

Tratamiento de aguas residuales oleosas mediante flotación por aire disuelto

Oily wastewater treatment by dissolved air floatation

Dr. Miguel Angel Díaz-Díaz, MSc. Lester Rivas-Trasancos, MSc. Ditter Fernández-Rangel, Téc. Daylén Salazar-Alemán, Lic. Sandra Miller-Palmer.

Centro de Investigación del Petróleo. Churruga No.481, e/Washington y Vía Blanca, Cerro, La Habana, CUBA.telf. (53) 76494101, fax (53) 76426021 E-mail: michael@ceinpet.cupet.cu

Resumen

Los procesos de flotación por aire disuelto (DAF) han sido probados con eficacia para remover hidrocarburos y materia suspendida en una gran variedad de aguas residuales, incluyendo las que originan las actividades de producción y refinación de petróleo. Los sistemas DAF utilizan los coagulantes normalmente empleados en los sedimentadores por gravedad. Se considera que las moléculas orgánicas con alto peso molecular (10^4) son removidas con hierro o aluminio, si se emplea el pH y dosis óptima. El tratamiento mediante flotación por aire disuelto para las aguas residuales provenientes de una refinería de petróleo se realizó con el objetivo de disminuir la carga contaminante de las aguas oleosas originadas en el proceso de separación por gravedad. Los ensayos del proceso se efectuaron en equipo de flotación por aire disuelto (DAF) de fabricación japonesa, donde se evaluaron los productos comerciales policloruro de aluminio (PAC) y sulfato de aluminio con un floculante comercial (CS 610). El proceso DAF se evaluó con los fluidos a tres temperaturas para conocer su sensibilidad a este parámetro, la presión de operación y el % de recirculación óptimos. Se logró disminuir la carga contaminante en las aguas residuales de la refinería con el tratamiento mediante flotación por aire disuelto aplicado, obteniendo una remoción de más de 93% para la materia suspendida, de 95% para hidrocarburos totales y 98% para turbidez para el par coagulante/floculante seleccionado.

Palabras claves: flotación, aguas residuales oleosas, coagulación, floculación

Abstract

Dissolved air flotation (DAF) processes have been effectively tested to remove hydrocarbons and suspended matter in a wide range of wastewater, including those that originate petroleum production and refining activities. DAF systems use the coagulants normally used in gravity separators. It is considered that the organic molecules with high molecular weight (10^4) are removed with iron or aluminum, if the pH and optimal dose are used. A dissolved air flotation treatment study for wastewater from a refinery was carried out with the objective of reducing the pollutant load of oily wastewater from the gravity separation process. The process tests were carried out on Japanese manufactured flotation equipment (DAF), where the commercial products were evaluated polychlorinated aluminum (PAC), and aluminum sulfate with a commercial flocculant (CS 610). The DAF process was evaluated with the fluids at three temperatures to know its sensitivity to this parameter, the optimum operating pressure and recirculation%. It was possible to reduce the pollutant load in the wastewater of the refinery with the applied treatment by dissolved air flotation, obtaining a removal of more than 93% for the suspended matter, 95% for total hydrocarbons, and 98% for turbidity for the pair coagulant / flocculant selected.

Keywords: floatation, oily wastewater, coagulation, flocculation

INTRODUCCION

Los procesos de flotación por aire disuelto (DAF) han sido probados con eficacia para remover hidrocarburos y materia suspendida en una gran variedad de aguas residuales, incluyendo las que originan las actividades de producción y refinación de petróleo [1] [2]. Los sistemas DAF utilizan los coagulantes normalmente empleados en los sedimentadores por gravedad. Se considera que las moléculas orgánicas con alto peso molecular (10^4) son removidas con hierro o aluminio, si se emplea el pH y dosis óptima [3].

En estos sistemas, el flujo de residual o una porción del efluente clarificado se presuriza en presencia de suficiente aire para alcanzar la saturación y la mezcla aire - líquido se libera a presión atmosférica en la cámara de flotación, donde las diminutas burbujas de aire se unen a los glóbulos de hidrocarburos y los hacen flotar, permitiendo su remoción [4].

El tipo y la cantidad de agente químico a dosificar, la intensidad de mezclado, el tiempo de retención en la zona de mezclado rápido y en la zona de floculación, y el tamaño de los floculos son los parámetros fundamentales en el desarrollo del sistema de flotación [5] .

En la selección de un programa químico de tratamiento de aguas residuales, para lograr una coagulación y floculación efectiva es fundamental una comprensión de cómo los coloides interactúan individualmente [6]. El mezclado instantáneo, intenso y rápido, es crítico para bajar la carga superficial de las partículas coloidales [7]. El comportamiento de los coloides en el agua es fuertemente influenciado por su carga electrocinética, donde cada partícula coloidal lleva una carga propia, la cual en su naturaleza es usualmente negativa. Los polímeros, que son cadenas largas de alto peso molecular y alta carga, cuando se añaden al agua comienzan a hacer

largas cadenas, lo que permite remover numerosas partículas de materia suspendida mediante un proceso de flotación [8].

Con el objetivo de disminuir la carga contaminante de las aguas residuales oleosas provenientes del proceso de separación por gravedad se realizó un estudio de tratamiento mediante flotación por aire disuelto para las aguas residuales de una refinería.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras representativas diarias procedentes de la salida de los separadores API con un volumen mínimo de 50 litros, sobre la cual se llevaron a cabo los tratamientos a escala de laboratorio fueron suministradas por la refinería. El volumen final se preparó incorporando 5.6 mL de agua procedente de la corriente de efluentes sulfurosos-alcálinos por cada 1000 mL de agua de salida de separadores. Las muestras fueron homogeneizadas aplicando una agitación a velocidad de 150 rpm durante 5 minutos, previo a los ensayos de proceso y caracterizadas según métodos standards [9] [10] [11].

