra.

3 Resumen

En su búsqueda para mejorar la operación en los pozos de perforación de gas y petróleo, la empresa Tenaris desarrolló la tecnología Dopeless®, un recubrimiento seco que tiene diversos beneficios ambientales y de operación. Este recubrimiento es aplicado a escala industrial, en distintas plantas de la empresa alrededor del mundo.

El objetivo de este trabajo es seleccionar y validar una tecnología para el tratamiento de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) generadas durante la aplicación del recubrimiento, en una línea productiva en la localidad de Campana de la República Argentina.

Los COV de esta corriente de emisiones a tratar son solubles en agua y, de acuerdo con las condiciones de diseño de la línea de estudio, tienen una concentración esperada de 63 mg/m^3, la cual puede considerarse como diluida si se toman como referencia los rangos de concentraciones de COV para las que suelen estar indicadas las distintas tecnologías de tratamiento de estas emisiones.

Respecto a la corriente de salida del tratamiento, si bien la República Argentina no cuenta con legislación aplicable a las emisiones de COV, se ha considerado el límite corporativo de 50 mg/m^3 de emisiones gaseosas de COV, establecido por la empresa a partir de los requerimientos aplicables para este tipo de proceso productivo en su planta de Italia.

Para seleccionar la tecnología de tratamiento se estudiaron tres alternativas: oxidación térmica regenerativa, adsorción sobre carbón activado y absorción en torre lavadora con fase acuosa; y se las comparó considerando aspectos tecnológicos, económicos, operativos y

ambientales. Como referencia principal para este análisis, se utilizaron las hojas técnicas y el manual de costos para el tratamiento de emisiones de la Environmental Protection Agency.

Se concluyó que, si bien es factible la utilización de las tres tecnologías, las características de la emisión a tratar y las condiciones locales, hacen que el tratamiento más apropiado sea la absorción en una torre lavadora con inyección de ozono en la fase acuosa, para oxidar los compuestos orgánicos retenidos en la misma, evitando la generación de un residuo líquido.

Para seleccionar esta tecnología, fueron determinantes desde el punto económico la baja concentración de orgánicos volátiles en la corriente de emisiones a tratar, que incremento los costos de algunas tecnologías, y la limitación de la región para regenerar el carbón activado.

Desde el punto de vista tecnológico, la solubilidad en agua de los compuestos orgánicos y su susceptibilidad a ser oxidados por el ozono fueron dos factores excluyentes para seleccionar la torre lavadora. Con el objetivo de validar estos dos aspectos se diseñaron y desarrollaron ensayos a escala laboratorio.

Por último, se elaboró un plan de muestreo para evaluar a escala industrial la eficiencia del tratamiento y otros aspectos operativos de importancia, una vez que la torre lavadora haya sido montada.

4 Introducción

4.1 Compuestos orgánicos volátiles (COV)

Los compuestos orgánicos volátiles son compuestos orgánicos que tienen una alta presión de vapor a temperatura ambiente, por lo que tienen un bajo punto de evaporación y son emitidos a partir de los líquidos y sólidos que los contienen.

En general, lo compuestos orgánicos volátiles emitidos a la atmosfera son tan numerosos que no es posible medir y estudiar cada uno de ellos por separado, de ahí que estén agrupados bajo la denominación COV, los cuales incluyen tanto hidrocarburos formados solo por carbono e hidrogeno como aquellos que contienen otros elementos, por ejemplo, oxígeno y cloro. En el anexo I se puede encontrar un listado detallado de los compuestos químicos catalogados como COV por la United States Environmental Protection Agency (USEPA).

Cabe aclarar que el metano, que es un compuesto orgánico que tiene alta presión de vapor, se excluye de esta categoría porque es un componente que históricamente se encontró en la atmosfera a una concentración base estable. Sin embargo, actualmente se reconoce que el metano es también un compuesto producido por el hombre, a través de la cría animal intensiva y la actividad productiva industrial. Las emisiones de COV son mucho mayores que las de metano, pero como los COV son más reactivos, se encuentran en la atmosfera a concentraciones más bajas (Colls, 2002, p. 34) .

Las emisiones de COV tienen distintos tipos de impactos según la escala en la que se los analice (United States Environmental Protection Agency, 2003b)

- Escala local: determinados COV pueden estar caracterizados toxicológicamente como cancerígenos, teratógenos o de alta toxicidad. Además, es una característica de los COV que incluso a bajas concentraciones generen olor perceptible.
- Escala regional: los COV reaccionan con los óxidos de nitrógeno a través de reacciones fotoquímicas produciendo ozono atmosférico, un contaminante secundario causante del smog fotoquímico y que tiene diversos efectos sobre los seres vivos. Por ejemplo, genera problemas pulmonares en humanos y animales y es perjudicial para el cultivo de productos agrícolas, especialmente cítricos y lechugas.
- Escala global: los COV pueden contribuir al efecto invernadero ya sea directa o indirectamente, disociándose en agua y dióxido de carbono. También, algunos tipos de COV pueden reaccionar con la capa de ozono, contribuyendo a su adelgazamiento.

Las principales fuentes de emisión de COV son el consumo de combustible para el transporte, la volatilización de combustibles durante su producción y almacenamiento, y el uso de pinturas y recubrimientos a base de solventes volátiles (Chën et al., 2018).

4.2 Recubrimientos

En la industria moderna, hay una necesidad creciente de reducir o controlar la fricción y el desgaste, por ejemplo, para extender la vida útil de los equipos, para hacer motores y dispositivos más eficientes, para desarrollar nuevos productos, para ahorrar energía o para mejorar las condiciones de seguridad.

Históricamente para lograr este objetivo se han realizado cambios en el diseño de los equipos, se han hecho mejoras en los materiales utilizados, como cerámicas y polímeros, o se han

implementado técnicas de lubricación utilizando aceites minerales o sintéticos o lubricantes sólidos. Recientemente se ha incorporado un nuevo enfoque para el control de la fricción y el desgaste, el cual consiste en utilizar tratamientos de superficie y aplicación de recubrimientos en capas superficiales con un rango de espesor de entre 0,1 y 10 μm (Homberg & Matthews, 1994).

Genéricamente, un recubrimiento está compuesto por dos partes fundamentales: la parte sólida que permanece en la superficie de aplicación y es la que otorga las propiedades buscadas; y la volátil que le da al recubrimiento la viscosidad óptima para ser aplicada, solubiliza la parte sólida y regula la velocidad de evaporación durante el secado.

La parte volátil de los recubrimientos está constituida mayormente por compuestos orgánicos, precisamente por su propiedad de evaporarse fácilmente. Es por esto que los procesos de aplicación de recubrimiento son una fuente significativa de emisiones de COV. Al ser un foco de emisión concentrado y fijo, es posible instalar equipos de tratamiento para minimizar su impacto sobre la salud y el ambiente.

El proceso de aplicación de un recubrimiento puede dividirse en tres etapas (Gómez et al., 2010, cap. 2):

- Pintado: aplicación del recubrimiento sobre la superficie
- Secado: proceso físico en el que se evaporan el solvente del recubrimiento.
- Curado: proceso químico en el que se produce la polimerización de la parte sólida.

4.3 Recubrimiento Dopeless®

Durante el ciclo de vida estándar de un tubo OCTG, se utilizan dos tipos de grasa a base de hidrocarburos sobre las conexiones en sus extremos. En primer lugar, luego de ser fabricado, se le aplica grasa de almacenamiento en las conexiones del tubo para prevenir la corrosión, y sobre ella un protector plástico. Durante el transporte y almacenamiento se realizan inspecciones para verificar el estado de la conexión. En cada una de ellas es necesario limpiar la grasa para poder observar el estado de la rosca y luego volver a aplicar grasa de almacenamiento para su protección. En segundo lugar, cuando el tubo va ser instalado en el pozo de extracción, la grasa de almacenamiento se remueve y se aplica grasa de "running" para facilitar el roscado de un tubo con otro. En cada "limpieza de rosca" se utiliza agua para remover la grasa de la superficie, posteriormente el efluente generado por esta operación debe ser tratado o enviado a disposición final.

La tecnología Dopeless® es un recubrimiento seco, desarrollado por la empresa Tenaris, que se aplica sobre las conexiones de tubos OCTG en líneas productivas de aplicación ubicadas en distintas plantas de la empresa alrededor del mundo. El uso de este recubrimiento facilita la operación en los pozos porque no es necesario el uso de grasas a base de hidrocarburos, por lo que se reducen los tiempos de operación en el armado de los pozos, y se elimina tanto el consumo de agua para las limpiezas como la generación residuos líquidos y sólidos contaminados con grasa como lo protectores (Tenaris, 2012). Se estima que cada limpieza de

Figura 1 - Conexión con recubrimiento Dopeless®

Figura 2 - Conexión con grasa de roscado aplicada

una conexión consume entre 10 y 20 litros de agua, con la tecnología Dopeless® este consumo se reduce a cero (Tenaris, 2020b):

En el año 2019, a partir del desarrollo de una nueva versión del producto Dopeless®, se adaptó la línea productiva ubicada en la localidad de Campana, en la República Argentina para cumplir con los requerimientos de esta nueva versión (Tenaris, 2020a) y se incluyó en esta inversión la instalación de un sistema de tratamiento de las emisiones de COV generadas en la línea de aplicación.

4.1 Objetivos

4.1.1 Objetivos general

- Seleccionar y validar una tecnología de tratamiento para las emisiones gaseosas de COV generadas durante el proceso de aplicación del recubrimiento Dopeless® en la unidad

productiva de la República Argentina de la empresa Tenaris, ubicada en la localidad de Campana.

4.1.2 Objetivos específicos

- Evaluar el marco normativo aplicable a las emisiones gaseosas de COV en la República Argentina.
- Estudiar las tecnologías que la empresa utiliza para el tratamiento de COV en otras regiones mediante una recopilación bibliográfica.
- Evaluar, comparar y seleccionar las tecnologías estudiadas, considerando los requisitos (legales y corporativos) aplicables y aspectos tecnológicos, económicos, operativos y ambientales.
- Validar a escala de laboratorio la factibilidad del tratamiento seleccionado
- Definir un plan de muestreo que permita evaluar la eficacia del tratamiento, a escala industrial, para cumplir con los requerimientos aplicables.

5 Línea de base

5.1 Descripción de los procesos

5.1.1 Proceso de aplicación del recubrimiento

La definición de las variables de proceso para la aplicación del recubrimiento Dopeless® llevó años de investigación y desarrollo. Parte del desafío fue determinar el espesor de

película, las temperaturas y los tiempos de secado/curado necesarios para garantizar el rendimiento adecuado del producto.

Los resultados que se obtuvieron en estos desarrollos se utilizaron para diseñar la línea de Dopeless® ubicada en la localidad de Campana. La instalación consiste en un bancal sobre el cual avanzan los tubos empujados por un sistema de palancas y motores generalmente hidráulicos. En los laterales del bancal se encuentran las estaciones de pintado y curado/secado en las cuáles se generan las emisiones gaseosas de COV. La longitud del bancal depende principalmente del tiempo de residencia que se requiera en cada una de estas estaciones para que se alcancen las condiciones definidas para cada etapa.

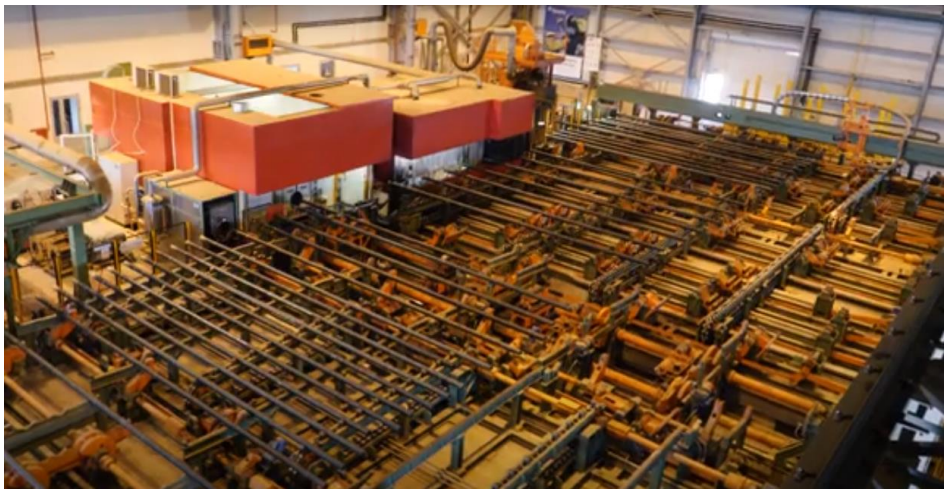


Figura 3 - Línea de procesamiento de tubos en Kazakhstan, en el lateral izquierdo del bancal se observan estaciones para el procesamiento de las conexiones.

5.1.2 Proceso de captación y tratamiento de emisiones

Utilizando los datos del diseño del proceso de recubrimiento, como por ejemplo la cantidad de producto a aplicar, las temperaturas y los tiempos de residencia en cada etapa, se realizaron

balances de masa y modelos de evaporación para determinar la cantidad de solvente evaporado en cada etapa. El sistema de captación de emisiones está dividido en dos partes debido a que en la primera etapa del proceso de recubrimiento se libera, además de COV, emisiones de material particulado que cuentan con un tratamiento particular (filtro bag in – bag out), mientras que en la segunda parte solo se liberan COV:

Extracción #1: Captura emisiones de la etapa de pintado, los contaminantes presentes en esta corriente son COV y material particulado.

- Caudal: 3.000 m^3/h
- Flujo másico de COV: 1.694,6 g/h
- Concentración de COV: 560 mg/m^3

El alcance de este trabajo no requiere detallar aspectos relacionados al material particulado emitido en este proceso, a modo informativo se detalla que la Extracción #1 cuenta con un filtro del tipo “bag in bag out” divido en tres secciones, cada una de ellas tiene una etapa pre-filtrante de 95% de eficiencia y una etapa de filtro absoluto con un 98% de eficiencia. Aguas debajo de este filtro, las emisiones se mezclan con la Extracción #2.

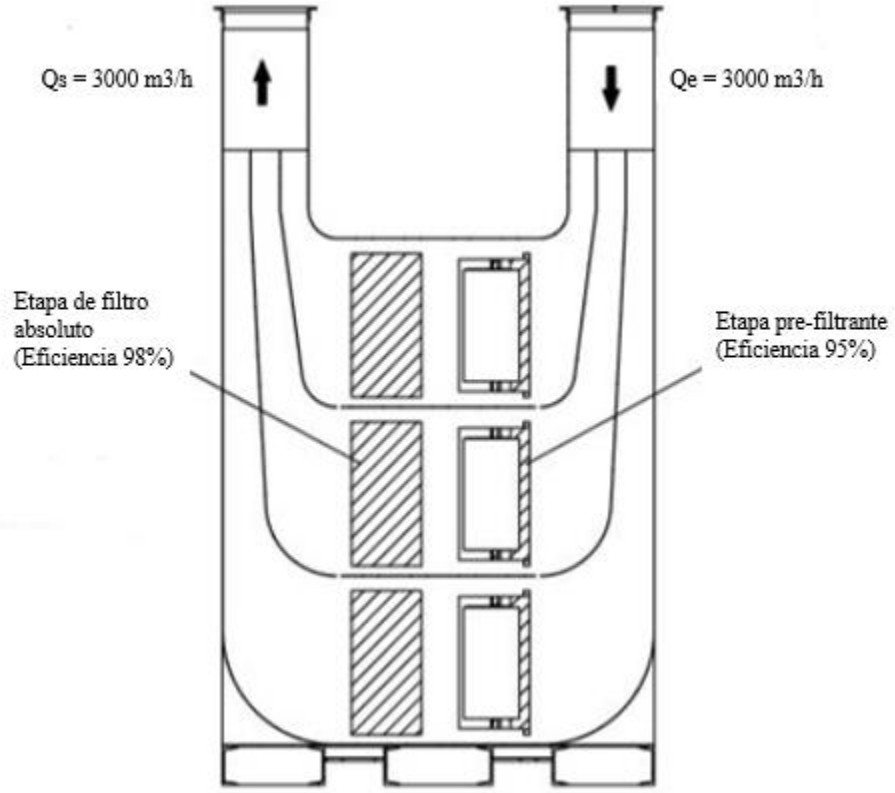


Figura 4 - Esquema de filtro “bag in-bag out” ubicado a la salida del sistema de Extracción #1

Extracción #2: captura emisiones de las etapas de secado/curado, lo contaminantes presentes en esta corriente son COV

- Caudal: 39.800 m^3/h
- Flujo másico de COV: 993,7 g/h
- Concentración de COV: 25 mg/m^3

La función de esta extracción es captar los COV emitidos a partir de la evaporación del solvente durante el secado/curado. Sus puntos de captación se encuentran distribuidos a lo largo de los 20 m del plano de secado/curado de la línea, debido a esto las emisiones captadas

tiene un alto caudal, pero una baja concentración de COV ya que la mayor parte de su composición es aire.

Entrada al tratamiento de COV: unión de la extracción #1 y #2

- Caudal: 42.800 m^3/h
- Flujo másico de COV: 2.687,7 g/h
- Concentración de COV: 63 mg/m^3
- Temperatura: Ambiente

Figura 5 - Sistema de Extracción #2 de la línea Dopeless® de Campana (Tenaris Engineering South America, 2020)

Dado que el caudal de aire captado es mucho mayor que las emisiones que provienen propiamente del proceso, que opera a una temperatura más elevada, es posible considerar que la temperatura de los gases de salida de ambas extracciones se estabiliza alrededor de la temperatura ambiente.

La composición de la emisión captada, así como los cálculos realizados para obtenerla, no serán detallados para preservar la propiedad intelectual de la empresa. Para los fines prácticos

de este trabajo, se aclara que el 100% de los COV captados son capaces de formar uniones intermoleculares del tipo puente de hidrogeno, por lo tanto, son fuertemente solubles en agua.

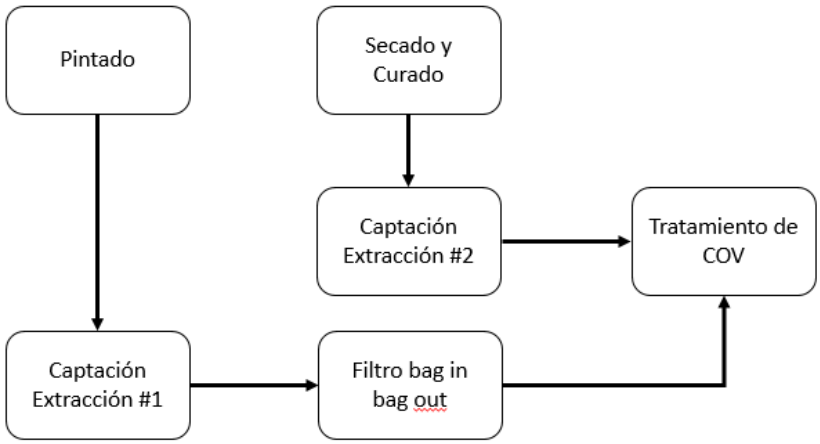


Figura 5 - Diagrama de bloques del sistema de captación y tratamiento de emisiones de la línea de aplicación de recubrimiento Dopeless®, ubicada en la República Argentina.

5.2 Marco de requisitos de referencia

Para especificar el requerimiento que debe satisfacer el tratamiento de las emisiones de COV, detalladas en el punto 5.1.2, es necesario establecer cuál es el o los requisitos aplicables a las emisiones de salida del tratamiento.

Los parámetros de emisiones de salida pueden estar definidos por la legislación aplicable en el lugar donde se produce la emisión o por requerimientos corporativos internos aplicables a todas las instalaciones de la empresa donde no haya legislación aplicable o dónde la misma sea menos exigente.

Los requisitos para regular emisiones gaseosas de COV pueden tener los siguientes enfoques:

- Límites de calidad de aire en los alrededores del punto de emisión, expresado en cantidad de COV por unidad de volumen de aire.
- Límites de emisión que pueden estar expresados en:
    - Concentración,-masa de COV por unidad de volumen de emisión
    - Carga de COV, masa de COV en un determinado periodo de tiempo

A continuación, se detalla la normativa argentina relacionada con emisiones gaseosas, tanto a nivel nacional como de la provincia de Buenos Aires, donde se encuentra la línea de Dopeless®. Se incluyen también, normativa aplicable en Estados Unidos e Italia, países en los que la empresa Tenaris cuenta con sistemas de tratamiento para emisiones de COV.

Además, como complemento, se detalla la normativa local aplicable a descarga de efluentes industriales a cuerpos de agua porque una de las opciones de tratamiento de emisiones a analizar, involucra la posibilidad de trasladar los COV de la fase gaseosa emitida a una fase acuosa en una torre lavadora.

5.2.1 Requisitos nacionales y provinciales

5.2.1.1 Ley Nacional de adhesión N° 20.284. Plan de prevención de situaciones críticas de contaminación atmosféricas

Sancionada en 1973 y aun no reglamentada, esta ley es aplicable a todas las fuentes capaces de producir contaminación atmosférica ubicadas en jurisdicción federal y en las provincias que adhieran a la misma.

Esta norma establece los tipos de contaminantes, las concentraciones permitidas al ser liberados y las alertas y situaciones de emergencia ante emisiones con altas concentraciones. Además, establece los métodos de muestreo y análisis a aplicar, así como los estándares para los contaminantes indicados en la Tabla 1

Tabla 1 - Límites de calidad de aire

Contaminante	Unidad	Norma calidad de aire	Alerta	Alarma	Emergencia
CO	(ppm)	10 ppm - 8 h 50 ppm - 1 h	15 ppm - 8 h 100 ppm - 1 h	30 ppm - 8 h 120 ppm - 1 h	50 ppm - 8 h 150 ppm - 1 h
NO_x	(ppm)	0.45 ppm - 1 h	0.6 ppm - 1 h 0,15 ppm - 24 h	1.2 ppm - 1 h 0.3 ppm - 24 h	0.4 ppm - 24 h
SO_2	(ppm)	0.03 ppm (70µg/m³) (promedio mensual)	1 ppm - 1 h	5 ppm - 1 h	10 ppm - 1 h
03 (y oxidantes en general	(ppm	0.10 ppm - 1 h	0.15 ppm - 1 h	0.25 ppm - 1 h	0,40 ppm - 1 h
Partículas en suspensión	(mg/m³)	150 µg/m³ (promedio mensual)	No aplicable	No aplicable	Idem
Partículas sedimentables	(mg/cm²) (30 días)	1.0 mg/cm² (30 días)	Idem	Idem	Idem

Nota: Datos tomados de la Ley N°20.284 de 1973 (Anexo II)

5.2.1.2 Ley Nacional de adhesión N°24.051. Decreto 831/93. Residuos peligrosos

La ley de adhesión nacional 24.051 de residuos peligrosos promulgada en de 1992 define como residuo peligroso a:

> "Todo residuo que pueda causar daño, directa o indirectamente, a seres vivos o contaminar el suelo, el agua, la atmósfera o el ambiente en general. En particular

serán considerados peligrosos los residuos indicados en el Anexo I o que posean alguna de las características enumeradas en el Anexo II de esta ley".

En el artículo 17, la ley define como responsabilidad del generador el adoptar medidas para disminuir la cantidad de residuos peligrosos generados.

La generación, manipulación, transporte, tratamiento y disposición final de residuos peligrosos están sujetos a las disposiciones de esta ley, cuando los residuos son generados o ubicados en lugares sometidos a jurisdicción nacional o, aunque ubicados en territorio de una provincia estuvieren destinados al transporte fuera de ella, o cuando, a criterio de la autoridad de aplicación, dichos residuos pudieren afectar a las personas o el ambiente más allá de la frontera de la provincia en que se hubiesen generado.

El decreto 831 del año 1993 reglamenta la ley 24.051, en el anexo II del decreto se detallan niveles guía de calidad de aire y de emisiones gaseosas. A continuación, se detallan los compuestos orgánicos volátiles considerados por este decreto como constituyentes peligrosos y sus niveles guía correspondientes:

Tabla 2 - Valores guía de calidad de aire y emisiones gaseosas del decreto 831/93.

