

UNIVERSIDAD TÉCNICA DEL NORTE

FACULTAD DE INGENIERÍA EN CIENCIAS AGROPECUARIAS Y AMBIENTALES

ESCUELA DE INGENIERÍA EN RECURSOS NATURALES RENOVABLES

Tema: DISEÑO DE UN PROCESO DE TRATAMIENTO DE FENOLES EN LAS
AGUAS RESIDUALES DE LA REFINERÍA DE SHUSHUFINDI, "C.I.S".

Autor: Flores Suárez Lenin Javier.

Director de Tesis: Dr. Marcelo Dávalos.

Asesores:

- Dra. Lucia Yépez,
- Ing. Fabián Burbano,
- Ing. Milton Núñez.

Año: 2008

Lugar de la Investigación: Complejo Industrial Shushufindi, Refinería Amazonas 2.

Beneficiarios: El Complejo Industrial Shushufindi y la Universidad Técnica del Norte.

APELLIDOS: FLORES SUÁREZ

NOMBRES: LENIN JAVIER

CIUDADANÍA: 100234976-7

TELÉFONO CONVENCIONAL: 062 - 602987

TELÉFONO CELULAR: 091098843

E – mail: leninjav@gmail.com
leninjav@hotmail.com

DIRECCIÓN:

Imbabura Ibarra El Sagrario General. José Maria Córdova (El Olivo) 2-112

2008: 12 de Febrero del 2008.

RESUMEN

El Complejo Industrial Shushufindi cuenta con dos refinerías, Amazonas 1 y Amazonas 2, que procesan diariamente 20.000 barriles de petróleo, generando, a más de gasolina y diesel, una gran cantidad de residuos líquidos y gaseosos. Las aguas residuales generadas en el proceso de refinación del crudo contienen diferentes tipos de contaminantes que ocasionan problemas graves al ambiente, tanto por su toxicidad para las personas como por sus efectos sobre suelos, aguas, plantas y animales. Dichas aguas se descargan al entorno con especies contaminantes que alcanzan valores superiores a los establecidos por la Dirección Nacional de Protección Ambiental (DINAPA) y el Reglamento de Operaciones Hidrocarbúricas

El tratamiento que actualmente se da a estas aguas residuales no consigue eliminar o disminuir la concentración de fenoles a límites permisibles. Precisamente este estudio tuvo como objetivo desarrollar un proceso para disminuir la concentración de fenoles.

Para ello, en primer lugar, se midió la concentración de fenoles en las aguas producidas en cada etapa del proceso, encontrándose que variaba entre 0.21 y 16.25 mg/l (límite máximo permitido: 0.15) y que se generaba un promedio de 20 L / minuto de aguas residuales. A partir de esta información se definió un proceso de tratamiento basado en el uso de peróxido de hidrógeno y de arcillas activadas para extraer y oxidar a los fenoles contenidos en esta agua. Se seleccionaron dos arcillas bentoníticas (una proveniente de Manabí y otra, del Chota) que contenían andesita, moscovita y montmorillonita, y a las que se purificó y activó térmica y químicamente (con Al^{3+} , Cu^{2+}). A continuación se realizaron algunas pruebas preliminares para comprobar el funcionamiento de las arcillas y una vez confirmada su capacidad de retención y/u oxidación de los fenoles, se las utilizó para construir un filtro que luego sería incorporado como un componente de la planta piloto que a continuación se diseñó y construyó. Esta planta consta de las siguientes unidades: aireación con flujo de aire, oxidación con peróxido y agitación, tanque de homogenización y filtro de arcillas activadas y fue utilizada en la refinería para tratar las aguas provenientes del tambor de reflujo CV-005, que eran la de mayor contenido de fenoles. Se encontró que en la unidad de oxidación con peróxido, el contenido de fenoles disminuía en un valor promedio del 7.2%; mientras que en los filtros de arcilla las disminuciones variaban entre

el 38.8% (arcilla del Chota activada térmicamente); el 47.5% (arcilla de Manabí con activación química y térmica); y, el 87.3% (arcilla de Manabí con activación térmica).

La sumatoria de los porcentajes de extracción en las unidades de oxidación y filtración, disminuye sustancialmente el contenido de fenoles y los acerca a los límites permitidos. Será necesario realizar ajustes posteriores, tanto en el proceso como en los materiales usados para conseguir que la concentración de fenoles en las aguas residuales de la refinería llegue a valores que permitan su descarga en los cuerpos receptores del entorno.

SUMMARY

The Industrial Complex Shushufindi counts on two refineries, Amazon 1 and Amazon 2, that process 20,000 petroleum barrels daily, generating, to more of gasoline and diesel engine, a great amount of liquid and gaseous residues. The waste waters generated in the process of refinement of the crude one contain different types from polluting agents that cause serious problems to the atmosphere, as much by their toxicity for the people like by their effects on grounds, waters, plants and animal. These waters unload to the surroundings polluting species that reach values superiors to established by the National Direction of Protección Ambiental (DINAPA) and the Regulation of Hidrocarburíferas Operations

The treatment that at the moment occurs to this waste water is not able to eliminate or to diminish the concentration of phenols to permissible limits. Indeed this study had like objective to develop a process to diminish the concentration of phenols.