Equipos utilizados para los ensayos de proceso:

- Equipo de flotación por aire disuelto de fabricación japonesa para la realización de los ensayos correspondientes.

A partir de un estudio previo de pruebas de Jarras con cuatro coagulantes y cinco floculantes [12], se seleccionaron el par coagulante/floculante policloruro de aluminio (PAC 18%) / CS 610 y el par coagulante/floculante sulfato de aluminio/ CS 610 como los sistemas químicos más adecuados para la evaluación del proceso de flotación por aire disuelto. Para los ajustes de pH se utilizó H₂SO₄ concentrado al 98%. El consumo promedio obtenido fue de 0.25 mL/ L de agua residual.

Se tomaron lecturas de las condiciones ambientales y experimentales en las que se desarrollaron las pruebas de los parámetros siguientes: temperatura ambiente, humedad relativa y presión barométrica en el laboratorio, con equipo SKYWATCH GEOS11 (Suiza) y temperatura de los fluidos durante las pruebas.

Las pruebas se realizaron según se describen en el Protocolo P-2014-078 REV: 03, de acuerdo a metodología diseñada previamente con el proyectista [13].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de las características del agua tratada, para cada sistema de tratamiento (par coagulante/floculante)

Se determinaron las características del agua tratada para los pares seleccionados coagulante/floculante, PAC 18%/ CS 610 y sulfato de aluminio/ CS 610 aplicando flotación por aire disuelto (DAF) para la separación del flóculo. Se evaluaron a pH 7.5 y 8.0 ambos pares.

Como se aprecia en la figura 1, los mejores resultados correspondieron al PAC 18% a pH 8.0 y al sulfato de aluminio a pH 7.5, ambos con CS 610 como floculante, lo que se refleja en los elevados porcentajes de remoción alcanzados para los sólidos suspendidos, la turbidez y los hidrocarburos. El pH del agua clarificada estuvo entre

7.17-7.74 y los cuatro parámetros medidos cumplieron con las condiciones de vertimiento establecidas.

Se observó de 5 -15 mm de nata flotada desplegada hacia los bordes del cilindro para el par sulfato de aluminio/ CS 610 y de 6-8 mm nata flotada desplegada hacia los bordes del cilindro para el par PAC 18%/ CS 610.

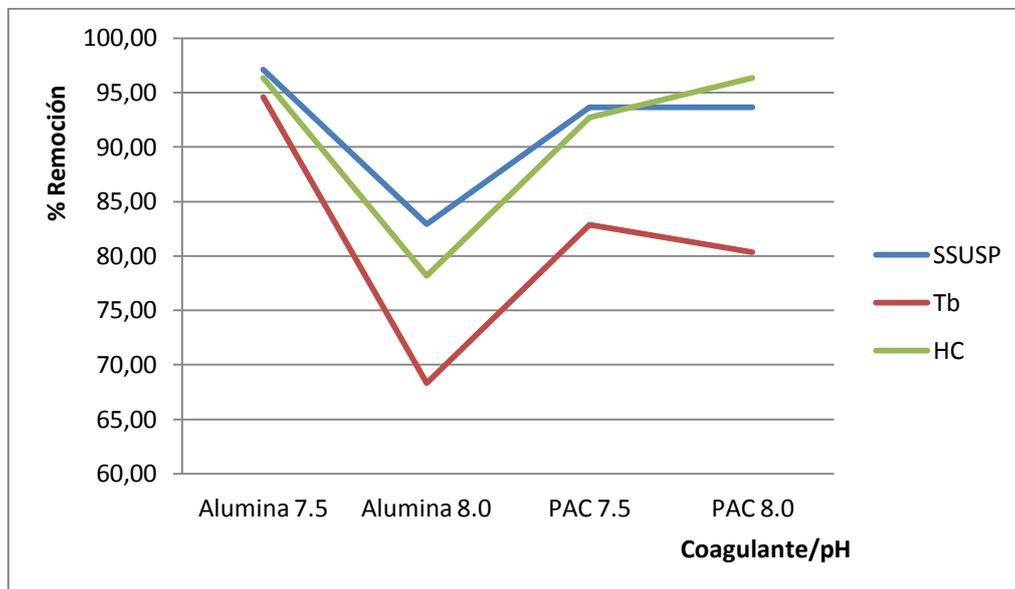


Figura 1. Remoción de contaminantes para cada sistema (par coagulante/floculante).

Selección del sistema de reacción

Se realizaron dos corridas con el sistema de reacción seleccionado, el par coagulante/floculante PAC 18%/ CS 610 a pH 8.0, aplicando flotación por aire disuelto (DAF) para la separación del floculo. Los resultados fundamentales se dan en la Tabla 1.

A pesar de que las corridas se hicieron en condiciones similares, hubo diferencias entre ambas, las que pueden estar asociadas a la variabilidad en las características de la muestra de agua cruda de un día a otro.

Tabla 1. Resultados fundamentales de la flotación por aire disuelto

Tb (NTU)	SST (mg/L)	Tb inicial (NTU)	SST inicial (mg/L)	Tb %R	SSUSP %R
3,0	19	46,3	45	93,50	57,78
21,9	22	36,7	45	40,40	51,11
pH final	T (°C)	Conductividad (µS/cm)	Hidrocarburos aromáticos (mg/L)	altura de capa (mm)	Tamaño aproximado del floculo (visual) (mm)
7,81	28,6	3140	18	5	2-3
7,70	28,7	2940	23	5	2-3
Presencia de irisaciones de hidrocarburos libres (visual)	Presencia de floculos flotados o suspendidos (visual)	Determinación de floculos "pegajosos" (visual)	SSUSP en floculos flotados o suspendidos (mg)	tiempo de flotación para la clarificación completa (min)	Vol. Nata (cm ³)
no	flotados	no	79.8	5	47.49
no	flotados	sí	62.6	13.5	47.49

Estudio de la flotación por aire disuelto - determinación de la presión de operación y de la relación aire/sólidos (A/X) óptima.