Constituyente peligroso	**#CAS**	**Calidad de aire**		**Emisiones**	
		Concentración (mg/m^3)	**Período promedio (min)**	**Desde superficie (mg/s)**	**Altura chimeneas: 30 m (mg/s)**
Acetaladheído	75-07-0	0.01	30	3.50 E00	1.20 E3
Acetato de vinilo	108-05-4	0.15	30	5.20 E01	1.85 E04

Constituyente peligroso	#CAS	Calidad de aire		Emisiones	
Benceno	71-43-2	0.2	20	6.40 E01	2.20 E04
Cloro benceno	108-90-7	0.1	30	3.50 E01	1.20 E04
Dicloroetano (1,2-)	107-06-2	3	30	1.00 E03	3.70 E05
Di-Isocianato de tolueno	584-84-9	0.05	30	1.80 E01	6.10 E03
Estireno	100-42-5	0.01	30	3.50 E00	1.20 E03
Fenol	108-95-5	0.01	30	3.20 E00	1.10 E03
Formaldehído	50-00-0	0.035	30	1.20 E01	4.30 E03
Tolueno	108-88-3	0.6	30	2.10 E02	7.40 E04
Tricoloretileno	79-01-6	0.2	30	7.00 E01	2.40 E04
Xileno	1330-20-7	0.2	30	7.00 E01	2.40 E04

Nota: Datos tomados de Decreto 831/1993 (Anexo II, Tablas 10 y 11)

5.2.1.3 Ley N° 5.965 de la provincia de Buenos Aires. Decreto 1074/2018. Protección a las fuentes de provisión y a los cursos y cuerpos receptores de agua y a la atmósfera.

El decreto 1074 del año 2018, regula la ley provincial N°5.965 del año 1963 y es aplicable a todo generador de emisiones gaseosas, existente o a instalarse, que vierta las mismas a la atmósfera y se encuentre ubicado en el territorio de la Provincia de Buenos Aires. A continuación, se detallan los niveles guía, para compuestos orgánicos volátiles, de calidad de aire ambiente incluidos en este decreto:

Tabla 3- Valores guía de calidad de aire para COV.

Constituyente peligroso	#CAS	Calidad de aire	
		Concentración (mg/m^3)	Período promedio
Acetona	67-64-1	36000	8 horas
Ácido acetico	64-19-7	2470	8 horas
Acrilato de metilo	96-33-3	3500	8 horas
Cloruro de vinilo	75-05-4	1	24 horas
		0.2	Anual
1,2 - Dicloroetano	107-06-02	0.03	Anual
Estireno	100-42-5	26.3	Anual
Fenol	108-95-5	90	8 horas
Metacrilato de metilo	80-62-6	400	24 horas
Propileno	115-07-1	5500	8 horas
Tolueno	108-88-3	1400	8 horas
Xileno	1330-20-7	5200	8 horas
Acroleína	107-02-8	0.037	24 horas
Formaldehído	50-00-0	0.062	Anual

Nota: Datos tomados del Decreto 1074/2018 (Anexo III, Tabla B)

5.2.1.4 Resolución 336/03, Autoridad del Agua, Provincia de Buenos Aires. Parámetros de descarga admisibles

La resolución 336/03 emitida por la Autoridad del Agua de la Provincia de Buenos Aires en el año 2003, en la que se establece normas de calidad de los vertidos de los efluentes líquidos residuales y/o industriales a los distintos cuerpos receptores de la provincia de Buenos Aires.

A pesar de que este trabajo se enfoca en el tratamiento de emisiones gaseosas, se incluye esta normativa para evaluar como alternativa de tratamiento un proceso que permita transferir las emisiones de COV a una fase liquida acuosa. El aumento de compuestos orgánicos volátiles en agua se puede medir a través del parámetro de DQO.

La resolución 336/03 establece los siguientes límites admisibles de DQO según el receptor del efluente industrial:

Tabla 4 - Limites admisibles en descarga industrial.

Parámetro	**Unidad**	**Límites para descargar**			
		Colectora cloacal	**Conducto Pluvial o cuerpo de agua superficial**	**Absorción por el suelo (h)**	**Mar Abierto**
DQO	mg/l	≤700	≤250	≤500	≤500

Nota: Dato tomado de Resolución 336/03 (Anexo II, Grupo II)

La planta de Tenaris en la ciudad de Campana cuenta con una descarga a un cuerpo de agua superficial por lo que, a modo de referencia, el límite aplicable es de un DQO menor a 250 mg/l.

5.2.2 Requisitos internacionales

5.2.2.1 Texas, Estados Unidos

En el Estado de Texas, la Texas Comission on Environment Quality (TCEQ) requiere que toda persona que planifique la construcción de una nueva instalación o la modificación de una existente, que emita contaminantes de aire a la atmosfera, debe obtener autorización. Se establecen distintos tipos de permisos dependiendo del tipo de industria y de la carga anual de emisiones (Texas Comission on Environment Quality [TCEQ], 2021). Por ejemplo, los permisos denominados *"Pemit by Rule Authorization"* son aplicables a operaciones que emitan menos de 25 toneladas anuales de COV y dentro de esta categoría, hay 108 sub categorías con distintos tipos de requerimientos.

Además, la TCEQ cuenta con un guía de buenas prácticas de tecnologías de control de emisiones para instalaciones y actividades asociadas a procesos de recubrimiento, si bien la función de este documento es informativa, el mismo es usado como referencia para el otorgamiento de los permisos. Respecto a las emisiones de orgánicos volátiles, esta guía especifica que si las emisiones de COV son mayores de 60 toneladas anuales (en todo el sitio) para operaciones manuales o 30 toneladas anuales (en todo el sitio) para operaciones automatizadas, es posible que se requiera la captura y tratamiento de estas emisiones mediante un dispositivo de control térmico con una eficiencia de tratamiento mayor o igual al 98% (TCEQ, 2018).

Una de las plantas de Tenaris en Texas, Estados Unidos, cuenta un tratamiento de oxidación térmica en la salida del sistema de extracción para el tratamiento de emisiones de COV

generadas en el proceso de barnizado de tubos, el mismo tiene una eficiencia de tratamiento igual o superior el 98%

5.2.2.2 Italia

En el anexo III de la quinta parte del decreto 152/2006 de Italia, se establece para aquellas líneas de recubrimiento de tubos que tengan emisiones anuales de COV mayores a 25 toneladas por año, el límite de emisiones gaseosas de COV es de 50 mg/Nm^3 (Decreto 152. Norme in Materia Ambientale, 2006). Tenaris ha tomado este valor para definir su requerimiento corporativo de emisiones gaseosas de COV, el mismo es aplicable solo para líneas nuevas o en las que se han hecho mejoras luego de la publicación del requerimiento.

En el documento de referencia de la Comisión Europea, "Best Available Techniques (BAT) Reference Document on Surface Treatment Using Organic Solvents including Preservation of Wood and Wood Products with Chemicals. European Comission", se recomienda los siguientes tratamientos para VOCs:

- Oxidación, recuperativa y regenerativa
- Combustión
- Adsorción por carbón activado o zeolitas
- Absorción mediante un líquido apropiado
- Separación en seco usando filtros

La línea de recubrimiento Dopeless® ubicada en la planta de Lombardía, cuenta con un filtro de carbón activo para la retener las emisiones de compuestos orgánicos volátiles.

5.3 Tratamientos de emisiones de COV

Existen distintas estrategias para reducir las emisiones de COV a la atmosfera. Es recomendable priorizar alternativas que ataquen la fuente de emisión como por ejemplo el uso de materias primas con menor contenido de COV o la implementación de procesos más eficiente que reduzcan su consumo. Cuando no es factible utilizar este tipo de estrategias, las emisiones se pueden mitigar a través de un tratamiento que no reduce la cantidad de COV emitidos, pero si la cantidad de liberados a la atmosfera.

Cabe resaltar que cuando se realizan tratamiento de contaminantes, no se elimina la contaminación, sino que se controla mediante su trasladado a otra fase, a otro estado de agregación o mediante su transformación en otros compuestos menos nocivos, a través de una reacción química.

El recubrimiento Dopeless® es una tecnología con un uso muy específico que se ha desarrollado mediante años de investigación y desarrollo, actualmente no es posible reemplazar los productos que componen el recubrimiento por materias primas con menor contenido de COV, por lo que se desarrolla una estrategia de tratamiento para sus emisiones.

Las tecnologías de tratamiento de emisiones de COV pueden dividirse en dos grandes grupos dependiendo de si destruyen los COV por mecanismos de oxidación, o si los COV son

retenidos, para luego ser recuperados o destruidos. En el caso las tecnologías de oxidación, esta podrá desarrollarse por temperatura o por procesos biológicos.

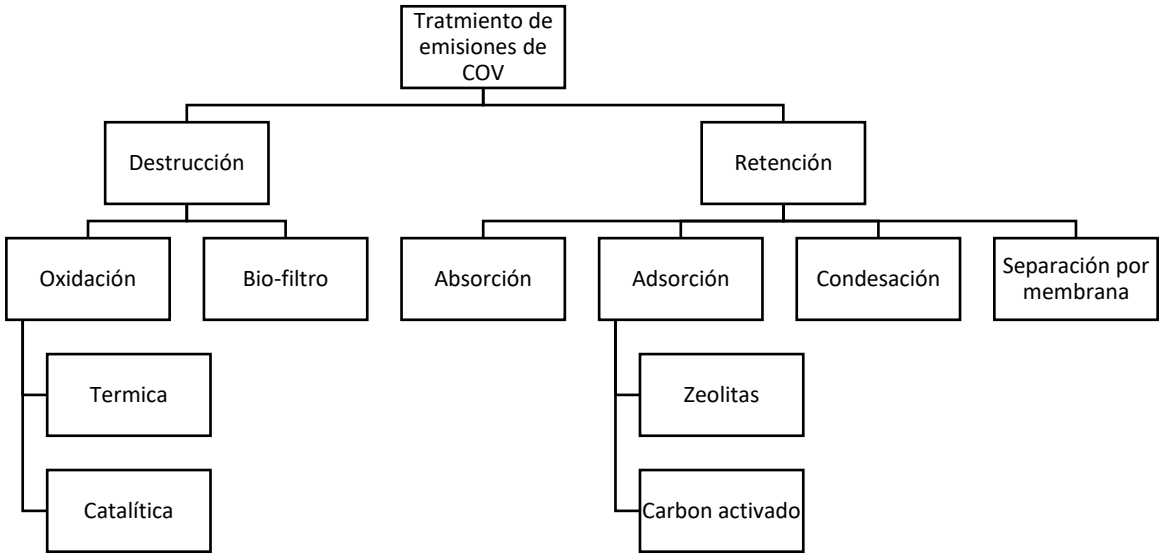


Figura 6 - Tecnologías de tratamiento de emisiones de COV (Khan & Kr Ghoshal, 2000)

A continuación, se desarrollan tres tecnologías de tratamiento: oxidación térmica, adsorción por carbón activado y absorción en una torre lavadora. Estas tres tecnologías se encuentran instaladas en otras líneas de la compañía para el tratamiento de los COV emitidos en ellas. En su momento, fueron seleccionadas por los departamentos de ingeniería locales teniendo en cuenta multiples aspectos, como por ejemplos los requerimientos legales aplicables, la disponibilidad tecnológica de la región, la inversión de capital requerida, el costo y la complejidad operativa.

5.3.1 Oxidación térmica regenerativa

Los tratamientos de oxidación térmica consisten en calentar los gases emitidos con aire u oxigeno por encima del punto de auto-ignición de los COV, mediante la adición de un combustible auxiliar, y mantenerlos a alta temperatura el tiempo suficiente para producir su combustión y obtener como producto final CO_2 y H_2O.

Una unidad de oxidación térmica regenerativa cuenta con un relleno de alta densidad en la cámara de combustión, como por ejemplo cerámica, que retiene el calor emitido durante la combustión de los COV, haciendo que la cantidad de combustible requerida, para llegar a la temperatura de combustión, sea menor.

Para el análisis de esta tecnología, se utiliza como referencia bibliográfica el reporte "Air Pollution control Technology Fact Sheet – Regenerative Incinerator" de la USEPA.

El mismo especifica que el rango de temperatura de operación de esta tecnología se ubica entre 760°C y 1200°, y se suele alcanzar una eficiencia de remoción de COV de entre 95 y 99%. Los valores bajos de eficiencia suelen estar asociados con bajas concentraciones de COV en la corriente a tratar.

Este reporte también detalla que la oxidación térmica es recomendable para:

- Corrientes de entrada con concentraciones de COV iguales o menores a 360 mg/m^3.La concentración de COV en los gases de entrada debe ser estar por debajo del 25% del límite mínimo de explosión (LEL)
- Caudales entre 9.000 y 860.000 m^3/h.

- Tratamiento de todo tipo de COV, independientemente de sus propiedades químicas como solubilidad o afinidad química.

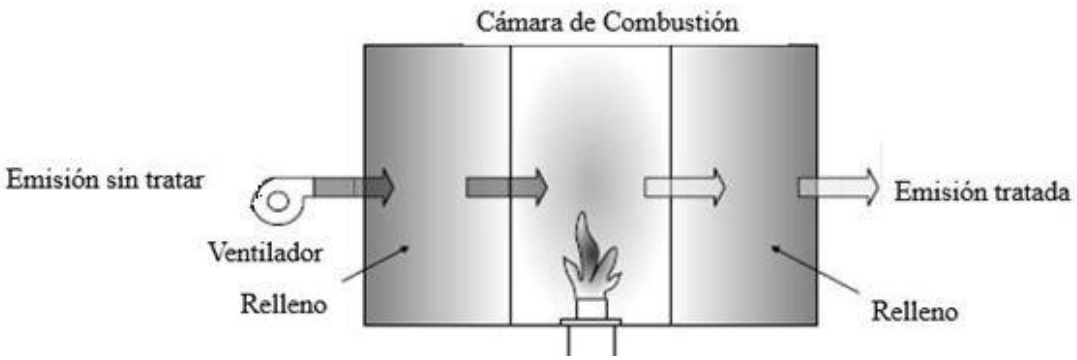


Figura 7 - Esquema de proceso de tratamiento mediante oxidación térmica (Schenk et al., 2009).

Esta tecnología tiene un alto costo operativo debido al consumo de combustible, el cual se ve reducido por la retención del calor de ciclos de oxidación anteriores en el relleno, que recupera entre un 85 y 95% del calor emitido.

Figura 8 - Tratamiento de oxidación térmica de COV en línea de barnizado de tubos, Texas, Estados Unidos (Tenaris, 2021).

5.3.2 Adsorción sobre carbón activado

En este tipo de tratamiento las emisiones captadas pasan a través de un filtro de carbón activado que retiene los COV sobre sus superficie mediante un mecanismo de adsorción física. El carbón activado es un material que tiene una alta superficie de contacto debido a sus poros y micro-poros, por ejemplo, un carbón activado fabricado a partir de madera puede alcanzar una superficie de 1,8 m^2 por cada gramo de material (Green et al., 2008)

Para el análisis de esta tecnología, se utiliza como referencia bibliográfica el reporte "Fact sheets on air emission abatement techniques" del Centro de Conocimiento Infomill de los Países Bajos, esta institución es la fuente principal de información y buenas prácticas de temas ambientales y es utilizadas en dicho país la para la definición de políticas y legislaciones ambientales.

Este documento, se detalla que en operación normal la eficiencia de este tratamiento está ubicada entre el 80 y 95%, los COV adsorbidos se van acumulando y saturando el medio adsorbente hasta que la eficiencia de adsorción decrece y la concentración de COV a la salida aumenta. Cuando esto ocurre, el carbón activado puede ser regenerando por desorción, utilizando una corriente de gas o vapor caliente, o ser descartado y reemplazado por nuevo carbón activado.

Este reporte recomienda esta tecnología para:

- Emisiones con concentración de COV de medias a bajas, puede utilizarse para emisiones entre 10 y 50.000 mg/m^3. El LEL no es una limitante para esta tecnología.
- Caudales desde 100 m^3/h hasta 1 millón de m^3/h

- Sistemas continuos o discontinuos

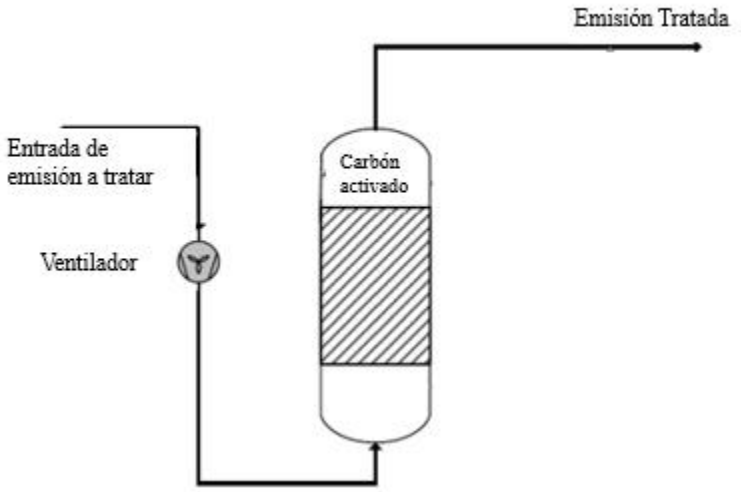


Figura 9 - Esquema de proceso de tratamiento mediante adsorción sobre carbón activado (Schenk et al., 2009).

El costo por consumibles de este tratamiento depende principalmente del destino final del carbón activado una vez que le mismo se haya saturado y deba ser reemplazado o regenerado. A diferencia de otros países como Italia, en Argentina no hay infraestructura para regenerar el carbón activado saturado por lo tanto, la única opción disponible es disponerlo como un residuo especial (debido a que retiene los compuestos orgánicos en su superficie) en un relleno de seguridad

5.3.3 Absorción en torre lavadora con fase liquida acuosa

Este tipo de tecnología retiene los COV solubles en agua mediante mecanismos de absorción, que es un proceso de intercambio de masa entre un gas y un líquido. Este proceso ocurre en

una columna que cuenta con un relleno en su interior para maximizar la superficie de contacto entre ambas fases.

Para el análisis de esta tecnología, se utiliza como referencia bibliográfica el reporte “Air Pollution control Technology Fact Sheet – Packed-Bed/Packed-Tower Bed Scrubber” de la USEPA. En este reporte se detalla que este tratamiento tiene una eficiencia de entre 70 y el 99%, dependiendo de la solubilidad de los COV en la fase liquida.

Según el documento de la USEPA, esta tecnología es recomendable para:

- Para COV polares, en el caso de que la fase liquida se agua debido a su alta en ese medio.
- Emisiones con contenido de COV entre 900 y 36.000 mg/m3
- Emisiones con una concentración de material particulado menor a 0.5 g/Nm3, para evitar taponamientos y canalizaciones
- Caudales desde 50 m^3/h hasta 500,000 m^3/h

La desventaja de esta tecnología es que los COV removidos se concentran en la fase acuosa, generando un afluente líquido que es necesario disponer o tratar.

Para el caso de análisis de este trabajo, se propone oxidar los orgánicos retenidos en la fase acuosa mediante la inyección de ozono en la corriente de agua que sale de la torre. El ozono es generado in-situ a partir de aire tomado del ambiente y filtrado. Una vez que el ozono es inyectado en el agua, oxida los COV transformándolos en CO_2 y H_2O.

Los costos operativos de este tipo de tratamiento dependen del consumo eléctrico para el bombeo del agua y para la generación de ozono a partir de aire.

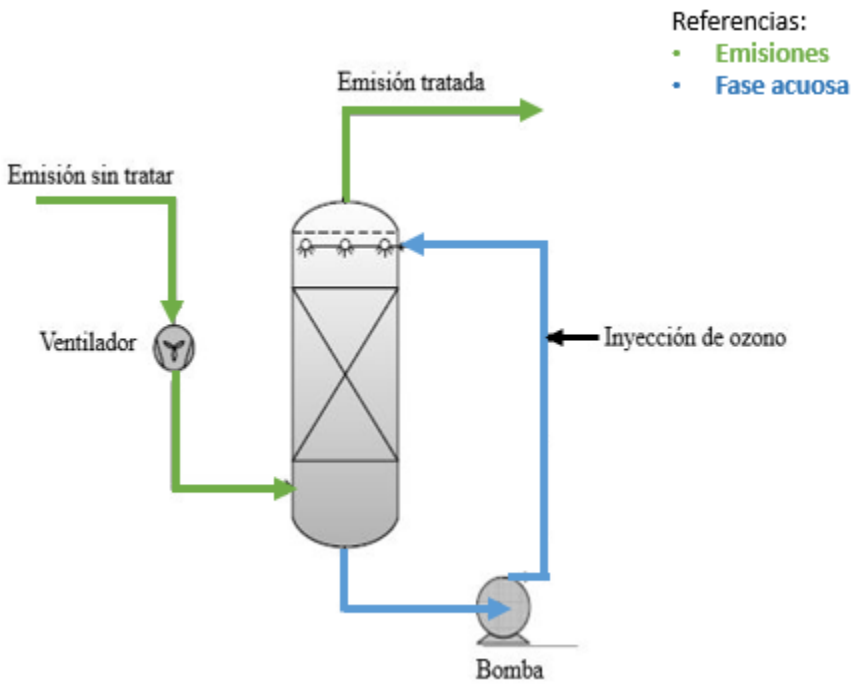


Figura 10 - Esquema de torre lavadora con circuito de agua abierto e inyección de ozono.

6 Desarrollo

6.1 Comparación de tecnologías de tratamiento de COV

6.1.1 Definición aspectos a comparar

- **Requerimiento de parámetros de entrada al tratamiento**

Para realizar la comparación de las diferentes tecnologías, se analizan los siguientes parámetros para cada tipo de tratamiento:

- Rango de concentración de COV

- Rango de caudal

El detalle de estos requerimientos para cada tecnología de tratamiento fue desarrollado en el punto 5.1, los datos para la oxidación térmica y la torre lavadora fueron obtenidos a partir de las hojas técnicas: *"Air Pollution Control Technology Fact Sheets"* de la USEPA. Para el filtro de carbón activado, se utiliza como referencia el documento *"Fact sheets air emissions abatement techniques"* del Centro de Conocimiento Infomil de los Países Bajos.

Los parámetros de referencia para cada tecnología serán comparados con los parámetros previsto para las extracciones #1 y # 2 de la línea de Dopeless® de la planta Campana, detallados en el punto 5.1.2.

- **Rendimiento del tratamiento**

Para evaluar los resultados que se obtienen con cada una de las tecnologías de tratamiento, se consideraran los siguientes parámetros:

- Eficiencia de la tecnología de tratamiento (%): dato teórico obtenido de bibliografía, detallada en el punto 5.3. Para la torre lavadora, se analiza también el caso de una eficiencia del 21% debido a que esta tecnología está indicada para tratar corrientes con concentración de COV mayor a la que tiene la corriente de emisiones captada en la línea de aplicación de Dopeless®, pero se cuenta con evidencia bibliográfica respecto a que es posible obtener una eficiencia de este valor (Kastner & Das, 2002).
- Cantidad de COV removidos (ton COV/hora): dato calculado a partir de multiplicar la carga de COV emitida en una hora en la corriente a tratar por la eficiencia de tratamiento de cada tecnología.

- Concentración de COV en la corriente de emisión tratada (mg/m^3): dato calculado a partir de multiplicar la concentración de COV en la corriente a tratar, por uno menos la eficiencia de tratamiento de cada tecnología.

- **Estimación de inversión de capital y costo de consumibles principales**

La inversión de capital representa el capital requerido para la compra de los equipos y todos sus auxiliares como cañerías, instrumentos, fundaciones y preparación del sitio. También incluye los costos de los servicios asociados a la instalación de los equipos, como por ejemplo transporte, gastos administrativos, almacenamiento, mano de obra para la instalación, análisis de laboratorio, etc (Peters et al., 2006)

Es decir, es el dinero necesario para adquirir los equipos para el proceso de tratamiento, y sus gastos asociados como por ejemplo traslado e instalación.

Para estimar la inversión de capital, para la oxidación térmica regenerativa y la torre lavadora, se utilizó como referencia el "Capital Cost" por unidad de caudal informado en las respectivas hojas técnicas: *"Air Pollution Control Technology Fact Sheets"* de la USEPA. Estas hojas siguen la metodología desarrollada en el "Air Pollution Control Cost Manual", también de la USEPA. Para el filtro de carbón activado, se utilizó la información de inversión de capital por unidad de caudal dada en el documento *"Fact sheets air emissions abatement techniques"* del centro de conocimiento Infomill de Holanda.

Para el cálculo de costos de consumibles se consideró que los costos asociados al mantenimiento, las horas hombre y la electricidad consumida por los ventiladores del sistema de captación son constantes e idénticos para las tres tecnologías. Por esta razón, se limitó el

análisis a cuantificar los costos de los consumibles principales, para la oxidación térmica regenerativa es el consumo de gas natural, para el filtro de carbón activo es el carbón activado y su disposición final, y para la torre lavadora es el consumo de electricidad para la generación de ozono y el bombeo de la fase acuosa.

El análisis de costos para las diferentes tecnologías fue desarrollado en detalle y se encuentra presentado en el Anexo III. Los costos obtenidos son estimaciones válidas para el análisis comparativo, realizado a partir de datos bibliográficos generalizados para cada proceso y adaptados a este caso de estudio en particular considerando la ingeniería básica del proyecto.

Si se quisiera realizar un cálculo más ajustado, tanto de la inversión de capital como de los costos de consumibles, sería necesario realizar la ingeniería de detalle del proyecto para dimensionar los equipos y los consumos con mayor precisión, y consultar costos con proveedores tanto de los materiales como de los servicios requeridos.

- **Otros aspectos**

En este punto se detallan aspectos no cuantificables de cada tecnología, relacionados con las posibles limitaciones de cada una según el tipo de COV a tratar, la complejidad de la operación y mantenimiento del proceso, y aspectos ambientales a tener en cuenta.

El requerimiento de terreno para la instalación del tratamiento es un aspecto que no se consideró al hacer la comparación de tecnologías debido a que la disponibilidad de superficie alrededor de la línea de recubrimiento Dopeless® en la planta de Campana es amplia, por lo que no es una limitante para la selección de tecnologías.

6.1.2 Comparación de tecnologías de tratamiento

Tabla 5 - Resumen de parámetros y aspectos comparados para cada tecnología de tratamiento

Aspectos a comparar	Corriente a tratar (datos de proceso) Ext #1 y #2	Oxidación térmica regenerativa	Adsorción sobre carbón activado	Torre lavadora con ozono (Eficiencia 99%)	Torre lavadora con ozono (Eficiencia 21%)
Rango de caudal (m3/h)	42.800	900 – 86.000	1.000 – 1.000.000	50 – 500.000	
Rango de conc. de COV (mg/m^3)	63	$\leq$ 360	10 -50.000	900 – 36.000 Favorecido para COV solubles en agua	
Eficiencia de la tecnología de tratamiento (%)		99	98	99	21
COV removido (kg/hora)		0,27	0,26	0,27	0,06
Concentración de COV en la corriente tratada (mg/m3)	50	1	1	1	50
Inversión de capital (kUSD)	-	1.000	520	280	280
Costo de consumibles (kUSD/ton COV removido)	-	5,6	20,2	0,3	1,5
Consideraciones sobre tipo de COV	-	- Puede tratar todo tipo de COV	- Retención de COV limitada según la afinidad de adsorción del contaminante y el carbón activado	- Retención limitada a compuestos solubles en agua.	
Aspectos operativos y de mantenimiento	-	- El material particulado puede generar	- El material particulado puede generar	- El material particulado puede generar	

Aspectos a comparar	Corriente a tratar (datos de proceso) Ext #1 y #2	Oxidación térmica regenerativa	Adsorción sobre carbón activado	Torre lavadora con ozono (Eficiencia 99%)	Torre lavadora con ozono (Eficiencia 21%)
		taponamientos en el relleno - Tecnología ampliamente utilizada para el tratamiento de COV - No apropiado para caudales con mucha variabilidad	taponamientos en el relleno - Tecnología simple y robusta - Adecuada para procesos discontinuos	taponamientos en el relleno - Tecnología simple y robusta	
Aspectos ambientales	-	- No genera residuos - Genera emisiones de CO_2 por el proceso de combustión - Es necesario utilizar un combustible como el gas natural	- Generación de un residuo cuando se recambia el carbón activado	- La retención de COV en el medio liquido puede implicar la generación de un efluente contaminado. - Genera emisiones de CO_2 por el proceso de oxidación y liberación de O_3 remanente.	

6.2 Selección de tratamiento para las emisiones de COV de la línea de Dopeless® instalada en la República Argentina

A partir de los aspectos expuestos en el punto 5.1 para cada tecnología de tratamiento, se realiza un análisis con el fin de seleccionar el proceso más adecuado para el tratamiento de las emisiones de COV de la línea de Dopeless® instalada en la República Argentina.

En primer lugar, se determina que las tres tecnologías analizadas son apropiadas para el caudal de emisiones a tratar (42.800 m^3), por lo que no se identifica una diferenciación en lo que se refiere a este aspecto.

Respecto a la concentración de COV en la corriente de entrada al tratamiento, no se identifican potenciales inconvenientes en las tecnologías de oxidación térmica regenerativa y adsorción sobre carbón activado, sin embargo, el rango recomendado de concentraciones de COV para la torre lavadora (900 – 36.000 mg/m^3) es significativamente superior a la concentración de COV de la corriente de emisiones a tratar (63 mg/m^3). Esta condición puede afectar el mecanismo de transferencia de masa entre la fase gaseosa y la fase acuosa, ya que, a menor concentración en la fase gaseosa, la fuerza impulsora decrece, afectando negativamente la remoción de lo COV.

No obstante, debido a que los COV emitidos durante el proceso de aplicación del recubrimiento Dopeless® están compuestos por moléculas capaces de formar uniones intermoleculares del tipo de puente hidrogeno con las moléculas de agua, es de esperar una buena retención de los mismos en la fase acuosa de la torre. Se cuenta con evidencia bibliográfica del caso de una torre lavadoras con inyección de un oxidante en la fase acuosa (ClO_2), que alcanzó eficiencias de remoción de entre 20 y 60% para concentraciones menores a 37,6 mg/m^3 de COV en la corriente de emisiones a tratar (Kastner & Das, 2002)

Es preciso resaltar que el requerimiento corporativo a cumplir es obtener una concentración de salida de COV menor a 50 mg/m^3. Considerando que la corriente de entrada al tratamiento tiene 63 mg/m^3, la eficiencia del mismo debería ser como mínimo de 21%. Por lo tanto, aun si se obtuviee una eficiencia muy inferior a los valores señalados en la bibliografía, se podría satisfacerse el requerimiento de concentración de COV a la salida del tratamiento.

A partir del cálculo de costos para la oxidación térmica, que es un proceso ampliamente utilizado para el tratamiento de COV, se identifica que su costo de inversión es significativamente más elevado que el de las otras dos tecnologías evaluadas, debido a los quemadores y al lecho relleno de cerámica, entre otros factores. Además, su costo de consumibles, por unidad de COV removido, definido por el consumo de gas natural para producir la combustión y elevar la temperatura de la corriente de emisiones a tratar, es inferior al del carbón activado y significativamente superior al de la torre lavadora. El costo de consumibles elevado de la oxidación térmica regenerativa esta relacionado al alto caudal y la baja concentración de COV en la corriente a tratar, que hacen que se requiera una gran cantidad de gas para calentar esencialmente aire, que es el otro componente de la corriente y que desde el punto de vista del tratamiento de COV no tiene influencia pero que también se calienta, consumiendo energía térmica liberada por la combustión.

El tratamiento de adsorción sobre carbón activado requiere una inversión significativamente menor que la oxidación térmica, pero el costo de consumible por unidad de COV removido es muy superior al de las otras alternativas. En este proceso por cada kilogramo de COV que se adsorbe, se necesitan cuatro kilogramos de carbón, generando un alto consumo de este material adsorbente que tiene un costo significativo. En otros países se tiene la posibilidad de regenerar el carbón activado para volverlo a utilizar, pero en Argentina se deber cambiar el material adsorbente cada

vez que se agota y el material removido debe disponerse como un residuo especial por las sustancias orgánicas retenidas sobre su superficie.

La torre lavadora con inyección de ozono es la alternativa que menor inversión de capital requiere, entre otros aspectos, debido a su instalación relativamente sencilla comparada, por ejemplo, con el tratamiento de oxidación térmica. Respecto al costo de consumibles, su principal insumo es la electricidad necesaria para bombear la fase acuosa desde la base hasta el tope de la torre, resultando un costo significativamente menor que el estimado para las otras dos alternativas analizadas.

Respecto a los aspectos cualitativos, cabe resaltar que al analizar la influencia del tipo y concentración de COV en la corriente a tratar, la tecnología más versátil es la oxidación térmica, que trata todo tipo de COV mientras que el carbón activado se ve limitado por la afinidad de adsorción del contaminante sobre su superficie y la torre lavadora por la solubilidad de los COV en agua. Este podría ser un aspecto importante si se planifican cambios en el producto utilizado para el recubrimiento Dopeless® que puedan involucrar otros tipos de COV, no solubles en agua.

En lo que se refiere a los aspectos operativos y de mantenimiento, es necesario tener en cuenta que la línea de aplicación del recubrimiento Dopeless® no tiene un funcionamiento continuo, sino periodos de operación intermitente, que van desde días hasta algunas semanas. En el caso de la oxidación térmica, esta característica es importante porque los ciclos de puesta en marcha y apagado serán frecuentes, lo que hace poco eficiente su consumo energético. En cambio, el filtro de adsorción sobre carbón activado es recomendado para procesos discontinuos, y la torre lavadora con inyección de ozono no tiene contraindicaciones para una operación de este tipo. Además, estas últimas dos tecnologías son caracterizadas por a la bibliografía como simples y robustas.

Otro aspecto operativo a considerar, es que las tres tecnologías corren riesgo de tener taponamientos en el relleno ante la presencia significativa de material particulado en al corriente

de emisiones a tratar. Esta variable se controla mediante el filtro de material particulado en la extracción #1, por lo que no representa una complicación para ninguna de los tres tratamientos.

En cuanto a los aspectos ambientales, de las tres opciones, el filtro de carbón activado es la única que genera un residuo cuando se debe reemplazar el material absorbente. que debe ser enviado a disposición final. Respecto a la torre lavadora, la fase acuosa opera en circuito cerrado y la inyección de ozono oxida los COV e impide que la misma se sature de ellos, por lo que no se genera un residuo líquido que sea necesario tratar o disponer frecuentemente. Se debe considerar que la oxidación de COV mediante ozono puede generar como subproductos aldehídos y cetonas que, en el caso de no ser tratados, se concentrarían en el circuito cerrado de agua. Como solución a esto, una vez terminada la operación la línea de Dopeless® y apagado el sistema de captación de emisiones, se propone que el circuito de agua con la inyección de ozono permanezca operando durante un tiempo definido, para continuar con la oxidación de los sub-productos hasta obtener CO_2 y H_2O.

El tratamiento de COV mediante torre lavadora u oxidación térmica no produce residuos, pero genera emisiones de CO_2, y en el caso de la torre, también se libera el remanente del ozono inyectado que no haya reaccionado. Esto es un claro ejemplo de que la contaminación no se destruye mediante los tratamientos, sino que cambia de medio y/o de forma, tratando de minmizar el impacto ambiental.

Como resultado de este análisis, se define que la torre lavadora con inyección de ozono, aun asumiendo una eficiencia de tratamiento muy inferior a la teórica, cumple con el requerimiento corporativo de emisión de COV y es la alternativa de menor costo, tanto de inversión de capital como de consumibles. Es una tecnología simple y robusta de operar y no tiene contraindicaciones para procesos discontinuos.

La utilización de este tratamiento es factible solamente si los COV a tratar son solubles en agua y la ventaja de evitar la generación de un residuo liquido depende de que estos sean también susceptibles a ser oxidados por la inyección de ozono. Debido a la importancia de estos aspectos, en la próxima sección se verifican los mismos a escala laboratorio.

6.3 Validación a escala de laboratorio de la factibilidad del tratamiento seleccionado

6.3.1 Definición de aspectos a validar

El objetivo de instalar un tratamiento para las emisiones de COV de la línea de Dopeless® es alcanzar una emisión con una concentración de COV que cumpla con el límite de 50 mg/m^3, establecido por el procedimiento de emisiones corporativo.

Para que la torre lavadora cumpla con esta funcionalidad, es necesario que los COV emitidos se transfieran de la fase gaseosos a la fase acuosa, es decir que cambien de medio.

La disminución de la concentración en COV en la fase gaseosa está asociada al aumento de concentración de COV en la fase acuosa. Es por esto que, para validar la factibilidad de este tratamiento, se debe verificar la retención de los COV en la fase acuosa. Por la naturaleza orgánica de los COV, puede asumirse que el aumento de su concentración en el agua es directamente proporcional al aumento en el parámetro de DQO.

La fuerza impulsora para la transferencia de COV de una fase a otra es la diferencia de concentración entre las misma. A medida que la concentración de COV aumenta en la fase acuosa, se desfavorece la transferencia de COV hasta alcanzar la concentración de saturación en la que el proceso se detiene completamente.

Para evitar que la concentración de COV aumente excesivamente en la fase acuosa se tienen dos alternativas de funcionamiento para el circuito de agua. La primera alternativa es tener un sistema abierto con entrada y salida constante de agua, como consecuencia se tendría un alto consumo de este recurso y se generaría un efluente continuo que debería ser enviado a tratamiento o a disposición final. La segunda alternativa es operar con un circuito cerrado de agua, que cuente con un tratamiento que remueva los COV de la fase acuosa. Esta última opción reduciría el consumo de agua y la generación de un efluente continuo.

La fase acuosa de la torre lavadora seleccionada para este proyecto, funciona con un circuito cerrado y un tratamiento por inyección continua de ozono en la corriente de retorno al tope de la torre para evitar el aumento de concentración de COV en el sistema.

El ozono es un oxidante altamente soluble en agua, que se produce a partir de la aplicación de una corriente eléctrica sobre una corriente de aire, tiene la capacidad de oxidar la materia orgánica dando CO_2 y H_2O como producto final. Es posible que como productos intermedios se generen aldehídos y cetonas que finalmente se oxiden hasta CO_2 y H_2O luego de sucesivas recirculaciones del agua dentro del circuito cerrado.

Para verificar la factibilidad del tratamiento de la fase acuosa con ozono, se utiliza también el parámetro de DQO. En este caso, con el objetivo de verificar si la concentración de DQO, producto de haber puesto en contacto la fase acuosa con los COV emitidos, decrece a partir de la inyección de ozono en la misma. Además, los resultados de este ensayo se utilizarn en el Anexo III para cuantificar el caudal de ozono requerido para oxidar los COV retenidos en la fase acuosa, dato necesario para dimensionar el equipo ozonificador y calcular su consumo de energía.

Para las pruebas realizadas a escala laboratorio, se utiliza agua de la misma fuente que provee el agua de servicio a la línea de Dopeless®. Además, previamente a la validación en el laboratorio, se le realizó un ensayo de DQO que dió un resultado de 10 mg/l, por lo que se determinó que el contenido inicial de sustancias orgánicas en la fase acuosa es bajo respecto al que se espera obtener luego de la adición de solvente a la misma.

6.3.2 Dispositivo desarrollado para validar la factibilidad de utilización del tratamiento seleccionado

La validación de factibilidad, a partir de los aspectos descriptos en el punto anterior, se realizó a pequeña escala en el laboratorio Malvinas Argentinas ubicado en la ciudad de La Plata.

Para simular el proceso de tratamiento de las emisiones generadas en la línea de aplicación del recubrimiento Dopeless®, se utilizó un dispositivo fabricado por la empresa de ingeniería SOLAER

A continuación, se detallan los componentes del dispositivo utilizado y sus funciones:

Picos de inyección: mecanismo para la inyección del recubrimiento en la cabina de sacado

Cabina de secado: recinto en el que se inyecta el recubrimiento para su posterior evaporación.

Calentador/impulsor: impulsa la corriente, mezcla de aire y recubrimiento, desde la cabina de secado hacia la columna de burbujeo, a la vez que eleva la temperatura de la fase gaseosa para acelerar la liberación del solvente del producto inyectado

Ducto de impulsión: conecta la cabina de secado con la columna de burbujeo

Columna de burbujeo: sección en la que se produce el intercambio de masa de los contaminantes, desde la fase gaseosa a la fase liquida (acuosa)

Canilla de llenado/drenaje: mecanismo para la adición de la fase acuosa al sistema, toma de muestras y drenaje.

Ducto de retorno: permite el retorno de la fase gaseosa desde la columna de burbujeo a la cabina de secado

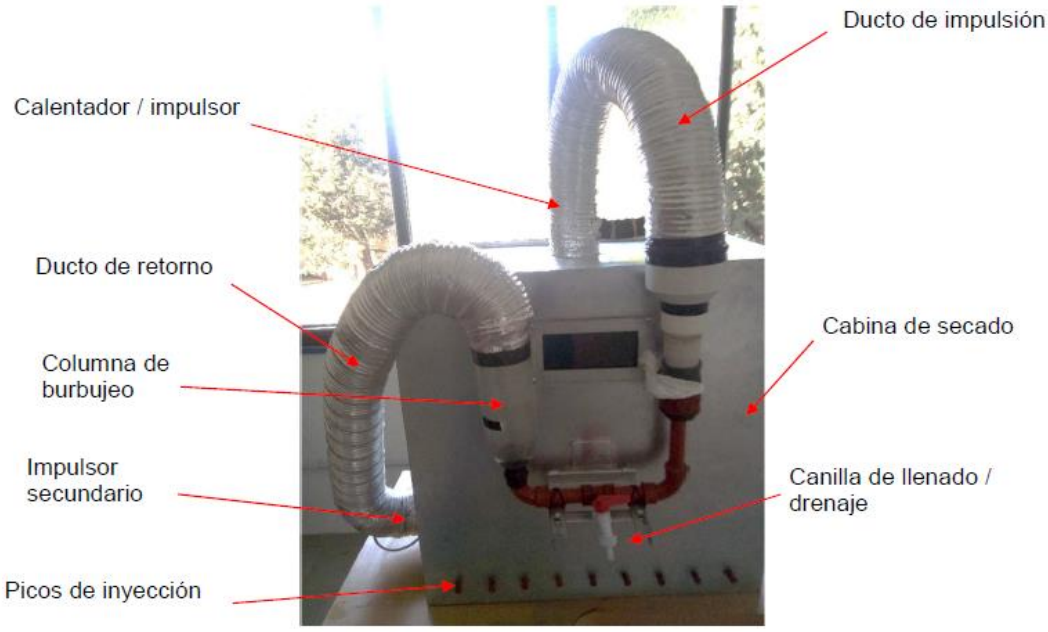


Figura 11 - Dispositivo fabricado por la empresa SOLAER y utilizado por el laboratorio Malvinas Argentinas para realizar la validación a escala laboratorio

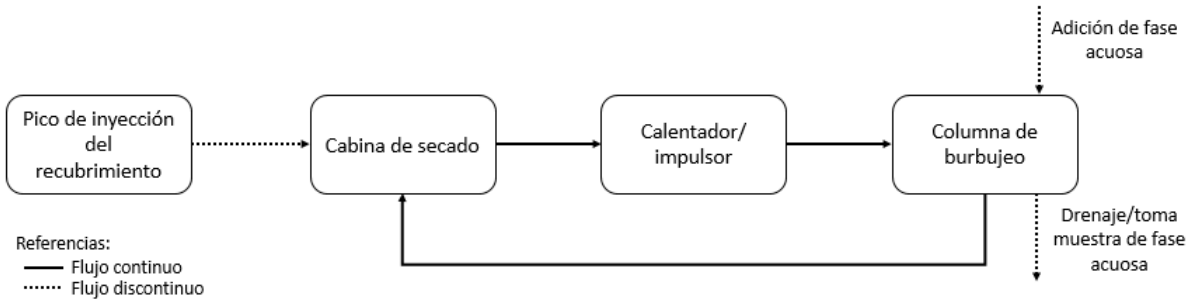


Figura 12- Diagram de flujo del dispositivo utilizado para realizar la validación a escala laboratorio (Figura 11)

6.3.3 Validación de la retención de los COV en la fase acuosa y curva de saturación

Objetivos:

1. Verificar la factibilidad de retención en la fase acuosa de los COV emitidos en la línea de recubrimiento Dopeless®
2. Cuantificar la capacidad de la fase acuosa de absorber COV, a partir de la construcción de la curva de DQO en función del agregado de pintura al sistema.

Hipótesis: los COV emitidos son retenidos en la fase acuosa debido a su naturaleza química, que permite formar uniones puente hidrogeno con el agua. La concentración de COV puede ser verificada a partir del parámetro de DQO medido en la fase acuosa, ya que tienen una relación directamente proporcional. Cuando la fase acuosa alcanza el punto de saturación de COV, la DQO se estabiliza debido a que el sistema no tiene más capacidad de absorción.

Materiales utilizados:

- Dispositivo descripto en el punto 6.3.2

- 600 ml de agua
- 60 ml de recubrimiento Dopeless®
- Kit para ensayo de DQO

Metodología:

1. Cargar 600 ml de agua, extraída de la misma fuente que la utilizada en planta, en la columna de burbujeo del dispositivo descripto en el punto 6.3.2.
2. Inyectar 10 ml del recubrimiento utilizado en la línea de Dopeless® en el dispositivo.
3. Encender el dispositivo para evaporar los COV agregados a medida que se inyectan en el mismo, produciendo su burbujeo a través de la columna.
4. Agregar 10 ml del recubrimiento utilizado en la línea de Dopeless® cada 5 minutos hasta alcanzar 60 ml
5. Extraer muestras de la fase acuosa cada 5 minutos durante 30 minutos
6. Medir DQO en las muestras extraídas.

Resultados obtenidos:

Tabla 6 - Resultados de las mediciones de DQO realizadas sobre las muestras de agua tomadas cada 5 min, luego del agregado de 10 ml de recubrimiento

Tiempo (min)	Cantidad acumulada de recubrimiento inyectado (ml)	DQO (mg/l)
0	10	10
5	20	7,179

Tiempo (min)	Cantidad acumulada de recubrimiento inyectado (ml)	DQO (mg/l)
10	30	10,383
15	40	11,407
20	50	11,452
25	60	11,470

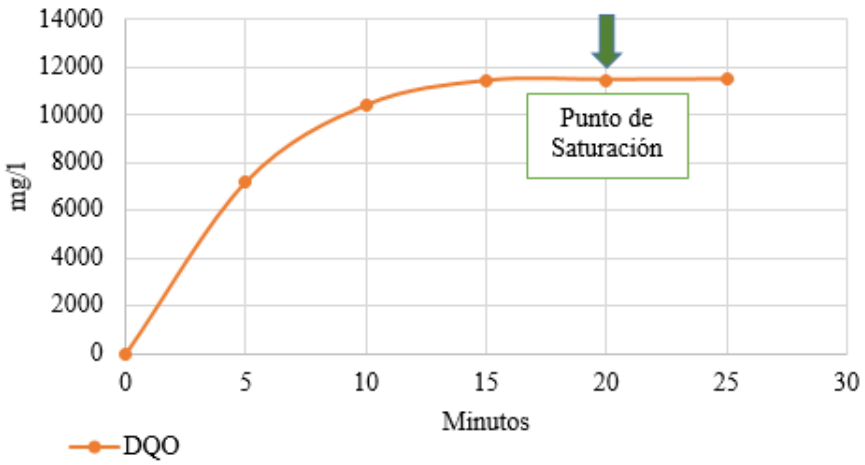


Figura 13 – Representación gráfica de resultados informados en la Tabla 3, se identifica el punto de saturación de la fase acuosa.

Análisis de resultados obtenidos:

Con los datos de la Tabla 6 se puede observar que el DQO aumenta a medida que la fase acuosa entra en contacto con el recubrimiento evaporado, esto ocurre debido a que los COV del recubrimiento son efectivamente solubles en agua y se ven retenidos en ella.

Se observa también, que el valor de DQO se estabiliza luego 20 minutos de haber empezado el ensayo, esto sucede debido a que la fase acuosa no tiene capacidad de seguir absorbiendo COV porque alcanzo su punto de saturación y la fuerza impulsora para la trasferencia de masa entre fases ya no es suficiente.

Como la metodología del ensayo especifica que cada 5 minutos se inyectan 10 ml de recubrimiento, se determina que 40 ml de recubrimiento saturan 600 ml de agua alcanzado una DQO de aproximadamente 11.500 mg/l.