Estudio de la flotación por aire disuelto - determinación de la presión de operación y de la relación aire/sólidos (A/X) óptima.

Para la determinación de la presión de operación y la relación A/X óptima se realizaron corridas en el equipo DAF a temperatura ambiente del agua residual, empleando una tasa de recirculación de 33%. Como se aprecia en la figura 2, la presión de operación óptima estuvo entre 400-500 kPa, aunque con todas las presiones ensayadas se obtuvieron resultados satisfactorios en la remoción de sólidos suspendidos y una altura de capa flotada de 10 mm.

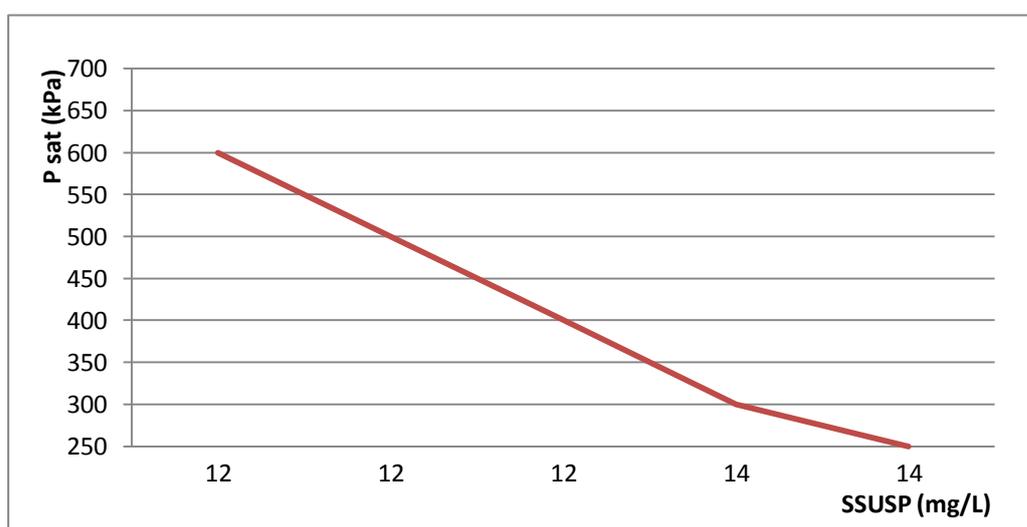


Figura 2. Determinación de la presión de operación óptima.

La figura 3 nos muestra que la relación A/X óptima fue de 0.095-0.143 mL de aire/mg de sólidos suspendidos + hidrocarburos, con la cual se obtuvo resultados satisfactorios de remoción.

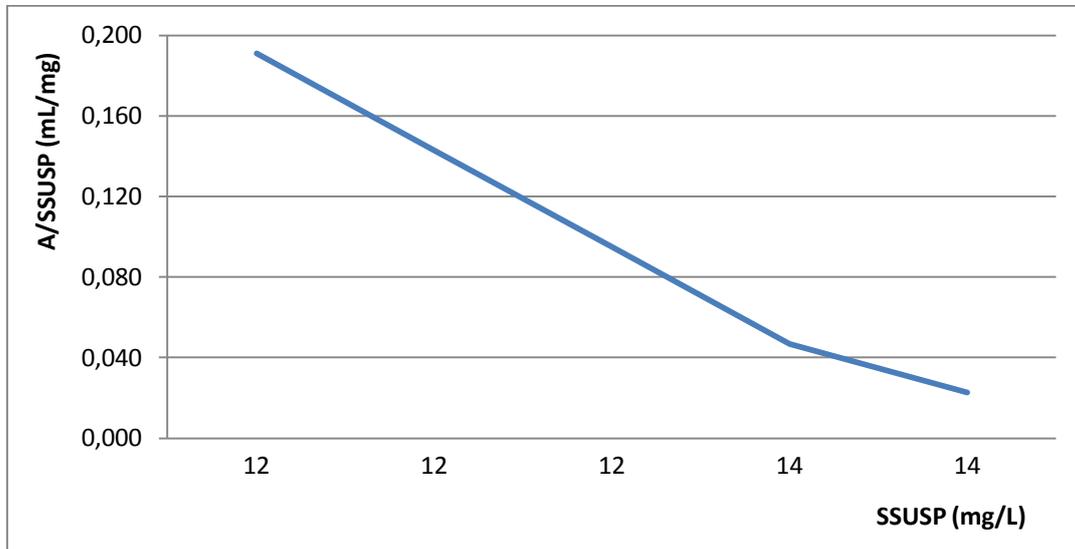


Figura 3. Determinación de la relación A/X óptima.