Conclusión: Se verificó que los COV emitidos, durante el proceso de aplicación del recubrimiento Dopeless®, son retenidos en la fase acuosa y que 40 ml de recubrimiento saturan 600 ml de agua alcanzado una DQO de aproximadamente 11.500 mg/l.

6.3.4 Validación de factibilidad de tratamiento de los COV retenidos en la fase acuosa mediante inyección de ozono

Objetivo: Verificar la factibilidad de tratar los COV retenidos en la fase acuosa mediante la inyección de ozono en el circuito de agua.

Hipótesis: Los COV absorbidos en la fase acuosa, debido a su naturaleza orgánica, son susceptibles a ser oxidados por el ozono inyectado al sistema. Como consecuencia de esta reacción, el parámetro de DQO en agua decrece y la fase acuosa no se satura de COV, por lo que puede continuar absorbiendo los contaminantes de manera continua.

Materiales utilizados:

- Dispositivo descripto en el punto 6.3.2, con el agregado de un sistema de ozonificación en la columna de burbujeo.
- 600 ml de agua
- 60 ml de recubrimiento Dopeless®

- Kit para ensayo de DQO

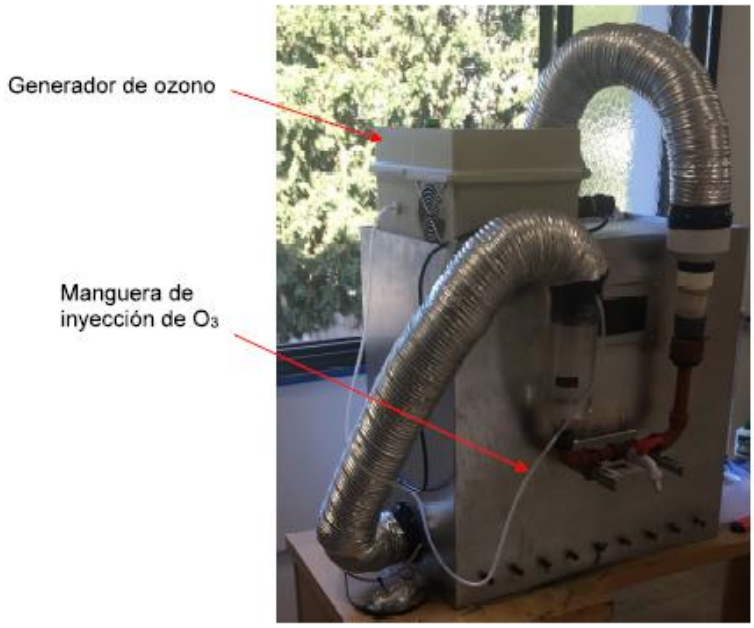


Figura 14 - Dispositivo descripto en la Figura 10 con el sistema de ozonificación agregado

Metodología ejecutada:

1. Cargar 600 ml de agua, extraída de la misma fuente que la utilizada en planta, en la columna de burbujeo del dispositivo descripto en el punto 6.3.2.
2. Inyectar 10 ml del recubrimiento utilizado en la línea de Dopeless® cada 5 minutos en el dispositivo hasta alcanzar 60 ml
3. Evaporar los COV agregados a medida que se inyectan en el sistema, produciendo su burbujeo a través de la columna.
4. Desde la primera inyección de recubrimiento, prender el sistema de ozonificación e inyectar ozono en el sistema de manera continua.

5. Extraer muestras de la fase acuosa cada 0,05 g de O_3 generado hasta finalizar con el agregado de pintura. Luego a partir de la 0,5 g de O_3 generado, tomar muestras cada 0,2 g.

   El sistema de inyección de ozono tiene una capacidad fija de generación de 0,05 g de O_3 cada 5 minutos. Durante la etapa de agregado de pintura, la frecuencia de toma de muestra es alta (cada 5 minutos) debido a que se espera una significativa variación de DQO con cada agregado de pintura. Esto se debe a que, como se demostró en el punto 6.3.3, los COV emitidos por la evaporación del recubrimiento son retenidos en la fase acuosa y si bien se está inyectando ozono en simultaneo, el mismo no tiene (ni pretende tener) un caudal tal como para oxidar instantáneamente todos los COV retenidos. Sin embargo, si se puede esperar que la DQO, en esta primera etapa, sea menor que la DQO obtenida en el ensayo del punto 6.3.3, ya que el ozono inyectado contribuye a remover por lo menos parte de los COV retenidos.

   Una vez que la etapa de agregado de pintura finaliza, el muestreo se programa cada 0,2 g, es decir cada 20 minutos porque se espera que la DQO comience a decrecer con una pendiente más suave, porque el ozono que continúa siendo inyectado en el sistema oxida progresivamente los COV retenidos.

6. Medir DQO en las muestras extraídas.

Resultados obtenidos:

Tabla 7 - Resultados de las mediciones de DQO realizadas sobre las muestras de agua tomadas durante la experiencia

Tiempo (min)	**O3 generado (g)**	**DQO (mg/l)**	**Recubrimiento agregado (ml)**
0	10	0	10

Tiempo (min)	O3 generado (g)	DQO (mg/l)	Recubrimiento agregado (ml)
5	0.05	3980	20
10	0.1	6840	30
15	0.15	8050	40
20	0.2	9510	50
25	0.25	9150	60
35	0.5	7499	-
50	0.7	5679	-
75	0.9	3954	-
95	1.1	3163	-
115	1.3	2150	-
135	1.5	1890	-
155	1.7	1560	-
175	1.9	1250	-
195	2.1	940	-
215	2.3	710	-

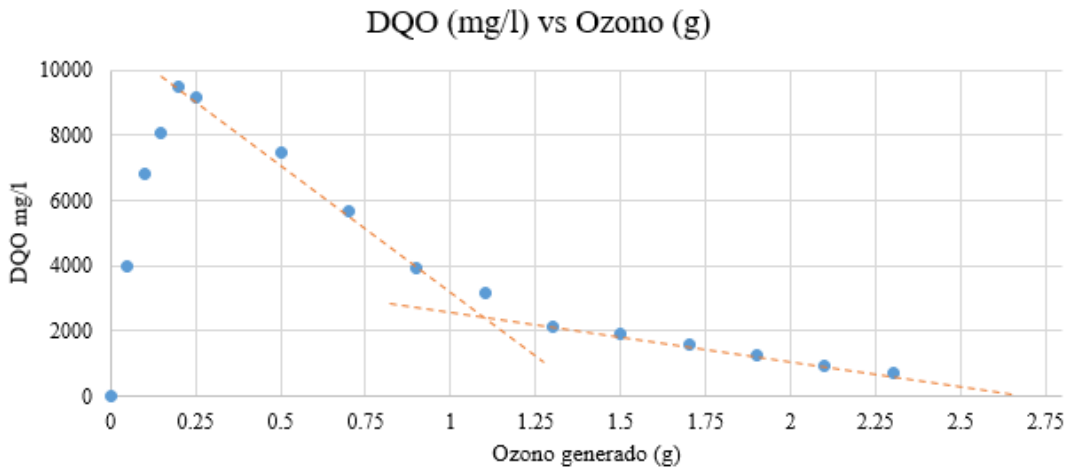


Figura 15- Representación gráfico de los resultados de las mediciones de DQO realizadas sobre las muestras de agua tomadas durante la experiencia (Tabla 7).

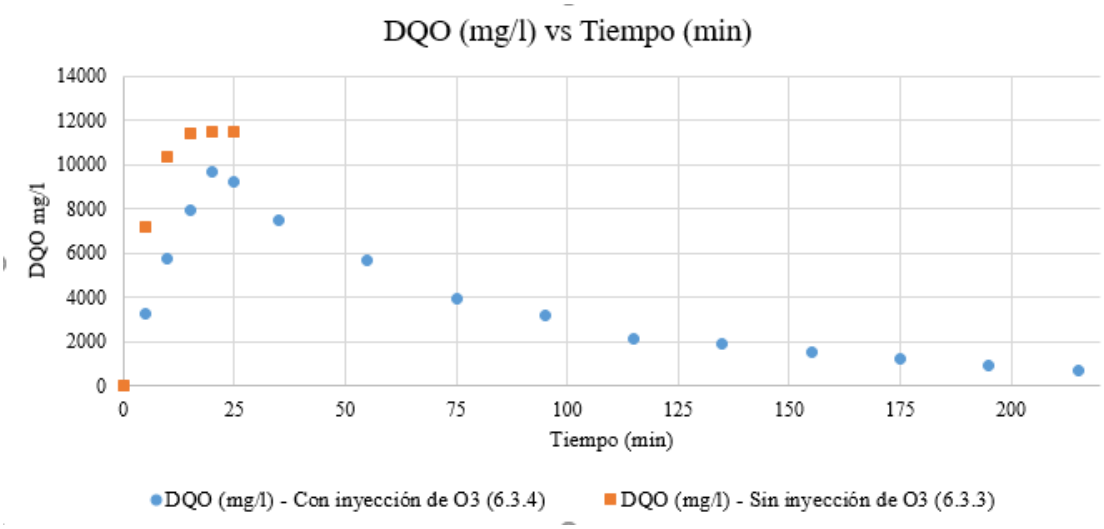


Figura 16- Resultados de DQO a partir de la inyección de 40 ml de recubirmiento en 600 ml de fase acuosa, con y sin inyección de ozono (Tabla 6 y Tabla 7)

Análisis de resultados obtenidos:

Los resultados obtenidos en este ensayo están alineados con los obtenidos en el punto 6.3.3 “Verificación de la retención de los COV en la fase acuosa y curva de saturación”, ya que la DQO aumenta a medida que se inyecta recubrimiento en el sistema y los COV de este son absorbidos en la fase acuosa. Sin embargo, lo valores de DQO obtenidos en este ensayo son menores que los del

ensayo del punto 6.3.3 (Figura 13), debido a la influencia del ozono que se inyecta en la fase acuosa y oxida parte de los COV retenidos en ella. Esto también evita que el sistema se sature de COV luego de agregar 40 ml de recubrimiento, como sucede en el ensayo de la sección 6.3.3, el punto de saturación, de 11.500 mg/l de DQO, no se alcanza y la fase acuosa puede continuar absorbiendo los COV de manera continua

Durante la primera etapa del ensayo, en la cual hay inyección de recubrimiento cada 5 minutos, es decir que se agregan COV al sistema, se observa una curva con pendiente positiva. Se puede interpretar que se absorben más COV en la fase acuosa de los que se oxidan con el ozono, por eso la DQO aumenta. Mientras que, en la segunda parte del ensayo, la inyección de recubrimiento se detiene, pero se continúa agregando ozono por lo que la curva resultante tiene una pendiente decreciente. Esto último implica que se oxiden más COV en la fase acuosa de los que quedan absorbidos y que los resultados de DQO decrezcan. En esta segunda etapa con pendiente decreciente, también, se pueden diferenciar dos etapas secundarias en el proceso de oxidación, marcadas por diferentes pendientes en la variación de DQO. En el primer tramo la pendiente es muy pronunciada, mientras que en el segundo es más suave. Considerando los mecanismos cinéticos del proceso de oxidación de COV (Ver Anexo IV), estas dos etapas podrían estar asociadas a dos tipos de reacciones diferentes, dependiendo de la estructura química de los COV.

Como dice la información, es posible pensar que en el primer tramo, los COV reaccionan con el ozono disuelto en la fase acuosa, que tiene alta selectividad y alta velocidad de reacción y genera una disminución pronunciada de la DQO. En la segunda parte, los COV reaccionan con radicales libres generados en las reacciones intermedias de la oxidación. Estas reacciones con radicales libres tienen una baja selectividad y muy altas velocidades de reacción, dando como resultado una disminución de la DQO más atenuada.

En el punto 9.3.2.2.3.1 del Anexo III se detallan los cálculos realizados para obtener la generación de ozono requerida a escala industrial para oxidar los COV absorbidos por la fase acuosa de la torre lavadora, estos cálculos fueron realizados con la información obtenida en este ensayo.

Conclusiones: Se verificó que los COV absorbidos en la fase acuosa, son susceptibles a ser oxidados por el ozono inyectado al sistema.

6.4 Plan de muestreo para la validación del tratamiento a escala industrial

El plan de muestreo para la validación del tratamiento a escala industrial se debe realizar luego de la instalación de la torre lavadora y una vez hecha la puesta a punto del sistema. Actualmente, la torre lavadora se encuentra instalada en la línea de recubrimiento Dopeless® y se está trabajando en la puesta a punto del proceso.

Para definir los objetivos del plan de muestreo, se tuvo en cuenta la necesidad de verificar la eficiencia del tratamiento seleccionada y los interrogantes que esta nueva tecnología de tratamiento podía traer en aspectos relacionados al control operativo del proceso, como por ejemplo el tiempo que debe permanecer el circuito de agua circulando con el ozonificador prendido luego de que el sistema de aspiración haya sido apagado, para oxidar los aldehídos y cetonas generados como subproductos de la oxidación de los COV.

Esta etapa del trabajo es de especial importancia debido a que, como se resaltó en el punto 6.2 “Selección de tratamiento para las emisiones de COV de la línea de Dopeless® instalada en la República Argentina”, la baja concentración de COV en la corriente gaseosa a tratar reduce la fuerza impulsora, que produce su transferencia a la fase acuosa. Es por esto que el principal objetivo de este plan de muestreo es validar la eficiencia de la torre lavadora con inyección de

ozono en la fase acuosa, para obtener una concentración de COV menor a 50 mg COV/m^3 en las emisiones de salida.

La torre lavadora cuenta con una plataforma y un orificio toma de muestras en la chimenea de salida, y tiene una conexión de drenaje en el sistema cerrado de agua que permite extraer muestras de la fase acuosa con facilidad, previo drenado de la cañería para evitar muestrear remanentes de muestreos anteriores.

Al igual que en la etapa de validación a escala laboratorio, se utilizará la DQO como parámetro indirecto para cuantificar la retención de COV en la fase acuosa. En la fase gaseosa, se harán mediciones directas de COV. Para el análisis de las muestras de la fase gaseosa, es importante que la metodología analítica empleada pueda detectar todos los tipos de COV que contiene el recubrimiento Dopeless®, ya que la terminología COV incluye una amplia variedad de compuestos.

Para realizar la validación, se toman mediciones en distintas condiciones de operación tanto en la fase acuosa como en la gaseosa, dependiendo del aspecto que se quiera validar. En la Figura 17, se detallan los distintos sistemas que componen el tratamiento. Los mismos se encontrarán operativos o no cuando se tomen las muestras, dependiendo del objetivo del ensayo.

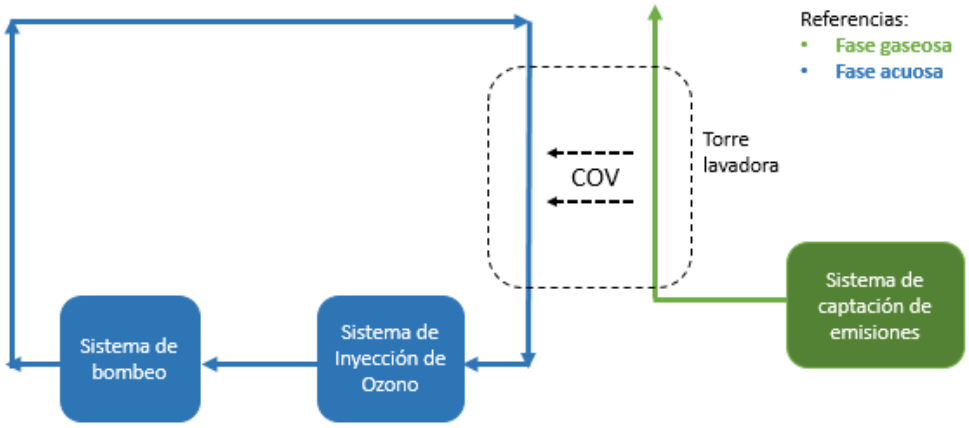


Figura 17 - Esquema de los distintos sistemas involucrados en el tratamiento de emisiones mediante una torre lavadora con inyección de ozono en la fase acuosa

La toma de muestras para cada uno de los ensayos se debe realizar una vez que los sistemas hayan entrado en régimen, por lo menos 30 minutos después de que hayan sido encendidos.

A continuación, se detallan los aspectos a ser validados por el plan de muestreo junto con las condiciones y frecuencias de tomas de muestras. Debe destacarse que es necesario que la validación se haga con la secuencia propuesta ya que cada paso deja al sistema de tratamiento en la condición necesaria para el próximo:

6.4.1 Validación de condiciones de base del agua utilizada en el tratamiento

Objetivos: analizar las propiedades fisicoquímicos de base de la fase acuosa del sistema para detectar desvíos que puedan interferir los mecanismos de transferencia de masa entre la fase acuosa y la fase gaseosa. El agua de servicio utilizada en la torre lavadora es tomada de un pozo propio de extracción de agua subterránea.

Estado del sistema de tratamiento:

Sistema	Estado
De captación de emisiones	Apagado
De bombeo	Apagado
De inyección de ozono	Apagado

Fase de toma de muestra, frecuencia de muestreo y parámetros a analizar:

Fase	Parámetros	Frecuencia
Gaseosa	No aplica	No aplica
Acuosa	DQO, pH, aniones y cationes	Una única vez antes de encender el sistema

Se realizan mediciones de pH, cationes y aniones para verificar que no haya otros contaminantes en el agua que puedan interferir con los mecanismos de transferencia de COV a la fase acuosa.

Hipótesis: los resultados obtenidos indican que no hay contaminantes en el agua que puedan alterar los mecanismos de transferencia de los COV a la fase acuosa, el DQO es igual o menor a los 10 mg DQO/l y el pH se encuentra alrededor de 8.

6.4.2 Validación de concentración de COV en la corriente de emisiones a tratar

Objetivos:

- Medir la concentración de COV en la corriente de emisiones a tratar para poder cuantificar, posteriormente, la eficiencia de remoción de COV del tratamiento
- Validar que el caudal y concentración de COV a la entrada del tratamiento coinciden con los utilizados para el diseño del mismo

Estado del sistema de tratamiento:

Sistema	Estado
De captación de emisiones	Encendido
De bombeo	Apagado
De inyección de ozono	Apagado

Fase de toma de muestra, frecuencia de muestreo y parámetros a analizar:

Fase	Parámetros	Frecuencia
Gaseosa	COV y caudal	Una única vez, luego de que el sistema de captación haya entrado en régimen
Acuosa	No aplica	No aplica

Hipótesis: de ser el funcionamiento del sistema de captación de emisiones el esperado, el caudal medido dará un resultado en el orden de 42.800 m^3/h y la concentración de COV será del orden de 63 mg/m^3.

6.4.3 Validación de la disminución de la concentración de COV en la corriente de emisiones a la salida del tratamiento, sin inyección de ozono en la fase acuosa

Objetivos:

- Validar que la concentración de COV a la salida de la torre lavadora disminuye a pesar de las bajas concentraciones de COV en la corriente de emisiones a tratar.

- Validar que los COV son retenidos en la fase acuosa a través del análisis de DQO y construir, con los resultados obtenidos la curva de saturación de la fase acuosa. La cuál permitirá establecer cuánto tiempo puede operar el tratamiento sin inyección de ozono antes de llegar al punto de saturación.

Estado del sistema de tratamiento:

Sistema	Estado
De captación de emisiones	Encendido
De bombeo	Encendido
De inyección de ozono	Apagado

Fase de toma de muestra, frecuencia de muestreo y parámetros a analizar:

Fase	Parámetros	Frecuencia
Gaseosa	COV	Cada hora durante 8 horas
Acuosa	DQO	Cada hora durante 8 horas

Se define un periodo de ocho horas porque es la duración de un turno operativo de la l{inea y una frecuencia de una hora porque es el tiempo requerido para realizar una toma de muestra de COV en chimenea.

Hipótesis: En un principio, la concentración de COV en la fase gaseosa disminuirá respecto del resultado obtenido en el punto 6.4.2, “Validación de concentración de COV en la corriente de emisiones a tratar”. A medida que pase el tiempo, se observará que la concentración de COV comienza a subir gradualmente. Este aumento se debe a que la saturación de la fase acuosa no se

produce para todos los COV en simultaneo, sino que ocurre progresivamente dependiendo de la naturaleza química de cada COV.

En la fase acuosa, las mediciones de DQO comenzarán a subir progresivamente a medida que transcurra el tiempo. S se detecta una estabilización en los resultados de DQO, quiere decir que se alcanzó el punto de saturación para todos los COV contenidos en la fase gaseosa.

6.4.4 Validación de oxidación de COV retenidos en la fase acuosa mediante la inyección de ozono

Objetivos:

- Medir la disminución de los COV disueltos en la fase acuosa, como consecuencia de la oxidación de los mismos con el ozono inyectado en el sistema.
- Retornar la fase acuosa de la torre lavadora al valor de DQO inicial para poder avanzar con los próximos pasos del plan de muestreo.

Estado del sistema de tratamiento:

Sistema	Estado
De captación de emisiones	Apagado
De bombeo	Encendido
De inyección de ozono	Encendido

Se realizan las tomas de muestras con el sistema de captación apagado para detener el ingreso de COV en el sistema y poder establecer la tasa de disminución de DQO respecto a la inyección de ozono en la fase acuosa.

Fase de toma de muestra, frecuencia de muestreo y parámetros a analizar:

Fase	Parámetros	Frecuencia
Gaseosa	No aplica	No aplica
Acuosa	DQO	Cada 30 minutos durante 3 horas

Se define un periodo de toma de muestras de 3 horas porque es un tiempo considerable para detectar un cambio sustancial en la disminución de DQO de la fase acuosa y alcanzar valores de vuelco acordes con la Resolución 336/03. Y se muestrea con una frecuencia de media hora porque el proceso para la toma de muestra es relativamente sencillo y rápido.

Hipótesis: A medida que se inyecta ozono en el sistema los resultados de DQO obtenidos decrecen. Luego de tres horas de recircular el agua con la inyección de ozono activada, los valores de DQO se encuentran por cercanos al valor de DQO inicial esperado (10 mg/l), por lo que es posible continuar operando con el agua ya presente en el sistema, sin necesidad de recambio de la misma Cuanto menor sea la DQO de la fase acuosa, mayor será la fuerza impulsora para la transferencia de los COV desde la fase gaseosa.

6.4.5 Validación de la disminución de la concentración de COV en la corriente de emisiones a la salida del tratamiento, con inyección de ozono en la fase acuosa

Objetivos:

- Medir la concentración de COV en la corriente de emisiones tratadas para poder cuantificar la eficiencia de remoción de COV del tratamiento, utilizando el resultado obtenido en el punto 6.4.1, “Validación de concentración de COV en la corriente de emisiones a tratar”.

-

- Medir la influencia del ozono inyectado en la fase acuosa, en la concentración de los COV absorbidos en esta fase acuosa.

Estado del sistema de tratamiento:

Sistema	Estado
De captación de emisiones	Encendido
De bombeo	Encendido
De inyección de ozono	Encendido

Fase de toma de muestra, frecuencia de muestreo y parámetros a analizar:

Fase	Parámetros	Frecuencia
Gaseosa	COV	Una única vez, cuando la operación del sistema de tratamiento sea estable (al menos 40 minutos después de ser encendido)
Acuosa	DQO	Una única vez, cuando la operación del sistema de tratamiento sea estable (al menos 40 minutos después de ser encendido)

Se define un periodo de puesta a punto de 40 minutos porque es el tiempo que tarda la totalidad del agua del sistema (8 m^3) en dar 10 vueltas al circuito.

Hipótesis: Debido a la inyección del ozono, que evita que los COV se concentren en la fase acuosa mediante la oxidación de los mismos, se obtienen valores muy por debajo del DQO de saturación

de 1.400 mg/l, obtenido en el punto 6.3.3, “Verificación de la retención de los COV en la fase acuosa y curva de saturación”. Esto se debe a que la cantidad de ozono inyectado fue calculada para oxidar la totalidad de los COV retenidos en la fase acuosa (Ver Anexo III). A medida que el tiempo de operación avanza, la DQO aumenta progresivamente debido a la concentración de subproductos de la oxidación avanzada como aldehídos y cetonas.

En la fase gaseosa se obtiene un valor de COV de 50 mg/m^3 o menor, correspondiente a una eficiencia de tratamiento del 21% o mayor.

6.4.6 Determinar tiempo requerido para eliminar subproductos de la fase acuosa

Objetivos: la oxidación de COV por inyección de ozono puede producir subproductos, como aldehídos y cetonas, que son más difíciles de oxidar y se concentran en el sistema a medida que pasen las horas de operación.

Como solución, se propone que una vez que la línea de recubrimiento deja de operar y el sistema de captación de emisiones se apaga, el circuito de bombeo y la inyección de ozono se mantengan funcionando para terminar de oxidar los subproductos generados.

El objetivo de esta experiencia es determinar cuánto tiempo deben permanecer funcionando el sistema de bombeo y la inyección de ozono, una vez terminada la operación de la línea de recubrimiento. Este dato deberá ser correlacionado con la cantidad de horas que el sistema de tratamiento haya estado andando y deberá ser incluido en los procedimientos de control operativo de la línea ya que es un requerimiento para que el sistema de tratamiento operé adecuadamente.

Estado del sistema de tratamiento:

Sistema	Estado

De captación de emisiones	Apagado
De bombeo	Encendido
De inyección de ozono	Encendido

Fase de toma de muestra, frecuencia de muestreo y parámetros a analizar:

Fase	Parámetros	Frecuencia
Gaseosa	No aplica	No aplica
Acuosa	DQO	Muestro cada media hora hasta llegar a un valor de entre 80 y 120 mg/l

Hipótesis: Durante la operación del sistema de tratamiento de emisiones gaseosas, la corriente liquida alcanza un valor de DQO remanente asociado a subproductos de la oxidación de COV**.** El valor de DQO decrece en la medida que el sistema cerrado de agua se mantenga recirculando con la inyección de ozono encendida. El sistema alcanza una DQO menor a 120 mg/l dentro a las tres horas de mantenerse en esta condición.

7 Conclusión

Este trabajo se ha desarrollado con el objetivo de seleccionar y validar una tecnología de tratamiento para las emisiones gaseosas de compuestos orgánicos volátiles generados durante el proceso de aplicación del recubrimiento Dopeless®, en la unidad productiva de la República Argentina de la empresa Tenaris. La corriente de emisiones a tratar se caracteriza por tener un alto caudal y una baja concentración de COV si se toman como referencia los rangos de concentraciones de entrada para los que suelen estar indicadas las tecnologías de tratamiento de este tipo de contaminantes. Además, otra característica relevante es que todos los COV que se encuentran en esta corriente, debido a sus propiedades químicas, son solubles en agua.

A partir del análisis de los requerimientos aplicables, se determina que la región no cuenta con un límite legal para estas emisiones pero que la empresa tiene un requerimiento corporativo específico para este proceso que establece un límite de emisión de COV de 50 mg/m^3. Como la emisión generada por la línea de estudio tiene una concentración de 63 mg/m^3, es necesario seleccionar y validar una tecnología para su tratamiento.

Como alternativas de tratamiento de COV se estudian y comparan la oxidación térmica avanzada, la adsorción sobre carbón activado y la absorción en torre lavadora con fase liquida acuosa, las cuales son tecnologías de tratamiento de COV utilizadas otras líneas de la empresa, alrededor del mundo. Para compararlas se evalúan aspectos tecnológicos, económicos, operativos y ambientales de cada una de ellas.

La oxidación térmica avanzada se descarta por ser la opción que requiere la mayor inversión de capital además de un alto costo de consumibles. Como la corriente de emisiones a tratar tiene una concentración de COV muy baja, el combustible consumido para oxidarlos térmicamente se

utilizaría para calentar principalmente aire, haciendo que el costo por tonelada de COV removido sea significativamente alto, comparado con la torre lavadora.

La opción de adsorción sobre carbón activado, si bien no requiere una inversión de capital tan alta como la oxidación térmica, se descarta porque en la región no hay posibilidad de regenerar el material adsorbente por lo que cada vez que se satura debería ser descartado, elevando los costos por tonelada de COV removido y generando un residuo especial.

La tercera alternativa analizada es la torre lavadora con fase acuosa, que resulta seleccionada luego de un proceso de análisis y validación en laboratorio.

Tecnológicamente este proceso está recomendado para el tratamiento de concentraciones más altas de COV, pero existe evidencia bibliográfica que indica que es posible utilizarlo para tratar corrientes con concentraciones tan bajas como las de la línea en estudio y obtener una eficiencia de tratamiento que permita alcanzar el límite corporativo de 50 mg/m^3.

Esta tecnología tiene la desventaja de requerir un consumo de agua continuo y de generar un residuo liquido con COV. Debido a estos, se agrega al tratamiento una inyección de ozono en la fase acuosa, con el fin de oxidar los COV absorbidos, evitar la saturación de la fase acuosa y permitir que la misma opere en un circuito cerrado.

Como la retención de los COV en la fase acuosa y la oxidación de los mismos mediante la inyección de ozono son dos aspectos críticos para validar la viabilidad del tratamiento con la torre lavadora, se realizan ensayos de laboratorio que permiten validar estos aspectos, obtenidos resultados satisfactorios.

Debido a que la baja concentración de COV puede ser perjudicial para la eficiencia de remoción, se diseña un plan de muestreo para validar que las emisiones de salida del tratamiento cumplan con las concentraciones de COV del requerimiento corporativo.

8 Referencias

Asepsia Ozono. (s.f.). [*Especificación técnica de generador de ozono SP 5 para el Tratamiento del agua y/o aire*. Recuperado el 26 de octubre de 2021 de Https://Www.Aspozono.Es/Generadores-de-Ozono-Industriales.Asp#modelos.

Autoridad del Agua de la Provincia de Buenos Aires. (2003). *Resolución 336/03. Parámetros de descarga admisibles*. http://www.ada.gba.gov.ar/sites/default/files/2019-04/Resoluci%C3%B3n%20336-03%20ADA%20parametros%20de%20descarga%20adminisble.pdf

Bruno Balducci. (2019). *Filtri a carbone attivo per impianti centralizzati*. https://www.brunobalducci.com/sites/default/files/2020-03/FILTRI%20CARBONE%20ATTIVO_V1.pdf

Chronopoulos, G., Cakmak, G.-E., Tempany, P., Klein, G., Brinkmann, T., Zerger, B., & Roudier, S. (2020). *Best Available Techniques (BAT) Reference Document on Surface Treatment Using Organic Solvents including Preservation of Wood and Wood Products with chemicals (EUR 30475 EN). Publication Office of the European Union.* https://doi.org/10.2760/857

Colls, J. (2002). *Air Pollution* (2nd edition, p. 34). Taylor & Francis Group.

Ente Nacional Regulador del Gas. (2019). *Resolución 701/2019. Aprobación de los nuevos cuadros tarifarios para NATURGY BAN S.A. (RESFC-2019-701-APN-DIRECTORIO#ENARGAS).* Boletín Oficial 34.239. https://www.boletinoficial.gob.ar/detalleAviso/primera/220451/20191101

Ente Nacional Regulador de Electricidad. (2021). *Resolución 78/2021. Aprobación de los valores del cuadro tarifario de la EMPRESA DISTRUIBDORA DE Y COMERCIALIZADORA NORTE SOCIEDAD ANÓNIMA. (RESOL-2021-78-APN-ENRE#MEC).* Boletín Oficial 34.621 https://www.boletinoficial.gob.ar/detalleAviso/primera/5279949/20210331?suplemento=1

Ente Nacional Regulador del Gas. (s.f.). [Categorías tarifarias del servicio de distribución de gas natural por redes]. Recuperado el 5 de octubre de 2021 de https://www.enargas.gob.ar/secciones/precios-y-tarifas/categorias-de-usuarios.php

Gobierno de la Provincia de Buenos Aires. (2018). Decreto 1074/2018. *Aprobación de la reglamentación de la Ley N° 5.965 de protección a las fuentes de provisión y a los cursos y cuerpos receptores de agua y a la atmósfera (DECTO-2018-1074-GDEBA-GPBA).* https://www.opds.gba.gov.ar/sites/default/files/Decreto%201074%2018.pdf

García Jiménez, J. L., Martín Navarro, J., Águeda Casado, E., & Gómez Morales, T. (2010). *Tratamiento y recubrimiento de superficies* (Capítulo 2). Paraninfo.

Hidráulica Alsina (s.f.). [*Catálogo técnico bombas hasa serie MXO]*. Recuperado el 23 de Octubre de 2021 de https://www.bombashasa.com/imag/cat-tecnico/128-MX-ct.pdf

Homberg, A., & Matthews, K. (1994). *Coatings Tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering*. Elsevier.

ICF (2017). Feasibility and Impacts of Domestic Content Requirements for U.S. Oil and Gas Pipelines. https://www.api.org/~/media/Files/News/Letters-Comments/2017/5-16-17-ICF-Domestic-Steel-Report.pdf

Kastner, J. R., & Das, K. C. (2002). Wet scrubber analysis of volatile organic compound removal in the rendering industry. *Journal of the Air & Waste Management Association, 52*(4), 459–469. https://doi.org/10.1080/10473289.2002.10470800

Khan, F. I., & Kr Ghoshal, A. (2000). Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 13(6), 527-545. https://doi.org/10.1016/S0950-4230(00)00007-3

Instituto Malvinas. (2019). *Tratamiento de efluentes de lavador de gases línea Dopeless®* (SD04-M-PL-HTR01-0064) [informe no publicado].

Parlamento de la Repubblica Italiana. (2006). Decreto Legislativo 152 (Allegato III, Parte III). *Norme in materia ambientale*. Gazzetta Ufficiale 88. http://www.provincia.bt.it/Portals/0/Images/Settore%2015/Normativa/06%20dlgs%20152-2006%20allegati%20parte%20V.pdf

Perry, R. H., & Green, D. W. (2008). *Perry's Chemical Engineers' Handbook (8th ed)*. McGraw-Hill Education.

Peters, M. S., Timmerhaus, K. D., & E. West, R. (2003). *Plant design and economics for chemical engineers (5th ed)*. McGraw-Hill.

Poder Ejecutivo Nacional (1973). Ley 20.284. *Plan de prevención de situaciones críticas de contaminación atmosféricas*. Boletín Oficial 22.658. https://www.argentina.gob.ar/normativa/nacional/ley-20284-40167/texto

Poder Ejecutivo Nacional. (1993). Decreto 831/1993. *Reglamentación de la Ley 24.051 (Residuos Peligrosos).* Boletín Oficial 27.630. https://www.argentina.gob.ar/normativa/nacional/decreto-831-1993-12830

Schenk, E., Mieog, J., & Evers, D. (2009). *Fact sheets on air emission abatement techniques* (MD-MV20090007, version 3). Information Center for Environmental Licensing. https://www.infomil.nl/publish/pages/116596/fact_sheets_on_air_emission_abatement_techniques_-_final_2009_02_20.pdf

Sorrels, J. L., Baynham, A., Randall, D. & Hancy, C. (2017). Incinerators and Oxidizers. En *EPA Air Pollution Control Cost Manual (7th ed.).* United States Environmental Protection Agency. https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-12/documents/oxidizersincinerators_chapter2_7theditionfinal.pdf

Tenaris. (2012). *Dopeless® Technology: Quantifying operational, well productivity and HSE benefits.* Recuperado el 23 de octubre de 2021 de https://www.tenaris.com/umbraco/surface/downloads/pdf?url=%2Fmedia%2F2pvdsklt%2Fdopeless-technology-report.pdf

Tenaris. (2020a). Engineering South America: Annual Report 19-20 [informe no publicado].

Tenaris. (2020b). *Sustainability Report 2019*. Recuperado el 23 de octubre de 2021 de https://www.tenaris.com/media/mmvh3xzh/sustainability-report-2019.pdf

Tenaris. (2021, 18 de enero). *Tenaris eliminates 98% of varnishing VOCs, reduces waste at Bay City, Texas mill*. Recuperado el 23 de octubre de 2021 de https://www.tenaris.com/en/newsroom/news-listing/tenaris-eliminates-98-of-varnishing-vocs-at-bay-ci--11100355621

Texas Comission on Environment Quality. (2018). *Best Available Control Technology Requirements: Coatings Sources*. https://www.tceq.texas.gov/assets/public/permitting/air/Guidance/NewSourceReview/bact/bact-coatings.xlsx

Texas Comission on Environment Quality. (2021). *Fact Sheet - Air Permitting (APD-ID 32v1.0).* https://www.tceq.texas.gov/assets/public/permitting/air/factsheets/permit-factsheet.pdf

United States Environmental Protection Agency. (2000). *Volatile Organic Compounds*. Substance Registry Services. https://sor.epa.gov/sor_internet/registry/substreg/searchandretrieve/advancedsearch/search.do?details=displayDetails&selectedSubstanceId=83723

United States Environmental Protection Agency. (2003a). *Air Pollution Control Technology Fact Sheet. Wet Scrubber (EPA-452/F-03-015).* http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi?Dockey=P1008OGN.PDF

United States Environmental Protection Agency. (2003b). *Air Pollution Control Technology Fact Sheet. Regenerative Incinerator (EPA-452/F-03-021).* https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi?Dockey=P1008OH5.PDF

Qi, W., Chēn, W., Lujian, H., Bo, L., & Chén, W. (2018). Pollution data analysis and characteristics of volatile organic compounds in the environment. *E3S Web of Conferences, 38*. https://doi.org/10.1051/e3sconf/20183801004

9 Anexos

9.1 Anexo I: Compuestos Orgánicos Volátiles según la EPA

Tabla 8 - Lista de compuestos catalogados como COV (USEPA, 2000)

Substance Name	Synonym	CAS Number
Xylene, bromo-	Xylyl bromide	28258-59-5
Thiirane	Ethylene sulphide	420-12-2
Tetrachloroethanol	Tetrachloroethanol	
Stoddard solvent	Stoddard solvent	8052-41-3
Stannane, tetraethyl-	Tetraethyltin	597-64-8
Silane, triethoxy-	Triethoxysilane	998-30-1
Silane, trichloromethyl-	Methyltrichlorosilane	75-79-6
Silane, trichloroethyl-	Trichloroethylsilane	115-21-9
Silane, dichloromethyl-	Methyldichlorosilane	75-54-7
Silane, dichlorodimethyl-	Dimethyldichlorosilane	75-78-5
Silane, dichloro-	Dichlorosilane	4109-96-0

Substance Name	Synonym	CAS Number
Silane, chlorotrimethyl-	Trimethylchlorosilane	75-77-4
Silane, chloromethyl-	Methylchlorosilane	993-00-0
sec-Amyl acetate, all isomers and mixtures	sec-Amyl acetrate (all isomers and mixtures)	
Propanoic acid	Propionic acid	79-09-4
Propanenitrile, 2-methyl-	Isobutyronitrile	78-82-0
Propanenitrile	Propionitrile	107-12-0
Propane, nitro-	Nitropropanes	25322-01-4
Propane, dichloro-	Propylene dichloride	26638-19-7
Propane, 2-nitro-	2-Nitropropane	79-46-9
Propane, 2-methoxy-2-methyl-	Methyl tert-butyl ether	1634-04-4
Propane, 2,2'-oxybis-	Isopropyl ether	108-20-3
Propane, 1-nitro-	1-Nitropropane	108-03-2
Propane, 1-chloro-1-nitro-	1-Chloro-1-nitropropane	600-25-9
Propane, 1,2-dichloro-	Dichloropropanes	78-87-5
Propane, 1,2,3-trichloro-	1,2,3-Trichloropropane	96-18-4
Propane	Propane	74-98-6

Substance Name	Synonym	CAS Number
Propanal, 2-methyl-	Isobutyraldehyde	78-84-2
Propanal	Propionaldehyde	123-38-6
Plumbane, tetramethyl-	Tetramethyl lead	75-74-1
Plumbane, tetraethyl-	Tetraethyllead	78-00-2
Phosphorous acid, trimethyl ester	Trimethylphosphite	121-45-9
Phosphoric acid, dibutyl ester	Dibutyl phosphate	107-66-4
Pentane, 2,2,4-trimethyl-	2,2,4-Trimethylpentane	540-84-1
Pentane	Pentane	109-66-0
Paraformaldehyde	Paraformaldehyde	30525-89-4
Oxiranecarboxaldehyde	Glycidaldehyde	765-34-4
Oxirane, 2-methyl-	Propylene oxide	75-56-9
Oxirane, 2-ethyl-	1,2-Epoxybutane	106-88-7
Oxirane	Oxirane	75-21-8
Octane	Octane	111-65-9
Nonane	Nonane	111-84-2
Nitric acid, propyl ester	n-Propyl nitrate	627-13-4
Morpholine	Morpholine	110-91-8

Substance Name	Synonym	CAS Number
Methanol	Methyl alcohol	67-56-1
Methane, triiodo-	Triiodomethane	75-47-8
Methane, trichlorofluoro-	Freon 11	75-69-4
Methane, trichloro-	Chloroform	67-66-3
Methane, tribromo-	Bromoform	75-25-2
Methane, nitro-	Nitromethane	75-52-5
Methane, iodo-	Methyl iodide	74-88-4
Methane, dichlorofluoro-	Dichloromonofluoromethane	75-43-4
Methane, dichlorodifluoro-	Dichlorodifluoromethane	75-71-8
Methane, dichloro-	Dichloromethane	75-09-2
Methane, dibromodifluoro-	Dibromodifluoromethane	75-61-6
Methane, dibromochloro-	Chlorodibromomethane	124-48-1
Methane, dibromo-	Methylene bromide	74-95-3
Methane, diazo-	Diazomethane	334-88-3
Methane, chloromethoxy-	Chloromethyl methyl ether	107-30-2
Methane, chloro-	Chloromethane	74-87-3
Methane, bromotrifluoro-	Halon 1301	75-63-8

Substance Name	Synonym	CAS Number
Methane, bromodichloro-	Dichlorobromomethane	75-27-4
Methane, bromo-	Bromomethane	74-83-9
Methane	Methane	74-82-8
Methanamine, N-methyl-N-nitroso-	Methanamine, N-methyl-N-nitroso-	62-75-9
Methanamine, N,N-dimethyl-	Trimethylamine	75-50-3
Methanamine	Methylamine	74-89-5
Mercury, dimethyl-	Methyl mercury	593-74-8
Mercury(1+), methyl-	Methyl mercury	22967-92-6
Isooctanol	Isooctyl alcohol	26952-21-6
Hydrazine, phenyl-, hydrochloride (1:1)	Phenylhydrazine hydrochloride	59-88-1
Hydrazine, phenyl-	Phenylhydrazine	100-63-0
Hydrazine, methyl-	Methylhydrazine	60-34-4
Hydrazine, 1,1-dimethyl-	Dimethylhydrazine	57-14-7
Hexane	Hexane	110-54-3
Heptane	Heptane	142-82-5
Formic acid, methyl ester	Methyl formate	107-31-3

Substance Name	Synonym	CAS Number
Formic acid	Formic acid	64-18-6
Formamide	Formamide	75-12-7
Formaldehyde	Formaldehyde	50-00-0
Ethyne, dichloro-	Dichloroacetylene	7572-29-4
Ethyne	Acetylene	74-86-2
Ethenone	Ketene	463-51-4
Ethene, chloro-	Vinyl chloride	75-01-4
Ethene, bromo-	Vinyl bromide	593-60-2
Ethene, 1,2-dichloro-, (1E)-	T-1,2-Dichloroethylene	156-60-5
Ethene, 1,2-dichloro-	Acetylene dichloride	540-59-0
Ethene, 1,1-dichloro-	1,1-Dichloroethylene	75-35-4
Ethene, 1,1,2-trichloro-	Trichloroethylene	79-01-6
Ethene, 1,1,2,2-tetrachloro-	PCE	127-18-4
Ethene, (2-chloroethoxy)-	2-Chloroethyl vinyl ether	110-75-8
Ethene	Ethylene	74-85-1
Ethanol, 2-fluoro-	Ethylene fluorohydrin	371-62-0
Ethanol, 2-chloro-	Chloroethanol	107-07-3

Substance Name	Synonym	CAS Number
Ethanol, 2-amino-	Ethanolamine	141-43-5
Ethanol, 2,2',2''-nitrilotris-	Triethanolamine	102-71-6
Ethanol, 1,2-dichloro-, acetate	Ethanol, 1,2-dichloro-, acetate	10140-87-1
Ethanol	Ethyl alcohol	64-17-5
Ethane, trichloro-	TCA	25323-89-1
Ethane, nitro-	Nitroethane	79-24-3
Ethane, isocyanato-	Ethyl isocyanate	109-90-0
Ethane, chloro-	Chloroethane	75-00-3
Ethane, bromo-	Ethyl bromide	74-96-4
Ethane, 2-chloro-1,1,1-trifluoro-	2-Chloro-1,1,1-trifluorethane	75-88-7
Ethane, 2-bromo-1-chloro-1,1-difluoro-	Bromochlorodifluoromethane	421-01-2
Ethane, 1,2-dichloro-1,1,2,2-tetrafluoro-	Freon 114	76-14-2
Ethane, 1,2-dichloro-	Ethylene dichloride	107-06-2
Ethane, 1,1-dichloro-1-nitro-	1,1-Dichloro-1-nitroethane	594-72-9
Ethane, 1,1-dichloro-	Ethylidene chloride	75-34-3

Substance Name	Synonym	CAS Number
Ethane, 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoro-	Chlorinated fluorocarbon	76-13-1
Ethane, 1,1,2-trichloro-	1,1,2-TCA	79-00-5
Ethane, 1,1,2,2-tetrachloro-1,2-difluoro-	Freon 112	76-12-0
Ethane, 1,1,2,2-tetrachloro-	Tetrachloroethane	79-34-5
Ethane, 1,1,2,2-tetrabromo-	Acetylene tetrabromide	79-27-6
Ethane, 1,1,1-trichloro-	Methyl chloroform	71-55-6
Ethane, 1,1,1,2-tetrachloro-2,2-difluoro-	1,1,1,2-Tetrachloro-2,2-difluoroethane	76-11-9
Ethane, 1,1,1,2-tetrachloro-	1,2,2,2-Tetrachloroethane	630-20-6
Ethane, 1,1,1,2,2-pentachloro-	Pentachloroethane	76-01-7
Ethane, 1,1,1,2,2,2-hexachloro-	Perchloroethane	67-72-1
Ethane, 1,1'-oxybis-	Ethyl ether	60-29-7
Ethane	Ethane	74-84-0
Ethanamine, N-ethyl-	Diethylamine	109-89-7
Ethanamine, N,N-diethyl-	Triethylamine	121-44-8
Ethanamine	Aminoethane	75-04-7

Substance Name	Synonym	CAS Number
Cyclohexane, methyl-	Methylcylohexane	108-87-2
Cyclohexane, 1,1-dimethyl-	1,1-Dimethylcyclohexane	590-66-9
Chromic acid (H2CrO4), bis(1,1-dimethylethyl) ester	tert-Butyl chromate	1189-85-1
Carbonochloridic acid, propyl ester	Propyl chloroformate	109-61-5
Carbonochloridic acid, ethyl ester	Ethyl chloroformate	541-41-3
Carbonochloridic acid, 2-methylpropyl ester	Isobutyl chloroformate	543-27-1
Carbonochloridic acid, 1-methylethyl ester	Isopropyl chloroformate	108-23-6
Carbamic acid, (3-chlorophenyl)-, 1-methylethyl ester	CIPC	101-21-3
Butane, 1,1'-oxybis-	n-Butyl ether	142-96-1
Benzene, methyl-, .alpha.-chlorinated	.alpha.-Chlorinated toluenes	
Benzene, methyl-	Toluol	108-88-3
Benzene, ethylmethyl-	Ethyltoluene	25550-14-5
Benzene, ethyldimethyl-	Ethylxylene	29224-55-3