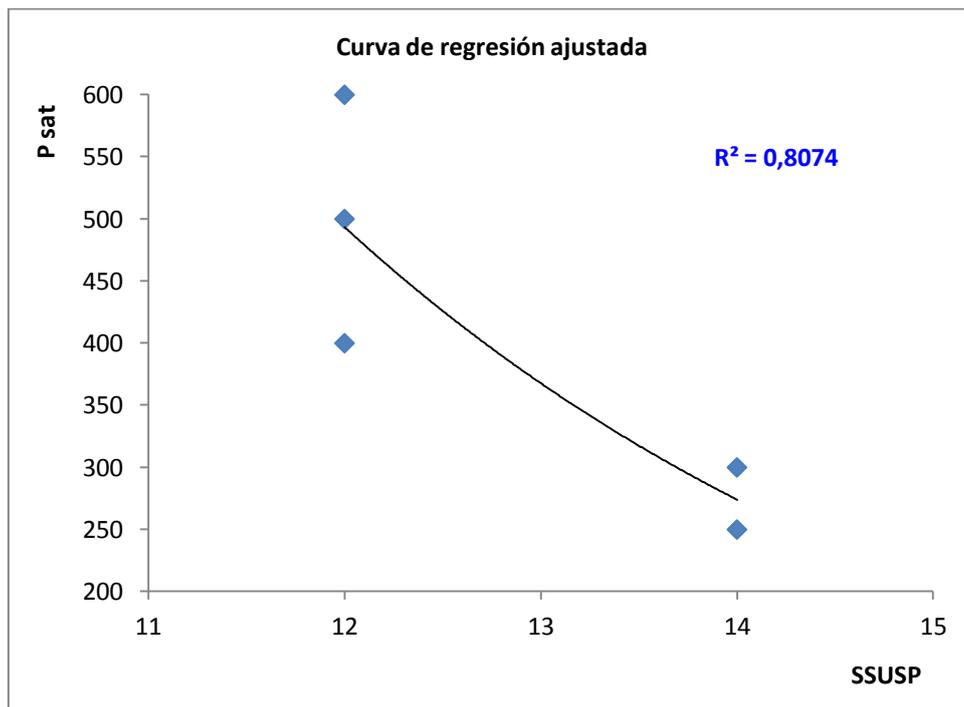


Figura 4. Curva de regresión de la presión de operación óptima.

En las figuras 4 y 5 se dan las curvas de regresión ajustadas para la presión de operación y la relación A/X, obteniendo coeficientes de correlación significativos con un 95% de confiabilidad para ambos parámetros. Las Tablas 2 y 3 muestran las respectivas estadísticas de la regresión. El valor medio de sólidos suspendidos flotados representó el 97.5% de los sólidos.

Tabla 2. Resumen estadístico de la regresión (presión de operación óptima)

Tabla 2. Resumen estadístico de la regresión (presión de operación óptima)	
Coefficiente de correlación múltiple	0.86072856
Coefficiente de determinación R ²	0.74085366
R ² ajustado	0.65447154
Error típico	84.1625412
Observaciones	5

Tabla 3. Resumen estadístico de la regresión (relación A/X óptima)

Tabla 3. Resumen estadístico de la regresión (relación A/X óptima)	
Coefficiente de correlación múltiple	0.86072856
Coefficiente de determinación R ²	0.74085366
R ² ajustado	0.65447154
Error típico	0.02864984
Observaciones	5

Determinación del porcentaje de recirculación óptimo.

En la figura 6 se aprecia que la recirculación óptima fue de 30%, aunque con todas las proporciones ensayadas se obtuvieron resultados altamente satisfactorios en la remoción de sólidos suspendidos (< 5.0 mg/L). En la figura 7 aparece la curva de regresión ajustada para la tasa de recirculación, donde se obtuvo la ecuación de un polinomio de orden 2.

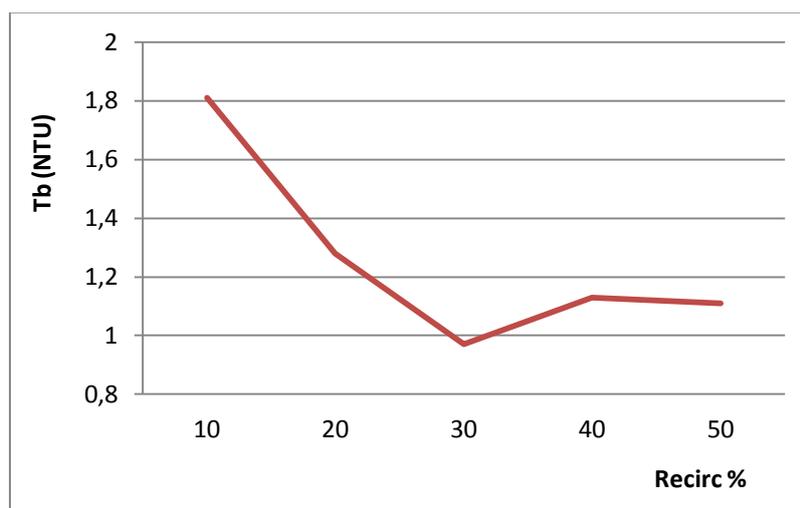


Figura 6. Determinación del porcentaje de recirculación óptimo.

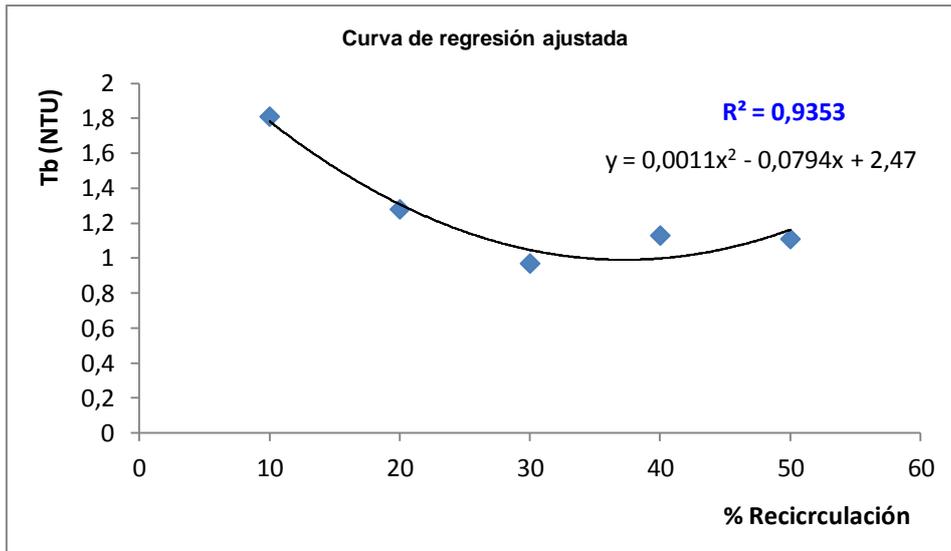


Figura 7. Curva de regresión obtenida para la tasa de recirculación.

Determinación del tiempo de reacción óptimo.