Substance Name	Synonym	CAS Number
Benzene, ethyl-	Ethylbenzene	100-41-4
Benzene, ethenylmethyl-	Vinyltoluene	25013-15-4
Benzene, ethenyl-	Vinylbenzene	100-42-5
Benzene, dimethyl-	Xylene	1330-20-7
Benzene, chloro-	Monochlorobenzene	108-90-7
Benzene, 1-propenyl-	Propenylbenzene	637-50-3
Benzene, 1-chloro-2-methyl-	ortho-Chlorotoluene	95-49-8
Benzene, 1,4-dimethyl-	para-Xylene	106-42-3
Benzene, 1,3-dimethyl-	m-Xylene	108-38-3
Benzene, 1,3-dichloro-	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1
Benzene, 1,3,5-trimethyl-	Mesitylene	108-67-8
Benzene, 1,2-dimethyl-	1,2-Dimethylbenzene	95-47-6
Benzene, 1,2-dichloro-	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1
Benzene, 1,1'-oxybis-	Phenyl ether, vapor	101-84-8
Benzene, (dichloromethylsilyl)-	Dichloromethylphenylsilane	149-74-6
Benzene, (1-methylethyl)-	Isopropyl benzene	98-82-8
Benzene, (1-methylethenyl)-	.alpha.-Methylstyrene	98-83-9

Substance Name	Synonym	CAS Number
Aziridine, 2-methyl-	Propyleneimine	75-55-8
Aziridine	Aziridine	151-56-4
Acetyl chloride, 2,2-dichloro-	Acetyl chloride	79-36-7
Acetyl chloride, 2,2,2-trichloro-	Trichloroacetyl chloride	76-02-8
Acetyl bromide	Acetyl bromide	506-96-7
Acetonitrile, 2-hydroxy-	Formaldehyde cyanohydrin	107-16-4
Acetonitrile	Methyl cyanide	75-05-8
Acetic acid, propyl ester	Acetic acid, propyl ester	109-60-4
Acetic acid, nickel(2+) salt (2:1)	Nickel acetate	373-02-4
Acetic acid, methyl ester	Methyl acetate	79-20-9
Acetic acid, mercury(2+) salt (2:1)	Mercuric acetate	1600-27-7
Acetic acid, lead(2+) salt (2:1)	Lead acetate	301-04-2
Acetic acid, butyl ester	n-Butyl acetate	123-86-4
Acetic acid, 2-methylpropyl ester	Isobutyl acetate	110-19-0
Acetic acid, 2,2,2-trichloro-	Trichloroacetic acid	76-03-9
Acetic acid, 1-methylpropyl ester	sec-Butyl acetate	105-46-4
Acetic acid, 1-methylethyl ester	Isopropyl acetate	108-21-4

Substance Name	Synonym	CAS Number
Acetic acid, 1,1-dimethylethyl ester	tert-Butyl acetate	540-88-5
Acetic acid, 1,1'-anhydride	Acetic anhydride	108-24-7
Acetic acid ethyl ester	Ethyl acetate	141-78-6
Acetic acid ethenyl ester	Vinyl acetate	108-05-4
Acetic acid	Acetic acid	64-19-7
Acetaldehyde	Acetaldehyde	75-07-0
4-Heptanone, 2,6-dimethyl-	DIBK	108-83-8
4-Heptanone	Dipropyl ketone	123-19-3
3-Pentanone	Diethyl ketone	96-22-0
3-Heptanone, 5-methyl-	Ethyl sec-amyl ketone	541-85-5
3-Heptanone	Ethyl butyl ketone	106-35-4
3-Buten-2-one	Methyl vinyl ketone	78-94-4
2-Propyn-1-ol	2-Propyn-1-ol	107-19-7
2-Propenoyl chloride	Acrylyl chloride	814-68-6
2-Propenoic acid, methyl ester	Methyl acrylate	96-33-3
2-Propenoic acid, ethyl ester	Ethyl acrylate	140-88-5

Substance Name	Synonym	CAS Number
2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester	Methyl methacrylate	80-62-6
2-Propenoic acid, 2-chloro-, methyl ester	Methyl 2-chloroacrylate	80-63-7
2-Propenenitrile	Vinyl cyanide	107-13-1
2-Propenal	Acrolein	107-02-8
2-Propanone, 1-chloro-	Monochloroacetone, stabilized	78-95-5
2-Propanone, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-	Hexafluoroacetone	684-16-2
2-Propanone	Acetone	67-64-1
2-Propanol, 2-methyl-	tert-Butanol	75-65-0
2-Propanol	Isopropyl alcohol	67-63-0
2-Propanamine, N-(1-methylethyl)-	Diisopropylamine	108-18-9
2-Propanamine	Isopropylamine	75-31-0
2-Pentanone, 4-methyl-	4-Methyl-2-pentanone	108-10-1
2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	Diacetone alcohol	123-42-2
2-Pentanone	Methyl propyl ketone	107-87-9
2-Pentanol, 4-methyl-, 2-acetate	1,3-Dimethylbutyl acetate	108-84-9

Substance Name	Synonym	CAS Number
2-Hexanone, 5-methyl-	Methyl isoamyl ketone	110-12-3
2-Hexanone	MBK	591-78-6
2-Heptanone	Methyl n-amyl ketone	110-43-0
2-Butene, 1,4-dichloro-, (2E)-	trans-1,4-Dichlorobutene	110-57-6
2-Butene, 1,4-dichloro-	1,4-Dichloro-2-butene	764-41-0
2-Butanone, peroxide	Methyl ethyl ketone peroxide	1338-23-4
2-Butanone, 3-methyl-	Methyl isopropyl ketone	563-80-4
2-Butanone	Methyl ethyl ketone	78-93-3
2-Butanol	sec-Butyl alcohol	78-92-2
1-Propyne, 3-bromo-	Propargyl bromide	106-96-7
1-Propyne	Propyne	74-99-7
1-Propene, 3-chloro-2-methyl-	3-Chloro-2-methylpropene	563-47-3
1-Propene, 2,3-dichloro-	2,3-Dichloropropene	78-88-6
1-Propene, 1-chloro-2-methyl-	Dimethylvinyl chloride	513-37-1
1-Propene, 1,3-dichloro-, mixture with 1,2-dichloropropane	1,2-Dichloropropylene	8003-19-8
1-Propene, 1,3-dichloro-, (1E)-	trans-1,3-Dichloropropene	10061-02-6

Substance Name	Synonym	CAS Number
1-Propene, 1,3-dichloro-	1,3-Dichloropropylene	542-75-6
1-Propene	Propylene	115-07-1
1-Propanol, 2-methyl-	Isobutyl alcohol	78-83-1
1-Propanol	Propanol	71-23-8
1-Propanamine, 2-methyl-	Isobutylamine	78-81-9
1-Butanol, 3-methyl-, 1-acetate	Isoamyl acetate	123-92-2
1-Butanol, 3-methyl-	Isoamyl alcohol	123-51-3
1-Butanol	n-Butyl alcohol	71-36-3
1,4-Dioxane	p-Dioxane	123-91-1
1,3-Dioxan-4-ol, 2,6-dimethyl-, 4-acetate	Dimethoxane	828-00-2
1,3-Butadiene, 2-methyl-	Isopropene	78-79-5
1,3-Butadiene	1,3-Butadiene	106-99-0
1,2-Ethanediamine	Ethylenediamine	107-15-3

9.2 Anexo II: Conversión de unidades en corriente de emisiones gaseosas

En la bibliografía de referencia utilizada en este trabajo, es frecuente encontrar información de concentraciones de COV en fase gaseosa expresadas en ppmv (partes por millón en volumen). Esta unidad es equivalente a decir cm3 de COV por m^3 de emisión gaseosa (cm^3/m^3).

El limite corporativo de emisiones de COV esta expresado en mg de COV por m^3 de emisión gaseosa (mg/m^3), por lo que se decide expresar todos los valores de concentración de COV de este trabajo en esta unidad.

Para realizar la conversión de una unidad a otra, es necesario conocer el peso molecular (Mr_{COV}) de los COV emitidos, el cual se calcula mediante la sumatoria del peso molecular de cada COV (Mr_i) multiplicado por el porcentaje que representa el mismo sobre las emisiones totales de COV ($\%_{COV}$). Para preservar la confidencialidad del producto Dopeless® no se detalla el cálculo realizado, pero se informa el resultado del mismo.

$$Mr_{COV} = \sum Mr_i * \%_{COV} = 88{,}1 \text{ g/mol}$$

A continuación, se detalla el cálculo y los parámetros utilizados para hacer las conversiones de unidades:

$$\frac{mg}{m^3} = \frac{P * ppmv * \frac{1\ cm^3}{1000\ dm^3}}{r * T} * Mr_{COV} * \frac{1000\ mg}{1\ g}$$

Donde:

- P: presión a la que se encuentra la emisión (P = 1 atm)
- ppmv: dato bibliográfico que se quiere convertir a mg/m^3
- r: constante de los gases ideales ($r = 0{,}082\ \frac{l*atm}{K*mol}$)
- T: temperatura a la que se encuentra la emisión (T = 298 K)

9.3 Anexo III: Análisis de costos de inversión de capital y de consumibles

9.3.1 Inversión de capital

Tabla 9 – Calculo de inversión de capital requerida para cada tecnología de tratamiento

Tecnología de tratamiento	Caudal (m3/h)	Costo de capital por unidad de caudal (USD/(m^3/seg))	Costo de capital por unidad de caudal (USD/(m^3/h))	Inversión de capital (USD)	Referencia
Oxidación térmica regenerativa	42.800	85.000	23,6	1.010.556	(USEPA, 2003b)
Carbón activado	42.800	-	12,0	513.600	(Schenk et al., 2009)
Torra lavadora	42.800	23.000	6,4	273.444	(USEPA, 2003a)

9.3.2 Costos unitarios de consumibles

- **Gas natural**

Se utiliza el costo unitario informado en la Resolución 701/2019 del Ente Nacional Regulador del Gas, teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

- Empresa proveedora de gas: Transportadora de Gas del Sur (TGS)
- Origen del gas: Neuquén
- Tipo de usuario: FD, es decir un cliente que no utiliza el gas para usos domésticos y que no es una estación GNC, ni un su distribuidor, siempre que haya celebrado un contrato de servicio de distribución y/o transporte de gas que incluya una cantidad mínima diaria

contractual de 10.000 m^3 y un plazo contractual no menor a doce meses. En todos los casos, el servicio prestado se realiza sobre una base firme (Ente Nacional Regulador del Gas, n.d.).

- Un dólar equivalente a 95 $ARG

Costo unitario de casa natural: 0,18 USD/m^3

- **Energía Eléctrica**

Se utiliza el costo unitario informado en el anexo I de la Resolución 131/2021 de la Secretaria de Hacienda, teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

- Tipo de consumidor: Grande Usuario
- Horario de referencia del consumo: hora pico
- Un dólar equivalente a 90 $ARG

Costo unitario de la electricidad: 0.06 USD/kWh

- **Carbón activado**

Se utiliza como referencia el menor valor dado por la "Fact Sheets on Air Emission Abatement Techniques" del centro de conocimiento Infomill (2009) para el carbón activado impregnado. Se selecciona el menos valor del rango dado en el documento porque está alineado con el costo informado por los proveedores de carbón activado consultados.

Costo unitario del carbón activado: 4,8 USD/kg carbón activado

Costo unitario de disposición de residuo especial en Argentina: 160 USD/ton

9.3.3 Cálculos de consumos de consumibles

9.3.3.1 Oxidación térmica regenerativa

El principal consumible de esta tecnología es el gas natural necesario para la reacción de combustión de los COV. Para realizar la estimación del caudal de gas natural necesario se utiliza como referencia el manual "Air Pollution Control Cost Manual" de la USEPA (2002).

La metodología de cálculo utiliza las siguientes consideraciones principales:

1. La temperaturas y caudales de todas las corrientes de entrada y salida se mantienen constantes.
2. La temperatura de combustión (y como consecuencia el porcentaje de perdida de calor) se mantiene constante

Para resguardar la confidencialidad del producto Dopeless®, se informará solo el resultado de los cálculos que involucren a la composición química de los COV presentes en la corriente de emisiones tratar y sus propiedades.

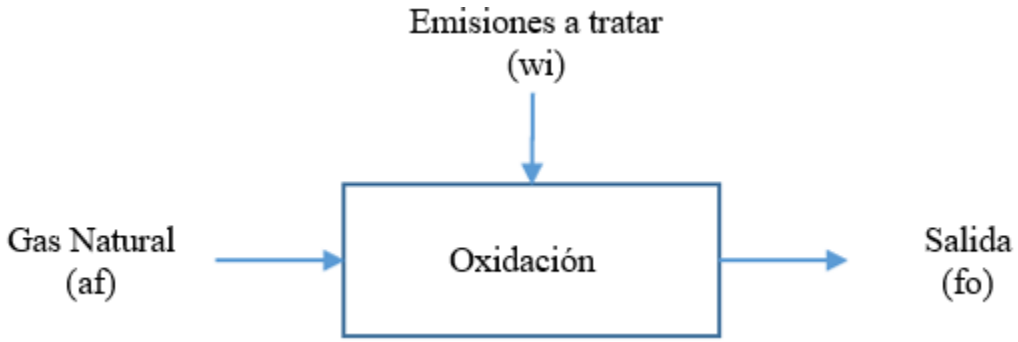


Figura 18 - Diagrama de bloques del tratamiento de oxidación térmica regenerativa

Tabla 10 - Datos de entrada para el cálculo del consumo de gas natural del tratamiento de oxidación térmica regenerativa

Variables	Valor	Fuente
Caudal de emisión a tratar Q_{wi} (kg/m^3)	42.800	Diseño del sistema de captación
Temperatura de corriente de emisiones a tratar, T_{wi}, (°C)	25	
Concentración total de COV en la corriente de emisiones a tratar, $\sum x_i$, ppmv	20	
Contenido de material particulado, ppmv	Despreciable debido al filtro instalado aguas arriba	
Humedad	Despreciable	
Eficiencia esperada, DRE, %	99	Valor dado por la bibliografía (USEPA, 2002)
Porcentaje de recupero de energía esperado HR, %	95	

Para realizar el cálculo de consumo de gas natural, se siguen los siguientes pasos:

1. Verificar un contenido de oxígeno igual o mayor al 20%, para asegurar la ocurrencia de la reacción de combustión:

$$Contenido\ de\ air, \% = 100 - \frac{\sum x_i}{10^6} * 100 = 100 - \frac{20}{10^6} * 100 = 99.998\ \%$$

$Contenido\ de\ O_2 = Cont.\ de\ aire, \% * Cont.\ de\ O_2\ en\ el\ aire$[1] = 99.998% * 0.209 = 20.899 %

$\sum x_i =$ Concentración total de COV en la corriente de emisiones a tratar

[1] Contenido de oxígeno en el aire : 20.9%

Se verifica que el contenido de oxígeno en la corriente de entrada al tratamiento es mayor al 20% por lo que no es necesario adicionar más oxígeno para asegurar la combustión.

Es necesario calcular el LEL para verificar que la concentración de COV en la corriente de entrada al tratamiento, es menor al 25% del mismo.

$$\%\ LEL_{mix} = \frac{\sum x_i}{\left[\sum_{j=1}^{n} \frac{x_j}{(\sum_{j=1}^{n} x_i) * LEL_j}\right]^{-1}} x\ 100 = 0.1\%^{2}$$

$\sum x_i$ = Concentración total de COV en la corriente de emisiones a tratar

x_j y LEL_j = fracción volumétrica en ppmv y LEL de cada COV en la corriente de emisiones a tratar.

2. Calcular el calor de combustión volumétrico de la corriente de emisiones a tratar:

$$\left(-\Delta h_{c_w}\right) = \sum_{i=1}^{n}\left(-\Delta h_{c_i}\right) * x_i = 373{,}33\ \text{kJ/m}^3$$

($-\Delta h_{cw}$) = calor de combustión de la corriente de emisiones a tratar (kJ/m^3)

($-\Delta h_{ci}$) = calor de combustión volumétrico del componente i a 25°C (kJ/m^3)

x_i = fracción volumetría del componente i en la corriente de emisiones a tratar

n = cantidad de compuestos en la corriente de emisiones a tratar

El 99% de la corriente de emisiones a tratar es aire por lo que se utiliza la densidad del aire para calcular el calor de combustión másico:

[2] No se informa el detalle del cálculo de la composición para preservar la confidencialidad de la composición del producto

$$(-\Delta h_{cwi}) = 373{,}33 \text{ kJ/m}^3 / 1{,}18 \text{ kg/m}^3 = 316{,}38 \text{ kJ/kg}$$

Densidad del aire = 1,18 kg/m^3

3. Definir la temperatura a la que operará el proceso:

Se asume la temperatura recomendada por la USEPA para alcanzar una eficiencia de tratamiento de 98% en un tratamiento de oxidación térmica regenerativa.

$$T_{fi} = 1.400°C \quad (Temperatura\ de\ operación\ del\ tratamiento)$$

4. Calcular la temperatura de la corriente de salida:

$$HR = \frac{T_{fo} - T_{wi}}{T_{fi} - T_{wi}}$$

$$T_{fo} = 76°\text{C}$$

5. Calcular el consumo de gas natural

La oxidación térmica regenerativa retiene prácticamente todo el calor de la corriente de salida del tratamiento en el lecho relleno de cerámica.

Para realizar este cálculo se utilizan los siguientes parámetros para cada corriente (j):

Densidad: ρj (kg/m^3)

Caudal: Q_j, (m^3/h)

Capacidad térmica específica: C_{pmj} (KJ/kg*°C)

Temperatura: Tj (°C)

Calor de combustión: $-\Delta \boldsymbol{h_{cj}}$ (kJ/kg)

Balance de masa:

$$Masa\ Entrada = Masa\ Salida$$

$$\rho_{af} * Q_{af} + \rho_{wi} * Q_{wi} = \rho_{fo} * Q_{fo}$$

Siendo:

Balance de energía:

$$Energía\ Entrada - Energía\ Salida + Energía\ Generada = 0$$

$$H_{wi} - \left(H_{fo} + H_L\right) + \left(H_{cwi} + H_{caf}\right) = 0$$

Con:

Entalpía de corriente de entrada al tratamiento: $H_{wi} = \rho_{wi} * Q_{wi} * C_{pmwi} * (T_{wi} - T_{af})$

Entalpía de corriente de salida del tratamiento: $H_{fo} = \rho_{fo} * Q_{fo} * C_{pmfo} * (T_{fo} - T_{ref})$

Perdida de energía: $H_L = \eta * \rho_{fi} * Q_{fi} * C_{pmfi} * (T_{fi} - T_{ref})$

Energía térmica de los COV a la entrada del tratamiento: $H_{cwi} = \rho_{wi} * Q_{wi} * (-\Delta h_{cwi})$

Energía térmica del gas natural usado como combustible: $H_{caf} = \rho_{af} * Q_{af} * (-\Delta h_{caf})$

Para resolver estas ecuaciones, se realizan las siguientes consideraciones:

- Las corrientes de salida y entrada al incinerador tienen un caudal estable.
- No se requiere la inyección de aire adicional.
- La temperatura de entrada del gas natural y la temperatura ambiente, son iguales. Como consecuencia, la corriente de entrada de gas natural tiene una entalpía igual a cero.

- La capacidad calorífica de las corrientes que entran son aproximadamente igual a la de la corriente que sale del tratamiento, más allá de su composición.

- La capacidad calorífica media de las corrientes está por encima de la temperatura de referencia (25°C) son aproximadamente constantes, independientemente de la temperatura. Además, la capacidad calorífica media de la corriente de emisiones a tratar cuando entra/sale del tratamiento, se calcula con el promedio de las temperaturas de entrada del gas a tratar *(T_{wi})* y la temperatura de combustión *(T_{fi}).* Por lo que $C_{pmwi} = C_{pmfi} = C_{pmfo} = C_{pm}$.

El porcentaje de perdida de calor es igual a 1,5%, valor tomado como referencia el " EPA air pollution control cost manual" (2002), η= 1,5%

Teniendo en cuenta todos estos aspectos y reemplazando términos, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\rho_{wi} * Q_{wi} * \{C_{pm} * [\eta * (T_{fi} - T_{af}) + (T_{fo} - T_{af})] - (-\Delta h_{cwi})\} * \rho_{af} * Q_{af}$$
$$= \{(-\Delta h_{caf}) - C_{pm} * [\eta * (T_{fi} - T_{af}) + (T_{fo} - T_{af})]\}$$

Y que lo valores de cada variable son:

Tabla 11 - Valores utilizados para el calculo de consumo de gas del tratamiento de oxidación termica regenerativa

Corriente	**Sufijo, j**	**Densidad, ρ_j, kg/m³**	**Caudal, Q_j, m³/h**	**Capacidad térmica específica, C_{pmj}, KJ/kg*°C**	**Temperatura, T_j , °C**	**Calor de combustión, $-\Delta h_{cj}$, kJ/kg**
Gas Natural	af	0.654	Q_{af}	-	25	9.244,2
Emisiones a tratar	wi	1,184	42.800	1,067	25	316,4
Salida	wo	1,184	42.800	1,067	76	-

$$Q_{af}\ (25°C, 1\ atm) = -0{,}028\ m^3/h$$

El resultado negativo indica que la corriente de emisiones a tratar es suficiente para mantener la reacción de combustión.

6. Calcular la energía mínima requerida para estabilizar la reacción de combustión de los quemadores:

$$Energía\ miníma\ requerida\ para\ estabilizar\ quemadores = 5\% *$$

$$Energía\ en\ la\ corriente\ de\ Emisiones\ a\ tratar = 0.05 * \rho_{fi} * Q_{fi} * C_{pmfi} * (T_{fi} - T_{ref})$$

$$= 0.0176\ kJ/seg$$

7. Calcular el caudal mínimo de gas natural requerido para estabilizar la reacción de combustión de los quemadores:

$$Q_{af}\ (25°C, 1\ atm) = \frac{Energía\ miníma\ requerida\ para\ estabilizar\ quemadores}{\rho_{af*}(-\Delta h_{caf})} = 83{,}25\ m^3/h$$

9.3.3.2 .Filtro de adsorción de carbón activado

A continuación, se desarrolla el cálculo para obtener la cantidad de carbón activado requerido para adsorber la cantidad de COV emitidos por el sistema en el plazo de una hora. Para realizar este cálculo, es necesario considerar el parámetro de "capacidad de adsorción" que representa la cantidad de contaminante que puede ser adsorbido por una determinada masa de carbón activado. Este parámetro se expresa en porcentaje en peso, y depende de factores tales como el peso molecular y la concentración de los contaminantes, la temperatura, la humedad, la presión y la presencia de partículas en el flujo a tratar.

Para obtener un valor de referencia de “capacidad de adsorción”, se utiliza la tabla “Capacidad de absorción de los filtros de carbón activado”, publicada por el proveedor Bruno Balducci (2019). Considerando la naturaleza química de los contaminantes a tratar y que el sistema operará a temperatura ambiente, se define que la capacidad de absorción es Alta, y dentro de este rango se utiliza el valor más conservador de 25%.

Tabla 12 - Capacidad de absorción de los filtros de carbón activado según la naturaleza del contaminante a tratar (Bruno Balducci, 2019).

BASSISSIMO 1%	BASSO 5%	MEDIO 10%-15%	ALTO 25% - 30%		
Acetilene	Acetaldeide	Acetato di metile	Acetato di amile	Crotonaldeide	Nonano
Anidride Carbonica	Acido Bromidrico	Acetone	Acetato di butile	Cicloesano	Ottano
Etano	Acido Cloridrico	Acido cianidrico	Acetato di cellosolve	Cicloesanolo	Ossido di mesitile
Etilene	Acido Fluoridrico	Acido formico	Acetato di etile	Cicloesanone	Ozono
Idrogeno	Biossido di Azoto	Acido iodidrico	Acetato di sioropile	Cicloesene	Pentanone
Metano	Butano	Acido nitrico	Acetato mietilcellosolve	Decano	Percloroetilene
	Butene	Acroleina	Acetato di propile	Dibromoetano	Propilmercaptano
	Dimetilacetilene	Alcool metilico	Acido acetico	Diclorobenzene	Silicato di etile
	Formaldeide	Ammoniaca	Acido acrilico	Dicloroetano	Stirene monomero
	Anidride Solforosa	Anidride Solforica	Acido butirrico	Dicloroetilene	Trementina
	Idrogeno Seleniato	Bromuro di etile	Acido lattico	Dicloroetiletere	Tetracloroetano
	Propano	Bromuro di metile	Acido propionico	Dicloronitroetano	Tetracloroetilene
	Propilene	Butadiene	Acido solforico	Dicloropropano	Tetracloruro di carbonio
		Cloro	Acrilato di etile	Dietilchetone	Toluene
		Cloruro di etile	Acrilato di metile	Dimetilsolfato	Toluidina
		Cloruro di metile	Acrilonitrile	Diossano	Tricloroetilene
		Cloruro di vinile	Alcool amilico	Dipropilacetone	Xilene
		Diclorodifluorometano	Alcool butilico	Essenze	
		Diclorotetrafluorometano	Alcool etilico	Etere amilico	
		Dietilammina	Alcool isopropilico	Etere butilico	
		Esano	Alcool propilico	Etere isopropilico	
		Esene	Anidride acetica	Etere propilico	
		Etere etilico	Anilina	Etilbenzene	
		Etere metilico	Benzene	Etilmercaptano	
		Etilammina	Bromo	Eptano	
		Fluorotriclorometano	Butilcellosolve	Eptene	
		Formiato di etile	Canfora	Fenolo	
		Fosgene	Cellosolve	Iodio	
		Freon	Clorobenzene	Iodoformio	
		Gas tossici	Clorobutadiene	Kerosene	
		Idrogeno solforato	Cloroformio	Mentolo	
		Isoprene	Cloronitropropano	Mercaptani	
		Ossido di Etilene	Cloropricrina	Metilbutilacetone	
		Pentano	Cloruro di butile	Metilcellosolve	

Cálculo de cantidad de carbón activado requerido por hora de operación del sistema de captación:

- Datos de diseño de sistema de captación:
  - Flujo másico de COV en la corriente de emisiones a tratar: $F_{COV,i} = 2{,}69$ kg COV/h
- Datos obtenidos de la Tabla 12:
  - Capacidad de absorción para los COV a tratar: $f_{ca} = \frac{25\ kg\ de\ COV}{100\ kg\ de\ Carcbon\ Activado}$
- Variable a calcular:
  - Masa de carbón activado requerido por hora de operación: M_{ca}

Cálculo:

$$M_{ca} = \frac{F_{COV,i}}{f_{ca}} = 10{,}78\ \frac{kg\ de\ Carbon\ Activado}{hora}$$

9.3.3.3 Torre lavadora con fase liquida acuosa e inyección de ozono

9.3.3.3.1 Calculo de consumo eléctrico para generación de ozono

El cálculo de consumo eléctrico para la generación de ozono se realizará seleccionando por catálogo un equipo ozonificador que satisfaga el requerimiento de ozono del sistema para tratar los COV absorbidos en la fase acuosa. Para realizar este cálculo se utilizan las siguientes referencias:

- Datos de diseño del sistema de tratamiento de emisiones.

- Datos obtenidos en la experiencia realizada para la “Validación de factibilidad de tratamiento de los COV retenidos en la fase acuosa mediante inyección de ozono”, desarrollada en el punto 6.3.4.
- Dato de caudal de agua a recircular en la torre lavadora, provisto por un proveedor de Tenaris para el tratamiento de un caudal de 42.800 m^3/h con una concentración de 63 mg/m^3 de COV, y un requerimiento de salida de 50 mg/m^3 de COV.
- Especificaciones técnicas publicadas por un proveedor de ozonificadores industriales para tratamiento de agua (Asepsia Ozono, n.d.).
- Contenido de COV de la pintura utilizada en el proceso de recubrimiento Dopeless®

A partir de la experiencia descripta en el punto 6.3.4, se linealizan los resultados obtenidos en la segunda etapa de la reacción de ozonificación con el objetivo de calcular la cantidad de ozono requerido para oxidar 40 ml de recubrimiento, y alcanzar una DQO igual a cero. Esta definición es una manera de aplicar un factor de seguridad al requerimiento de ozono, ya que según el decreto 336/03, desarrollado en el punto 5.2.1.4, sería suficiente con alcanzar un valor de 250 mg DQO/l en el caso de querer descargar el agua. Pero como el objetivo es conservar la capacidad de absorber COV de la fase acuosa, se dimensiona el sistema ozonificador para alcanzar una DQO de 0 mg/l.

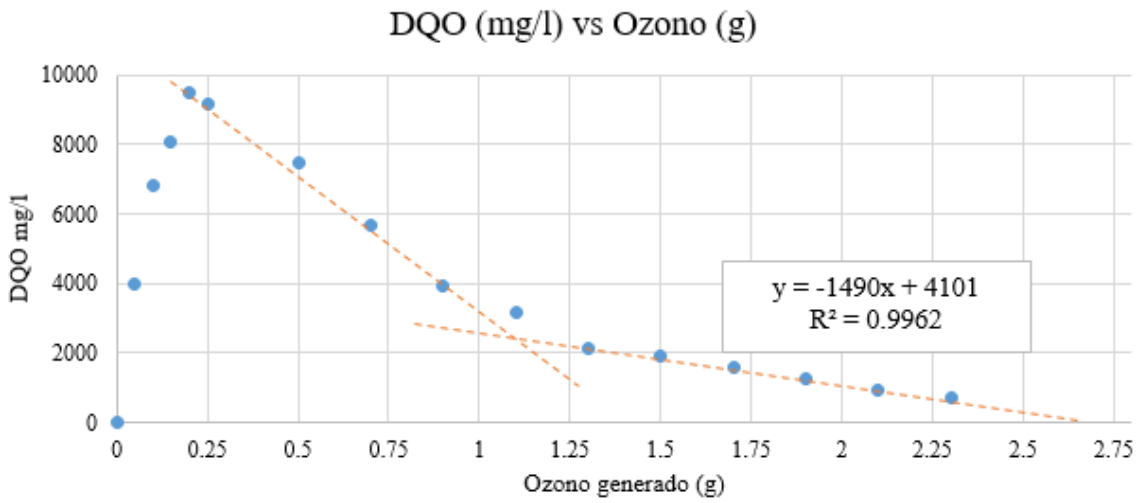


Figura 19 - Linealización de la segunda etapa de la reacción de ozonificación (Laboratorio Malvinas Argentinas, 2019)

$$x)_{y=0} = \frac{-4.101 \ \frac{mg\ DQO}{l}}{-1.490 \ \frac{\frac{mg\ DQO}{l}}{g\ O_3}} = 2{,}75\ g\ O_3$$

Para realizar un cálculo conservador, se considera que la eficiencia de ozonificador del ensayo en el prototipo utilizado para la experiencia fue de un 10%, es decir que, de todo el ozono inyectado al sistema, solo un 10% reaccionó.

$$O_3)_{40\ ml} = 2{,}75\ g\ O_3 * 0{,}10 = 0{,}275\ g\ O_3$$

Considerando que la columna de burbujeo donde se inyectó el ozono, contenía 0.6 litros de agua:

$$C_{O_3} = \frac{0{,}275\ g\ O_3}{0.6\ l\ agua} = 0{,}458\ \frac{g\ O_3}{l\ agua}$$

En el ensayo para la "Validación de factibilidad de tratamiento de los COV retenidos en la fase acuosa mediante inyección de ozono", se inyecta ozono desde un principio por lo que en realidad

se trató una cantidad mayor que la indicada por el DQO máximo registrado (9.550 mg DQO/l agua). Para estimar la concentración de DQO que se hubiese alcanzado de no haber tratado el agua con ozono ni haber saturado el agua del prototipo con COV, se utilizan los primeros dos puntos de la curva de saturación obtenida a partir de la experiencia para la "Validación de la retención de los COV en la fase acuosa" descripta en el punto 6.3.3 y se extrapolan a 20 minutos.

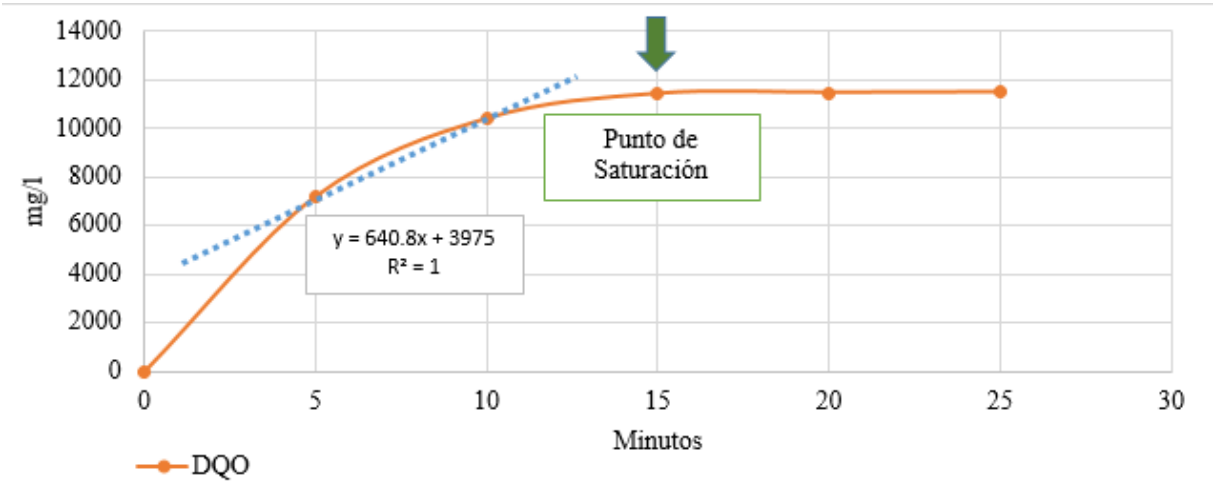


Figura 20 - Representación gráfica de resultados informados en la Tabla 3, se identifica el punto de saturación de la fase acuosa (Laboratorio Malvinas Argentinas, 2019)

$$C_{recu} = \frac{40\ ml\ recubrimeinto}{0{,}6\ l\ agua} = 66{,}67\ \frac{ml\ recubirmiento}{l\ agua}$$

$$DQO)_{40} = 640{,}8\ \frac{\frac{mg}{l}}{min} * 20\ \text{min} + 3.975\ \frac{mg\ DQO}{l\ agua} = 16.791 \frac{mg\ DQO}{l\ agua}$$

A partir de estos resultados se determina que 66,67 $\frac{ml\ recubrimiento}{l\ agua}$ aportan $16.971\ \frac{mg\ DQO}{l\ agua}$ a la fase acuosa y requiere una concentración de $0{,}458\ \frac{g\ O3}{l\ agua}$ para alcanzar la condición conservadora de $0\ \frac{mg\ DQO}{l\ agua}$.

Para calcular el requerimiento de ozono en escala industrial, son también necesarios los siguientes datos:

- Datos obtenidos a partir de la composición del producto Dopeless®:
  - Porcentaje en masa de COV del recubrimiento Dopeless®: $\%_{COV} = 69\%$
  - Densidad de la pintura: $\rho_{pi} = 1.140\ kg/m^3$
- Datos de diseño del sistema de captación:
  - Flujo másico de COV en la corriente de emisiones a tratar: $w_{COV} = 2{,}7\ kg\ COV/h$
- Dato obtenido a partir del diseño de la torre lavadora por parte de un proveedor de la empresa:
  - Caudal de agua de la torre lavadora: $Q_W = 33{,}3\ l\ agua/s$
- Datos a calcular:
  - Flujo volumétrico de recubrimiento en la corriente de emisiones a tratar: q_{recu}
  - DQO en la fase acuosa: DQO_{recu}
  - Requerimiento de O_3 a ser inyectado para oxidar el flujo másico de recubrimiento en la corriente de emisiones a trata: $O_3)_{req}$

$$q_{recu} = \frac{2{,}7\ kg\ COV}{h} * \frac{100\ kg\ de\ recubrimiento}{69\ kg\ COV} * \frac{1\ m3\ reubrimiento}{1.140\ kg\ \ recubrimiento} * \frac{1.000.000\ ml}{1\ m3} * \frac{1\ h}{3600\ s}$$

$$q_{recu} = 0.953 \frac{ml\ recubrimiento}{s}$$

Como el objetivo de este cálculo es determinar la cantidad de O_3 a ser inyectado a la torre lavadora, se considera que el recubrimiento emitido producirá el máximo aumento de DQO posible obteniéndose el requerimiento de O_3 máximo.

$$DQO_{recu} = \frac{16.971 \frac{mg\ DQO}{l\ agua}}{66{,}67 \frac{ml\ recubirmiento}{l\ agua}} * \frac{0.953 \frac{ml\ de\ recubrimiento}{s}}{33{,}3 \frac{l\ agua}{s}} = 7{,}28 \frac{mg\ DQO}{l\ agua}$$

A partir de este cálculo, se determina que por cada segundo de operación de tratamiento el DQO de la fase acuosa aumenta $7{,}28 \frac{mg\ DQO}{l\ agua}$.

$$O_3)_{req} = 7{,}28 \frac{mg\ DQO}{l\ agua} * \frac{0{,}458 \frac{g\ O3}{l\ agua}}{16.971 \frac{mg\ DQO}{l\ agua}} * 33{,}3 \frac{l\ agua}{s} = 0{,}0065\ g\ O_3$$

Como conclusión, se necesitan inyectar al sistema 0,065 g de O_3 por cada segundo de operación del tratamiento, teniendo un consumo por hora de $23{,}55 \frac{g\ O3}{h}$.

Para seleccionar el ozonificador que inyecta el ozono en la fase acuosa, se utiliza el catálogo de la empresa Asepsia Ozono. Se selecciona el modelo 1060 x que tiene una capacidad de generación de $30 \frac{g\ O3}{h}$ y un consumo de $0{,}6 \frac{kW}{h}$.

Generador de Ozono para el Tratamiento del agua y/o aire

SP 5

ref.	modelo	consumo	producción
1059 X	SP 20	550 W	20 g/h
1060 X	SP 30	600 W	30 g/h
1066 X	SP 45	850 W	45 g/h
1063 X	SP 60	850 W	60 g/h

Características Eléctricas

Tensión de entrada	230 VAC 50 Hz F+N+Tierra
Circuito de Generación	Electrónico encapsulado
Célula de ozono	Cerámica alta calidad con disipador de calor de aluminio
Grado de proteción	IP-20
Refrigeración	Por aire, forzado por ventiladores helicoidales
Alimentación	Concentrador de oxígeno 5L/min
Peso	31Kg

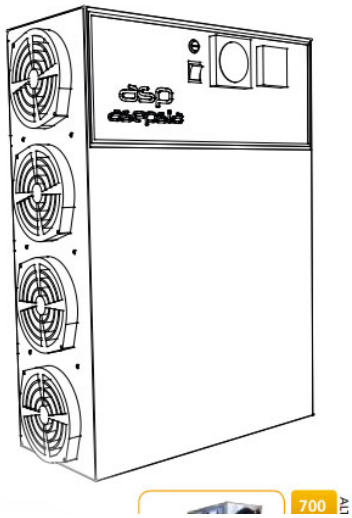


Figura 21 - Tabla de ozonificadores para tratamiento de agua y/o aire (Asepsia Ozono, n.d.).

9.3.3.3.2 Calculo de consumo de electricidad por bombeo de la fase acuosa desde la base hasta el tope de la torre lavadora.

El consumo de electricidad para recircular el agua dentro del sistema cerrado de la torre lavadora, se calcula seleccionando por catálogo una bomba que cumpla con los requerimientos de proceso.

Para la selección de la bomba se deben tener en cuenta los siguientes datos y consideraciones:

- Dato obtenido a partir del diseño de la torre lavadora por parte de un proveedor de la empresa:
  - Caudal de agua de la torre lavadora: $Q_W = 33{,}3\ \frac{l\ agua}{s} = 120\ \frac{l\ agua}{h}$
  - Altura de la torre: $H: 7\ m$
- Factores de seguridad:
  - Factor por accesorios y perdida de carga: $f_{acc+\Delta P} = 1{,}5$

- Factor de seguridad por desgaste de la bomba en el tiempo: $f_{acc+\Delta P} = 2$

- Consideraciones:

  - Se debe utilizar acero inoxidable debido a que la concentración de ozono del sistema atacaría un acero al carbón estándar.

Altura a utilizar para la selección de la bomba:

$$H' = 7\ m * 1{,}5 * 2 = \ \ 21\ m$$

Utilizando como referencia el catálogo de bombas de la empresa Hidráulica Alsina, se selecciona el modelo MXO65-160/II . Este equipo tiene un consumo de 12.7 kWh

Modelo *Model - Modèle*	Caudal (l/h) *Flow - Débit* / Altura manométrica (m) *Height - Hateur*											
MX065-125/7.5	m^3/h	24	36	48	60	72	84	96	108	120		
	m	26	26	25,4	24,5	23,3	21,5	20	18	15,5		
MX065-160/11	m^3/h	24	36	48	60	72	84	96	108	120	132	
	m	35	34,5	33,5	32,5	31,5	30	28,5	26,5	24,5	22	
MX065-160/15	m^3/h	24	36	48	60	72	84	96	108	120	132	
	m	42,5	42,2	41,8	41	39,8	38,2	37	35,5	34	31	
MX065-200/18.5	m^3/h	24	36	48	60	72	84	96	108	120	132	144
	m	52	51,5	50,5	49,5	48,5	47,5	46	44,5	42,5	39,5	35,5

Figura 22 - Curvas de caudal de bombas Hidráulica Alsina

Modelo *Model Modèle*	P_1	P_2		I (A)			r.p.m	Turbinas *Impellers Turbines*
	kW	kW	CV	3~ 230V	3~ 400V	3~ 690V		
MX032-160/1.5	2,1	1,5	2	7,1	4,1	—	2900	1
MX032-160/2.2	2,8	2,2	3	8,7	5	—	2900	1
MX032-200/3	4	3	4	10,9	6,3	—	2900	1
MX032-200/4	6	4	5,5	—	9,3	5,4	2900	1
MX032-200/5.5	8,3	5,5	7,5	—	13,3	7,7	2900	1
MX040-125/2.2	2,8	2,2	3	8,8	5,1	—	2900	1
MX040-125/3	3,7	3	4	10,4	6	—	2900	1
MX040-160/4	5,4	4	5,5	—	8,5	4,9	2900	1
MX040-200/5.5	7,7	5,5	7,5	—	12,4	7,2	2900	1
MX040-200/7.5	10,5	7,5	10	—	16,5	9,5	2900	1
MX040-200/11	15	11	15	—	23,6	13,6	2900	1
MX050-125/4	4,8	4	5,5	13,0	7,5	—	2900	1
MX050-200/7.5	8,8	7,5	10	24,6	14,2	—	2900	1
MX050-200/11	14	11	15	—	22,2	12,8	2900	1
MX050-200/15	17	15	20	—	27	15,6	2900	1
MX050-200/18.5	21	18,5	25	—	33	19,1	2900	1
MX065-125/7.5	8,3	7,5	10	—	13,3	7,7	2900	1
MX065-160/11	12,7	11	15	—	20,5	11,8	2900	1
MX065-160/15	16,5	15	20	—	26,2	15,1	2900	1
MX065-200/18.5	21	18,5	25	—	33	19,1	2900	1
MX080-160/11	12	11	15	—	19	11,0	2900	1
MX080-160/15	16	15	20	—	26	15,0	2900	1
MX080-160/18.5	20	18,5	25	—	32	18,5	2900	1
MX080-200/22	25	22,5	30	—	39	22,5	2900	1

Figura 23 - Datos técnicos y mecánicos de la serie de MXO (Hidráulica Alsina, s.f.)

9.3.4 Calculo de costos de consumibles por tonelada de COV removida

A partir de la información de costos unitarios desarrollada en el punto 9.3.2, de los cálculos desarrollados en el punto 9.3.3, de la eficiencia para cada tratamiento propuesta en el punto 6.1.2 y considerando que el caudal de emisión de COV del sistema es 2,69 kg/h, se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 13 – Valores para el cálculo de costos de consumibles principales por tonelada de COV removida y resultados

	Unidad	**Valor**
Oxidación térmica	**USD/ton COV removido**	**5.633**
Consumo de gas natural	*m^3/h*	*83,25 m^3/h*
Costo unitario del gas natural	*USD/m^3*	*0.18*
Eficiencia de la tecnología de tratamiento	*%*	*99*
COV removido	*kg/h*	*2,66*
Filtro de adsorción	**USD/ton COV removido**	**20.215**
Consumo de Carbón Activado	*kg/h*	*10,76*
Costo del Carbón Activado	*USD/kg*	*4,8*
Costo de disposición de residuo especial	*USD/kg*	*0.16*
Eficiencia de la tecnología de tratamiento	*%*	*98*
COV removido	*kg/h*	*2,64*
Torre lavadora con inyección de ozono (η = 99%)	**USD/ton COV removido**	**300**
Consumo de electricidad por inyección de ozono	*kWh*	*0.6*
Consumo de electricidad por bombeo	*kWh*	*12.7*

Costo de electricidad	*USD/kWh*	*0.06*
Eficiencia de la tecnología de tratamiento	*%*	*99*
COV removido	*kg/h*	*2,66*
Torre lavadora con inyección de ozono (η= 21%)	**USD/ton COV removido**	**1.425**
Consumo de electricidad por inyección de ozono	*kWh*	*0.6*
Consumo de electricidad por bombeo	*kWh*	*12.7*
Costo de electricidad	*USD/kWh*	*0.06*
Eficiencia de la tecnología de tratamiento	*%*	*21*
COV removido	*kg/h*	*0,56*

9.4 Anexo IV: Mecanismos de oxidación del Ozono

En la Memoria de Cálculo para el tratamiento de efluentes de lavador de gases – Línea Dopeless®, se hace el siguiente resumen respecto a las reacciones involucradas en el proceso de oxidación de COV:

La oxidación del ozono involucra varios radicales libres generados por las reacciones iniciales y removidos por las reacciones de terminación. Para que se lleven a cabo es necesario que estén presentes algunos radicales. En las siguientes reacciones iniciales se muestra la descomposición del ozono con dos radicales importantes:

$$O_3 + OH^- \rightarrow O_2^{\cdot -} + HO_2 \quad k = 70\ M^{-1}s^{-1} \quad (R1)$$

$$O_3 + HOO^- \rightarrow O_3^{\cdot -} + HO_2^{\cdot} \quad k = 2.8x10^6\ M^{-1}s^{-1} \quad (R2)$$

Las reacciones de descomposición con OH^- y HOO^- empiezan con el ataque de uno de estos aniones sobre la molécula de ozono (reacciones R1 y R2) dando como resultado dos radicales intermediarios, el radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$) y el anión ozónido ($O_3^{\cdot-}$). De estas dos reacciones, R2 es mucho más rápida que R1, como se observa en sus velocidades de reacción. Es por esta razón que, a pesar de las abundancias de las especies, la reacción que inicia el proceso de oxidación es R2.