Para la presión de operación y el % de recirculación óptimo a la temperatura media del proceso se obtuvo un tiempo de reacción óptimo de 20 minutos y la cinética de la reacción sigue el comportamiento de una ecuación de un polinomio de orden 2, según se observa en la figura 8.

La remoción de sólidos suspendidos alcanzada estuvo entre 82-85%. De la representación gráfica de los resultados, se deduce que 1 minuto es el tiempo mínimo requerido para alcanzar las condiciones demandadas en el vertido (< 30 mg/L de sólidos suspendidos).

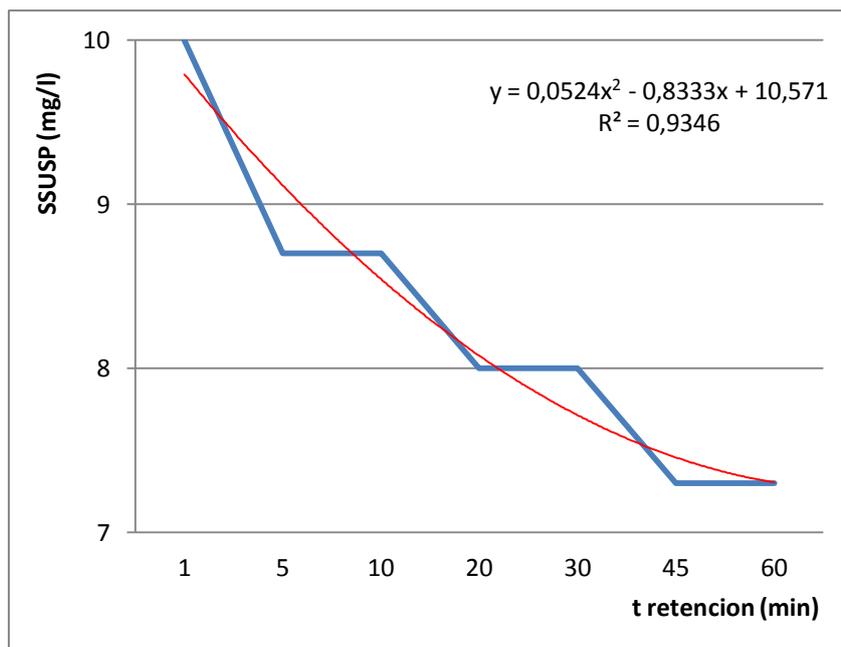


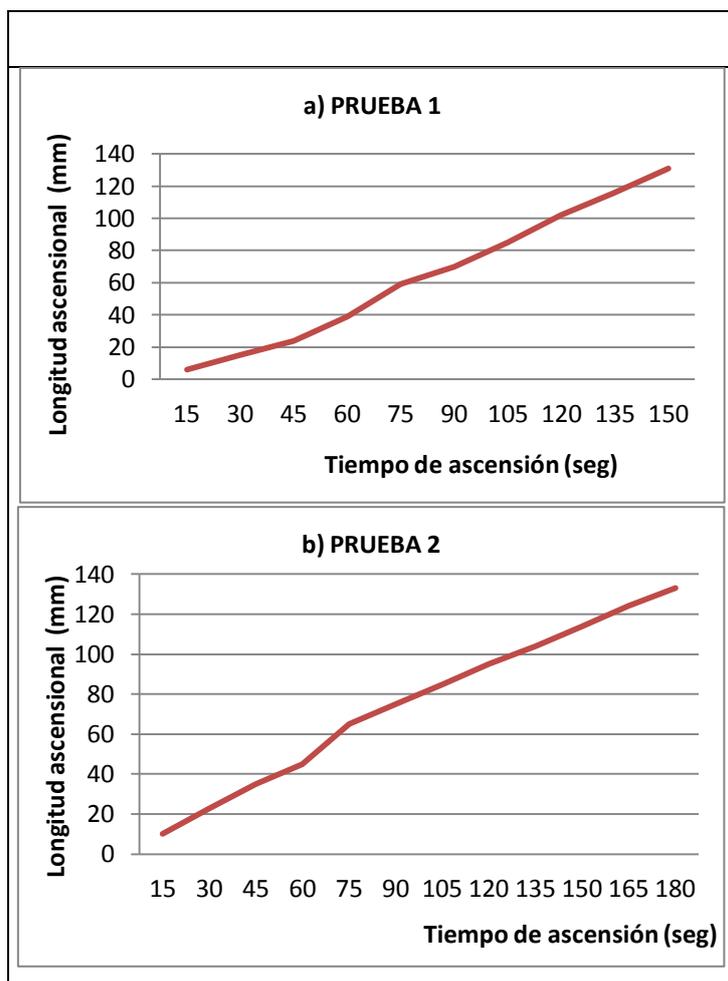
Figura 8. Determinación del tiempo de reacción óptimo.

Determinación de la velocidad ascensional de los sólidos.

Se realizaron tres corridas en equipo DAF operando a las condiciones elegidas de presión, A/X, % de recirculación y tiempo de reacción, para determinar la velocidad ascensional de los sólidos.

Los gráficos de la figura 9 (a, b, c) muestran las curvas de longitud ascensional vs tiempo de ascensión a la temperatura media del agua residual para determinar la velocidad ascensional en la floculación.

La velocidad ascensional promedio obtenida de las tres corridas efectuadas fue de 0.86 mm/s. Los valores obtenidos en las tres corridas no difieren en más de un 9% del valor medio encontrado. En la figura 10 (a, b, c) aparecen los gráficos obtenidos de velocidad ascensional vs tiempo de ascensión.