Después de la primera reacción de descomposición una secuencia de reacciones complejas se lleva a cabo para la conversión final de ozono hacia oxígeno molecular (Figura 14). Los intermediarios más importantes son el radical superoxido ($O_2^{\cdot-}$) y el radical hidroxilo ($OH^{\bullet}$). La secuencia de reacciones parece complicada pero en realidad es fácil de entender cuando se ve en un diagrama cíclico (Selective oxidation of organic compounds in Waste water by ozono based oxidation processed de Marc Á. Boncz, 2002)

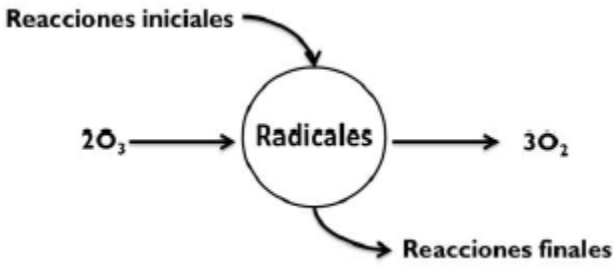


Figura 24 - Representación simplificada de la descomposición del ozono (Bonz, 2002)

La reacción ($2O_3 \rightarrow 3O_2$) solo se lleva a cabo cuando los radicales están presentes, se generan por las reacciones de iniciación (R1 y R2) y son removidos por las reacciones de terminación. Los radicales encontrados como intermediarios en la descomposición de ozono son muy reactivos y desempeñan un papel importante como oxidantes secundarios que pueden ser

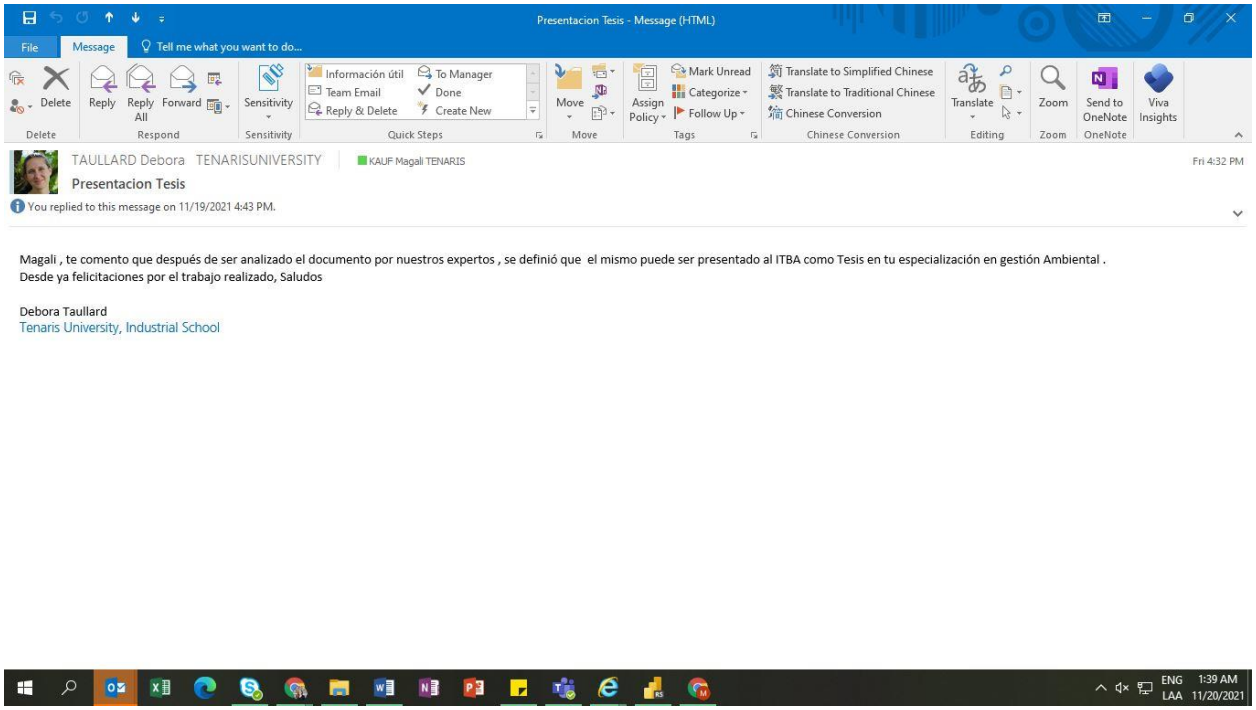
responsables de una gran parte de la degradación de compuestos orgánicos observados en los procesos de oxidación del ozono.

En general las concentraciones de los radicales son bajas (menores a 10^{-12} M), pero sus velocidades de reacción con los compuestos orgánicos son muy altas, lo que hace significativa la contribución en la oxidación total de compuestos orgánicos. Los radicales formados como oxidantes secundarios, el radical hidroxilo ($OH\bullet$) y también el radical anión superoxido ($O_2^{\bullet -}$) son muy reactivos pero no muy específicos.

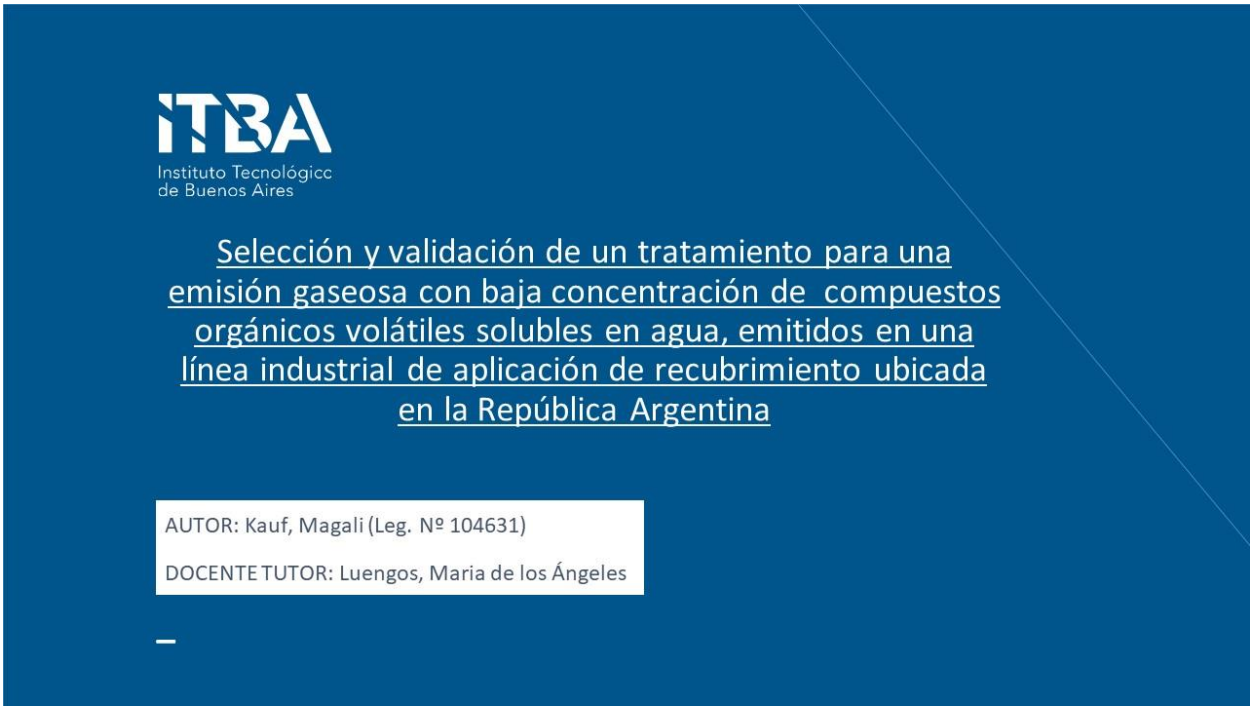
Como mencionamos los radicales libres que se forman en la descomposición del ozono, casi siempre intervienen en los procesos de oxidación. Los radicales más importantes que se encuentran en una solución que contiene ozono son el radical hidroxilo ($OH\bullet$), el radical superoxido y el radical hidroperoxil ($OH_2\bullet$). El ozono es el oxidante más selectivo (tres órdenes de magnitud entre las velocidades de reacción para la reacción más lenta y la más rápida) y el $O^{\cdot 2}$ y el $OH\bullet$ los menos selectivos. Las velocidades de reacción de los compuestos orgánicos con estos radicales varían solo un orden de magnitud.

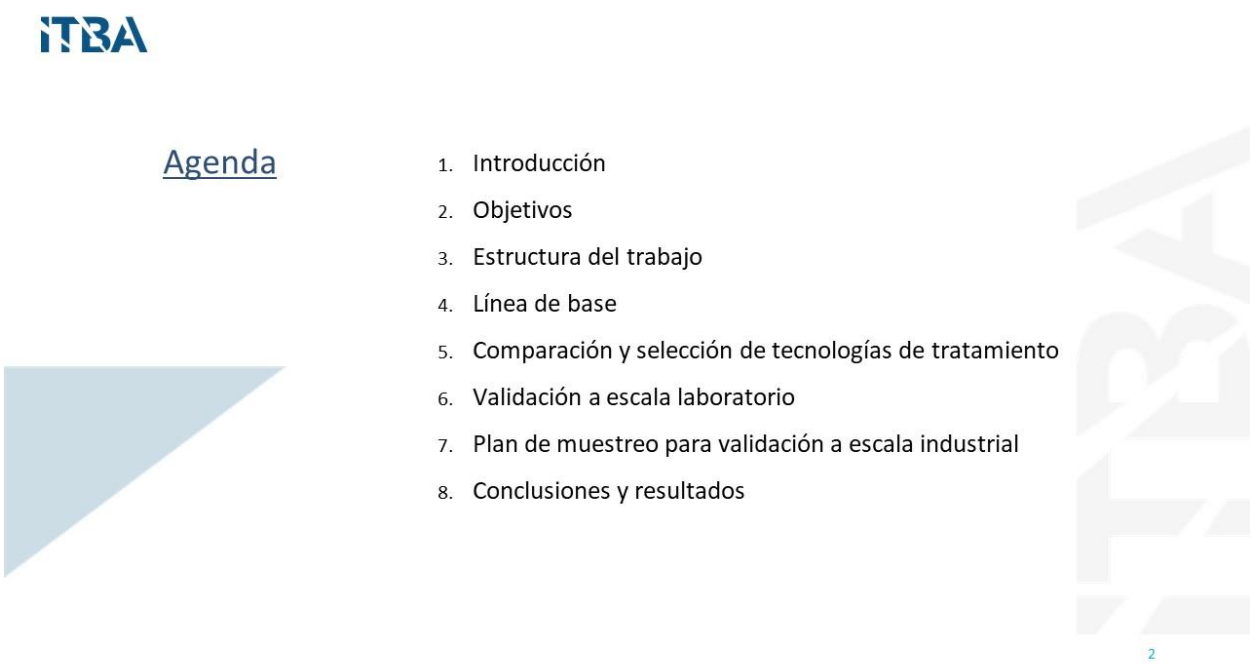
En el reactor con ozono que contiene compuestos orgánicos volátiles provenientes de la pintura pueden suceder dos tipos de reacciones, las que reaccionan con el ozono y las que reaccionan con los radicales libres. La ocurrencia depende de la especie (compuesto orgánico), como se puede observar en el cambio de pendiente de la Figura 13. (Laboratorio Malvinas Argentinas, 2019)

9.5 Anexo V: Autorización de Tenaris para publicar

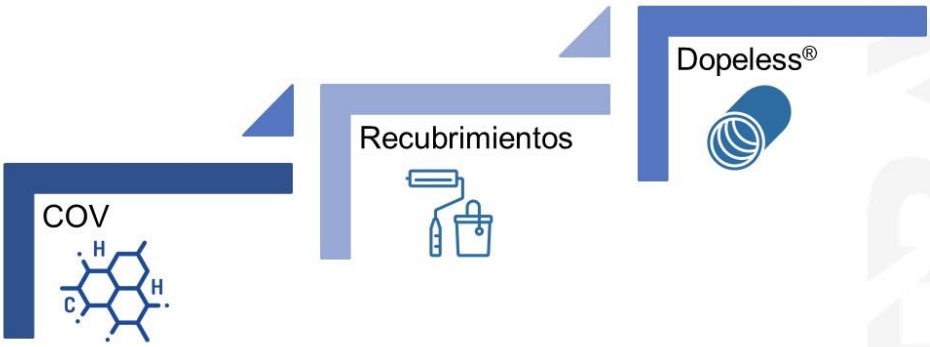


9.6 Anexo VI: Presentación PowerPoint





Introducción



Producto Dopeless®

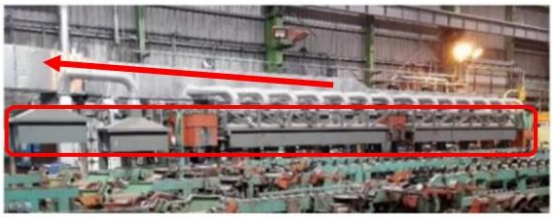
Conexión con recubrimiento Dopeless®

Conexión con grasa

ITBA

Línea de aplicación de producto Dopeless®

Línea de aplicación de recubrimiento



Sistema de extracción en línea de aplicación de recubrimiento

ITBA

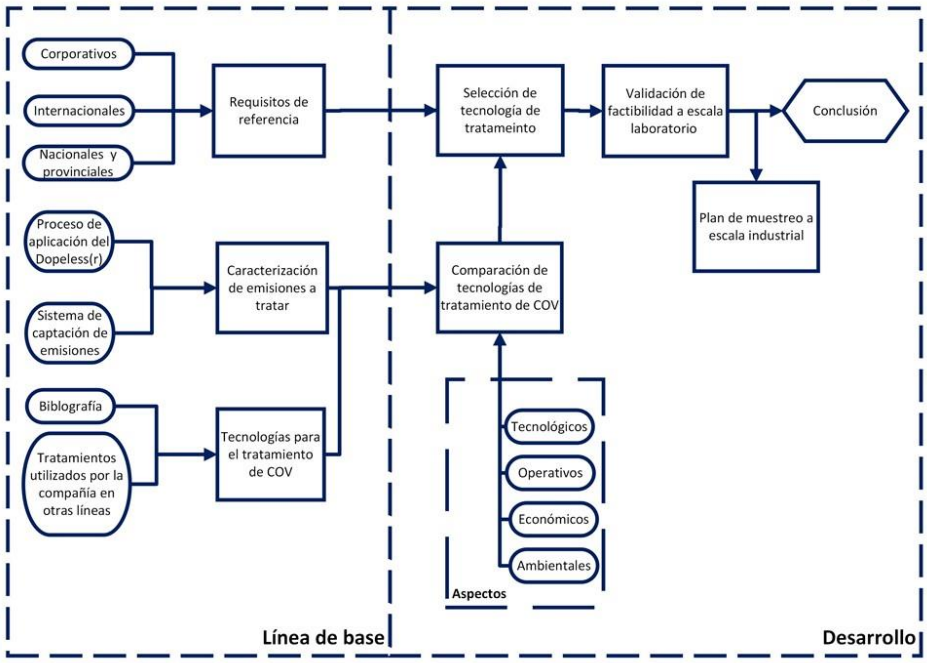
Objetivo General

Seleccionar y validar una **tecnología de tratamiento para las emisiones gaseosas de COV** generadas durante el proceso de **aplicación del recubrimiento Dopeless®** en la unidad productiva de la **República Argentina** de la empresa Tenaris, ubicada en la localidad de Campana

Objetivos específicos

- Evaluar el **marco normativo** aplicable a las emisiones gaseosas de COV en la República Argentina.
- **Estudiar las tecnologías** que la empresa utiliza para el **tratamiento** de COV en otras regiones mediante una recopilación bibliográfica.
- **Evaluar, comparar y seleccionar las tecnologías** estudiadas, considerando los **requisitos (legales y corporativos) aplicables y aspectos tecnológicos, económicos, operativos y ambientales.**
- **Validar a escala de laboratorio** la factibilidad del tratamiento seleccionado
- Definir un **plan de muestreo** que permita evaluar la eficacia del tratamiento, a **escala industrial**, para cumplir con los requerimientos aplicables.

Estructura del trabajo



Línea de base

- •Operación no continua
- •Caudal a tratar: 42.800 Nm^3/h
- •Concentración de COV a tratar: 63 mg COV/Nm^3
- •Todos los COV emitidos son potencialmente solubles en agua

- • Ausencia de límite legal aplicable a emisiones de COV
- • Requisto corporativo para línea de aplicación Dopeless®: **50 mg COV/Nm^3**

- • Oxidación térmica regenerativa
- • Adsorción sobre carbón activado
- • Absorción en torre lavadora con fase liquida acuosa

Comparación de tecnologías (1/3)

→ Aspectos tecnológicos, operativo y ambientales

Aspectos a comparar	Oxidación térmica regenerativa	Adsorción sobre carbón activado	Torre lavadora con inyección de ozono en fase acuosa
Tipos de COV a tratar	• Puede tratar todo tipo de COV 🟢	• Retención de COV limitada según la afinidad de adsorción 🟡	• Retención limitada a compuestos solubles en agua 🟡
Aspectos operativos	• Taponamiento por material particulado 🟡 • Tecnología ampliamente utilizada para COV 🟢 • Para caudales con poca variabilidad 🔴	• Taponamiento por material particulado 🟡 • Tecnología simple y robusta 🟢 • Adecuado para procesos discontinuos 🟢	• Taponamiento por material particulado 🟡 • Tecnología simple y robusta 🟢
Aspectos ambientales	• No genera residuos 🟢 • Genera emisiones de CO2 por el proceso de combustión 🔴 • Es necesario utilizar un combustible como el gas natural 🔴	• Generación de residuo cuando se recambia el carbón activado 🔴	• La retención de COV en el medio liquido puede implicar la generación de un efluente contaminado 🟡 • Genera emisiones de CO2 por el proceso de oxidación y liberación de O3 remanente 🔴

Comparación de tecnologías (2/3)

→ Aspectos tecnológicos

→ Caudal a tratar: **42.800 Nm³/h**

→ Concentración de COV a tratar: **63 mg COV/Nm³**

Aspectos a comparar	Oxidación térmica regenerativa	Adsorción sobre carbón activado	Torre lavadora con inyección de ozono en fase acuosa	
Rango de caudal (Nm3/h)	900 – 86.000 🟢	1.000 – 1.000.000 🟢	50 – 500.000 🟢	
Rango de concentración de COV (mg/Nm³)	<360 🟢	10 - 50.000 🟢	900 – 36.000 Favorecido para COV solubles en agua 🟡	
Eficiencia de la tecnología de tratamiento (%)	99 🟢	98 🟢	99	21 🟡
COV removido (kg/hora)	0,27 🟢	0,26 🟢	0,27	0,06 🟡
Concentración de COV en la corriente tratada (mg/Nm³)	1 🟢	1 🟢	1	50 🟡

Comparación de tecnologías (3/3)

→ Aspectos económicos

Aspectos a comparar	Oxidación térmica regenerativa	Adsorción sobre carbón activado	Torre lavadora con inyección de ozono en fase acuosa	
			Eficiencia 99%	Eficiencia 21%
Inversión de capital (kUSD)	1.000 🔴	520 🟡	280	280 🟢
Costo de consumibles (kUSD/ton COV removido)	5,6 🟡	20,2 🔴	0,3	1,5 🟢

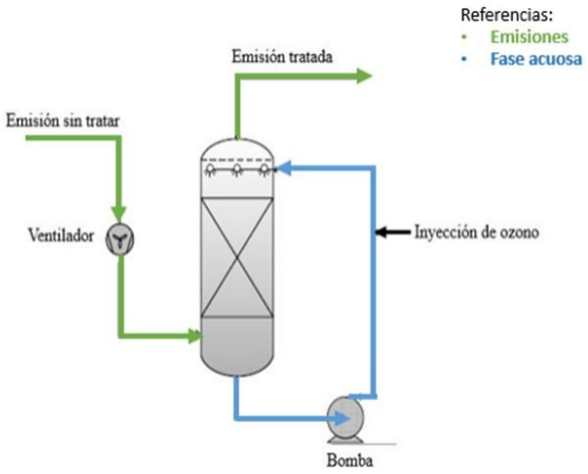
Metodología de: EPA Air Pollution Cost Manual

Catálogo de proveedor

Ingeniería básica desarrollada en etapa de validación de laboratorio y catálogos de proveedores

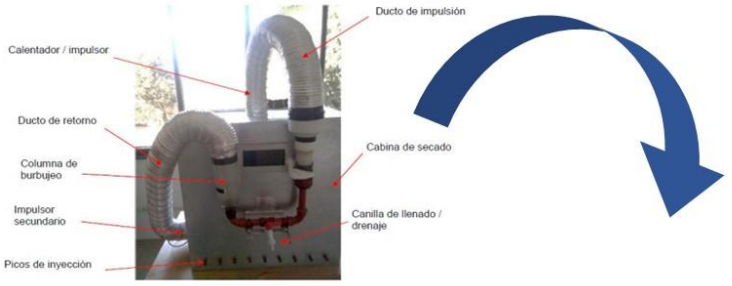
Tecnología de tratamiento COV seleccionada

Torre lavadora con inyección de ozono en la fase liquida acuosa

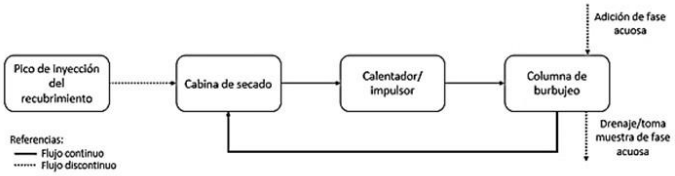


- Caudal de COV a tratar ☑
- COV solubles en agua ☐
- Tratamiento de COV con ozono ☐
- Concentración de COV a la salida ☐
- Eficiencia del tratamiento ☐

Validación del tratamiento seleccionado a escala laboratorio

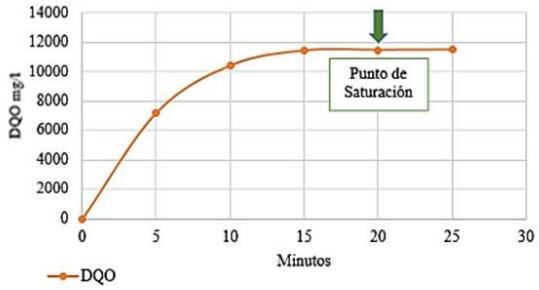


- Dispositivo construido por la empresa SOLAER, utilizado por el laboratorio Malvinas Argentinas para la validación en laboratorio



Validación del tratamiento seleccionado a escala laboratorio

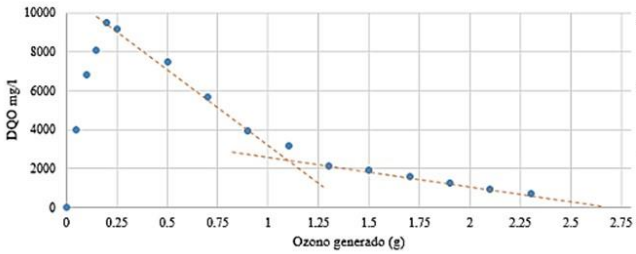
Retención de los COV en la fase acuosa y curva de saturación



- Caudal de COV a tratar ☑
- COV solubles en agua ☑
- Tratamiento de COV con ozono ☐
- Concentración de COV a la salida ☐
- Eficiencia del tratamiento ☐

Validación del tratamiento seleccionado a escala laboratorio

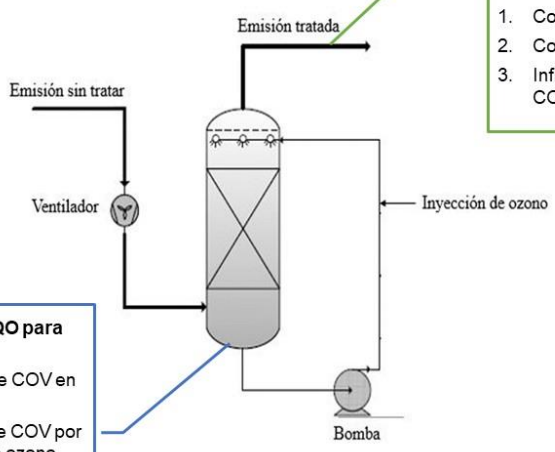
Tratamiento de los COV retenidos en la fase acuosa mediante inyección de ozono



- Caudal de COV a tratar ☑
- COV solubles en agua ☑
- Tratamiento de COV con ozono ☑
- Concentración de COV a la salida ☐
- Eficiencia del tratamiento ☐

→ Ensayo utilizado para diseñar el ozonificador

Plan de muestreo para validación del tratamiento a escala industrial



Muestreo de COV para determinar:

1. Concentración de COV **sin tratamiento**
2. Concentración de COV **con tratamiento**
3. Influencia de la saturación **progresiva** de COV en la fase acuosa

Muestreo de DQO para analizar:

1. Retención de COV en fase acuosa
2. Oxidación de COV por inyección de ozono

- Caudal de COV a tratar ☑
- COV solubles en agua ☑
- Tratamiento de COV con ozono ☑
- Concentración de COV a la salida ☐
- Eficiencia del tratamiento ☐

Resultados y conclusiones

- La región no cuenta con requisitos legales aplicables, por lo que se utiliza el límite de emisiones de COV corporativo para este tipo de proceso
- Se estudian las tecnologías utilizadas por la empresa para el tratamiento de COV: oxidación térmica regenerativa, adsorción sobre carbón activado y absorción en torre lavadora con fase liquida acuosa
- Se selecciona la tecnología de **la torre lavadora con fase liquida acuosa con inyección de ozono** luego de ser evaluado en términos tecnológicos, económicos, ambientales y operativos
- Se valida que los COV a tratar son solubles en agua y que los mismos se pueden oxidar mediante la inyección de ozono
- Se define un plan de muestreo a escala industrial para validar el cumplimiento del requerimiento corporativo

Resultados y conclusiones

La torra lavadora con inyección de ozono en la fase acuosa:

COV

Tratamiento

Ozono

Económica

ITBA
Instituto Tecnológicc
de Buenos Aires

¡MUCHAS GRACIAS!

MÁS INFORMACIÓN > **www.itba.edu.ar**