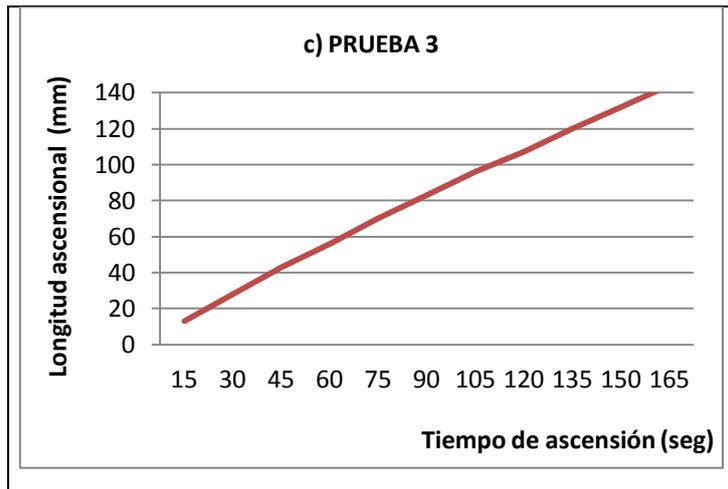
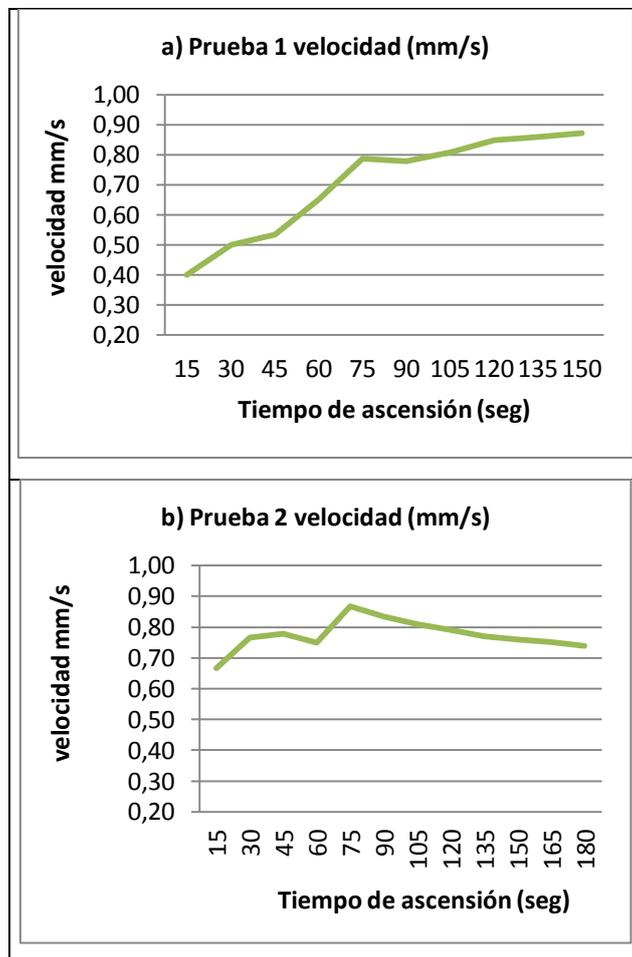


Figura 9. Curvas de longitud ascensional vs tiempo de ascensión.



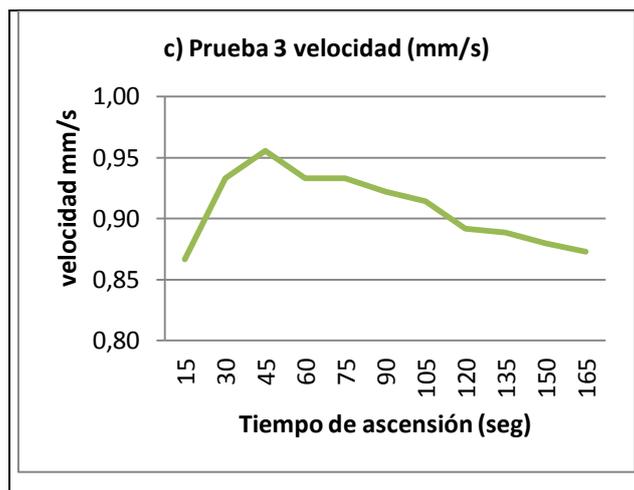


Figura 10. Curvas de velocidad ascensional vs tiempo de ascensión.

Resultado del tratamiento de flotación a los valores operacionales seleccionados.

Para la temperatura media de proceso se realizaron tres pruebas de flotación final con los parámetros operacionales óptimos seleccionados (presión, A/X, % de recirculación, tiempo de retención) y sobre el agua clarificada se determinaron los parámetros fundamentales. Se obtuvo una remoción de 93.88% para sólidos suspendidos, 95.35% para hidrocarburos y 98.21% para turbidez.

Los resultados alcanzados en las corridas se muestran en la tabla 4. Como se aprecia en la tabla, los valores de concentración de sólidos suspendidos e hidrocarburos en el agua clarificada cumplen con los requerimientos de vertimiento [14] para ambos parámetros.

Tabla 4. Resultados alcanzados en la flotación con parámetros operacionales óptimos

SST (mg/L)	Hidrocarburos (mg/L)	Color (PCU) 465 nm	Turbidez (NTU)	Temperatura efluente (°C)	Sólidos totales (mg)	Sólidos Flotados (%)	Sólidos decantados (%)
3.0	2.0	30	0.96	21.5	176	91.5	0
7.0	3.0	30	1.94	21.5	176	66.42	0
6.0	3.0	40	1.92	20.0	176	53.41	0

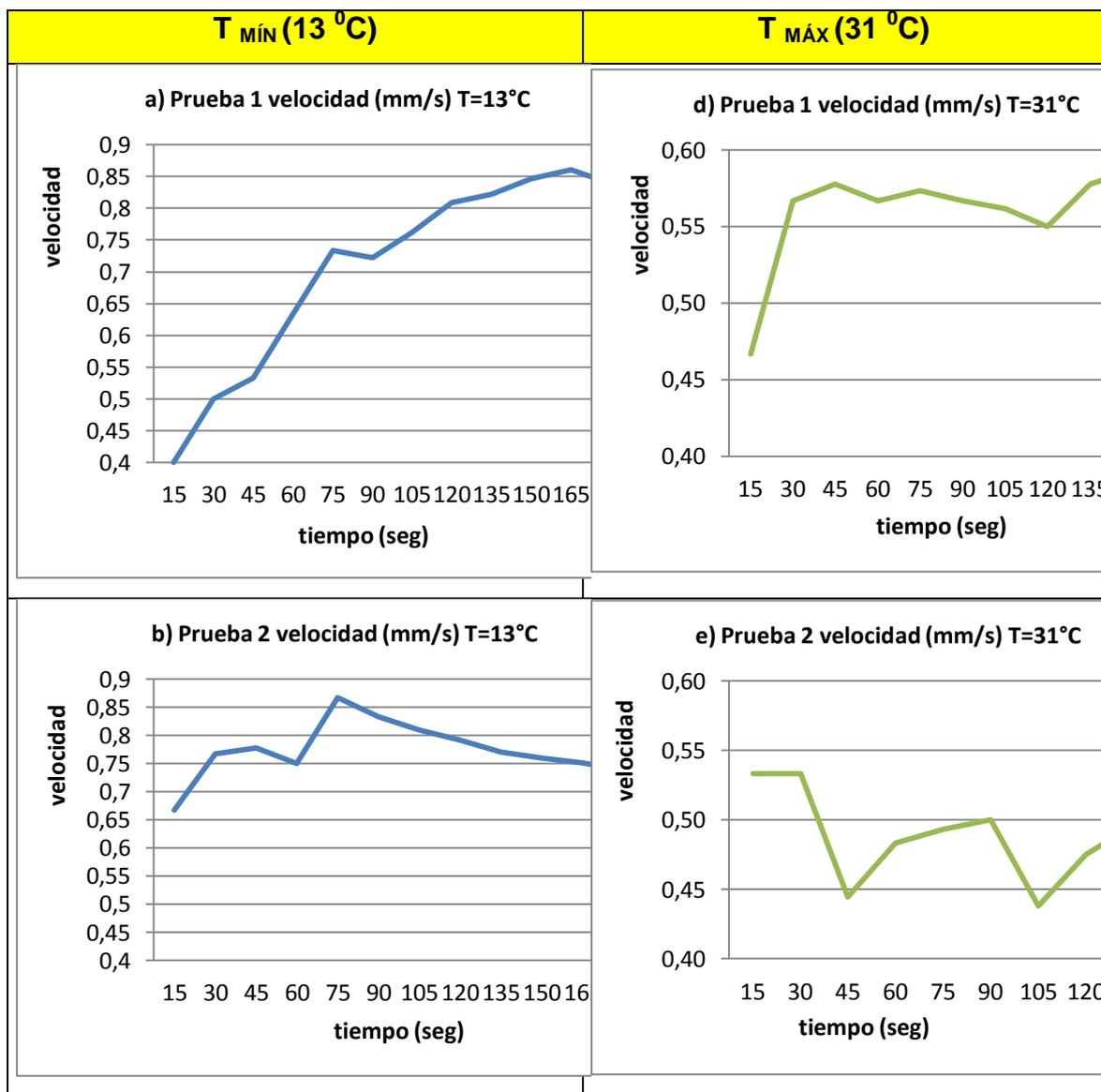
Influencia de la temperatura de operación sobre los parámetros de la flotación seleccionados.

Se realizaron seis corridas en equipo DAF operando a las condiciones elegidas de presión, A/X, % de recirculación y tiempo de reacción, para determinar la velocidad ascensional de los sólidos.

Los gráficos de la figura 11 muestran las curvas de velocidad ascensional vs tiempo de ascensión a las temperaturas mínima (13 0 C) y máxima (31 0 C) del agua residual para determinar la velocidad ascensional en la floculación.

La velocidad ascensional promedio obtenida de las tres corridas efectuadas a la temperatura mínima (13 0 C) fue de 0.84 mm/s, la cual coincide con la encontrada en las corridas a la temperatura media. Los valores obtenidos en las tres corridas no difieren en más de un 13% del valor medio encontrado.

La velocidad ascensional promedio obtenida de las tres corridas efectuadas a la temperatura máxima (31 0 C) fue de 0.60 mm/s. Los valores obtenidos en las tres corridas no difieren en más de un 6% del valor medio encontrado.



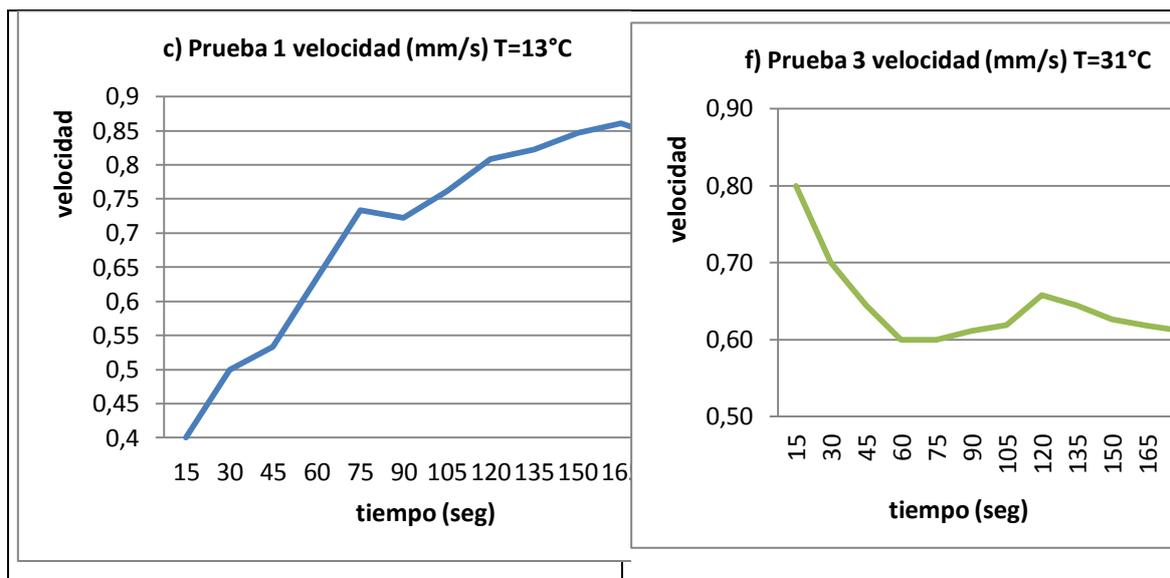


Figura 11. Curvas de velocidad vs tiempo de ascensión a temperaturas mínima (a, b, c) y máxima (d, e, f) del agua residual.

Los parámetros de calidad del agua clarificada a las temperaturas mínima y máxima después de aplicar el tratamiento de flotación por aire disuelto se muestran en la Tabla 5 y se puede observar que los resultados obtenidos son satisfactorios para cumplir los requerimientos de vertimiento [14].

Influencia de la temperatura de operación sobre los parámetros de la flotación seleccionados	Tabla 5. Calidad del agua clarificada a las temperaturas mínima y máxima						
	Corridas	pH	SST (mg/L)	Hidrocarburos (mg/L)	DQO (mg/L)	Color (Pt/Co) 465 nm	Turbidez (NTU)
T _{MÍN} (13 °C)	Prueba 1		6.0	3.0		60	1.85
	Prueba 2	8.09		2.0	170	60	2.12
	Prueba 3	8.05		1.0		70	1.91
T _{MÁX} (31 °C)	Prueba 1		8.0	3.0		50	1.24
	Prueba 2	8.02		3.0	170	70	0.96
	Prueba 3	7.99		3.0		50	0.70

CONCLUSIONES

1. Se logró disminuir la carga contaminante de las aguas residuales de la refinería con el tratamiento mediante flotación por aire disuelto.
2. El agua clarificada cumple con los requerimientos de vertimiento para los parámetros pH, sólidos suspendidos e hidrocarburos totales.

3. Las condiciones operacionales óptimas con el par coagulante/floculante PAC 18%/ CS 610 son:

- Presión óptima determinada: 500 kPa
- Relación A/X óptima: 0.101 mL aire/mg SST+ HC en la muestra (21.5 0 C)
- % Recirculación óptimo: 30
- Tiempo de reacción óptimo: 20 min
- pH óptimo: 8.0
- Dosis de coagulante: 200 mg/L
- Dosis de floculante: 3.0 mg/L

BIBLIOGRAFÍA

1. SCHULTZ, T.E. Improve oily wastewater treatment. *Hydrocarbon Processing* , Vol. 85, pp. 103-111, 2006
2. KLOCK, B.V. Minimization, handling, treatment, and disposal of petroleum products terminal wastewaters. *API Pub* . No. 4602, pp. 5-5 to 6-14, 2004.
3. HURTADO, C. & R. SAN MARTÍN. Coagulantes inorgánicos de uso frecuente en el tratamiento de aguas. (En línea) . México . 2006. (Consultado 15/02/2016). Disponible en <http://www.imiq.org/leon99/memorias.htm>.
4. NAPIER-REID LTD. *Water & Wastewater Treatment* . (On line) . Toronto. (Consultado 23/11/2016). Dissolved Air Floatation System. pp. 1-8, 2005.
5. WST LLC. (On line) . 2009. (Consultado 16/11/2016). Lab Bench-scale Jar Testing for flocculants/coagulants. pp. 11-14, Disponible en http://www.waterspecialists.biz/html/jar-test_lab.htm .
6. TEXAS ENGINEERING EXTENSION SERVICES. (On line) . Texas. (Consultado 23/11/2016). Swanson , J. Jar Testing. *Water Educator, Issue 2*, pp. 1-8, 2010. Disponible en <http://www.teex.com> .
7. HOWE, K.J. ET AL. Coagulation and Flocculation. En: Principles of water treatment. 3 rd ed. N.J. John Wiley & Sons, pp. 225-286. 2012.
8. NATIONAL ENVIRONMENTAL SERVICES CENTER. *Tech Brief* . (On line) . West Virginia. (Consultado 23/11/2016). Satterfield , Z. Jar Testing. Spring Vol. 5, Issue 1, pp. 1-4, 2005 . Disponible en <http://www.nesc.wvu.edu/htm> .
9. APHA-AWWA-WEF. *Standard Methods for the examination of water and wastewater* . 21 st ed. Baltimore. United Book Press Inc. pp. 2-24 to 5-42. 2005. ISBN 0-87553-235-7.

10. ISO. *ICS 13 Environment Health Protection Safety* . (On line). Geneve. 2016. (Consultado 29/12/2016). *Examination of water for chemical substances* . ISC Fields 13.060.50 Disponible en <http://www.iso.org/> .
11. ISO. *ICS 13 Environment Health Protection Safety* . (On line). Geneve. 2016. (Consultado 29/12/2016). *Examination of water in general including sampling*. ISC Fields 13.060.45 Disponible en <http://www.iso.org/> .
12. DÍAZ, M. ET AL. Selección del programa químico de tratamiento para aguas residuales oleosas. *Centro Azúcar* , 44 (1), 1-14, 2017.
13. BEROTZ/INTACTA. Protocolo P-2014-078 REV: 3, Vizcaya. p 1-30. 2015.
14. ONN. *Vertimiento de aguas residuales a la zona costera y aguas marinas - Especificaciones* . NC 521:2007. La Habana, NC, 2007.

Recibido: Noviembre 2017
Aprobado: Marzo 2018

Dr. Miguel Angel Díaz-Díaz. Centro de Investigación del Petróleo.