For it, first of all, the concentration of phenols in waters produced in each stage of the process was moderate, being that it varied between 0,21 and 16,25 mg/l (allowed maximum limit: 0.15) and that was generated an average of 20 Ls/minute of waste waters. From this information a process of treatment based on the activated clay and hydrogen peroxide use was defined to extract and to oxidize to the phenols contained in this water. Clays selected two bentoníticas (originating of Manabí and a other, of the Chota) that contained andesite, moscovita and montmorillonita, and to which it was purified and it activated thermal and chemically (with Al^3 , Cu^2). Next some preliminary tests to verify the operation of clays and once confirmed its capacity of retention y/u oxidation of the phenols, was used to construct them a filter that soon would be incorporated as were realised a component of the pilot plant that next was designed and constructed. This plant consists of the following units: ventilation with oxidation, air flow with peroxide and agitation, tank of homogenization and activated clay filter and was used in the refinery to deal with the originating waters the ebb tide drum CV-005, that were the one of contained major of phenols. One was that in the oxidizer unit with peroxide, the content of phenols diminished in a value average of 7.2%; whereas in the clay filters the diminution varied between the 38,8 % (clay of the activated Chota thermally); the 47,5 % (clay of Manabí with chemical and thermal activation); and, the 87,3 % (clay of Manabí with thermal activation).

Sumatoria of the percentage of extraction in the filtration and oxidizer units, diminishes the content of phenols substantially it approaches and them the allowed limits. It will be necessary to realise later adjustments, as much in the process as in the used materials to obtain that the concentration of phenols in waste waters of the refinery arrives at values that allow their unloading in the receiving bodies of the surroundings.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se describe de manera sistemática y secuencial las diferentes etapas del proceso investigativo seguido. Se inicia con la descripción del área de estudio. A continuación se estructura el plan de muestreo que permitirá obtener la calidad de las aguas residuales a partir de parámetros previamente seleccionados como indicadores de calidad. Luego se describen los procesos seguidos para el diseño y construcción del sistema de tratamiento de fenoles en las aguas residuales de la refinería de Shushufindi "CIS"; y, por último, la preparación de las arcillas y los procedimientos de tratamiento.

Ubicación del área de estudio.- El Complejo Industrial Shushufindi (CIS) se encuentra ubicado en la Región Amazónica Ecuatoriana, en la Provincia de Sucumbíos, Cantón Shushufindi.

Calidad de las aguas residuales:

- Plan de muestreo,
- Puntos de muestreo,
- Frecuencia de muestreo,
- Tipo de Muestra, condiciones de muestreo,
- Parámetros a evaluarse en las aguas residuales,
- Manejo de muestras,
- Medición de caudales,
- Tratamiento estadístico de los resultados.

Materiales equipos y reactivos

Materiales	Equipos	Reactivos
✓ Flexómetro.	✓ Conductímetro.	✓ Cloroformo.
✓ Envases para toma de muestras.	✓ Cámara fotográfica.	✓ Sustancia buffer pH 10.
✓ Balde graduado.	✓ pH.	✓ Fenol 1 (4-aminoantipirina).
✓ Cronómetro.	✓ Espectrofotómetro.	✓ Fenol 2 (ferricianuro de potasio).
✓ Probetas graduadas.	✓ Termoreactor.	✓ Oxidante fuerte para DQO (Hach).
✓ Embudos de separación.	✓ Computadora.	✓ Peróxido de Hidrógeno.
✓ Libreta de campo.	✓ Bureta graduada.	✓ HCl comercial.
✓ Guantes de laboratorio.	✓ Termómetro.	✓ Al(NO ₃) ₃ x 9H ₂ O.
✓ Botas.	✓ Espectronic 20 D+.	✓ Cu(NO ₃) ₂ x 3H ₂ O.
✓ Celdas de cuarzo.	✓ Estufa.	✓ Na OH.
✓ Materiales de laboratorio.	✓ Mufla.	
	✓ Horno eléctrico.	

Selección del proceso de tratamiento

- Pruebas preliminares

Caracterización de las arcillas:

Se realizó mediante las siguientes pruebas:

- Análisis mineralógico,
- Capacidad de intercambio catiónico,
- Materia orgánica,
- pH.

Activación:

- Lavado y decantación,
- Activación química con HCl,
- Activación catalítica,
- Activación térmica.

Mineralogía: empleando el Difractómetro D8 ADVANCE, y el programa Diffrac plus para cualificación y cuantificación. Mediante difracción de rayos X se identifica y cuantifica los diferentes minerales que forman la arcilla.

Capacidad de intercambio catiónico (CIC): mediante el método titulométrico usando cloruro de bario y trietanolamina se mide la cantidad de iones metálicos que la arcilla puede intercambiar con soluciones salinas acuosas. Los resultados se expresan como meq del ión/100 g arcilla.

Materia orgánica: el contenido de material orgánico de la muestra de arcilla se oxida con dicromato de potasio, en medio ácido. Los resultados se expresan como consumo de oxígeno y luego se transforman a porcentaje de materia orgánica.

pH: el método potenciométrico usando una solución salina acuosa de cloruro de potasio a 1N, se mide el contenido de iones H⁺ liberados y contenidos en la muestra de arcilla.

Lavado y decantación: con estas operaciones se consigue separar las fracciones de la arcilla con menor diámetro, para lo cual se utilizó aproximadamente 600g de arcilla que se dispersaron en 2,5 litros de agua. Tras agitar se dejó en reposo durante 30 min., se separó el sobrenadante y se lo secó en estufa a 110° C. La fracción arcillosa así obtenida fue molida, tamizada a 200 mallas y sometida a la caracterización ya indicada.

Activación química con HCl: el material obtenido en el paso anterior, se trata con una solución de HCl al 10 %, en una relación de 1ml de ácido por cada gramo de arcilla, se somete a agitación mecánica por 24 horas y luego se lava con agua destilada hasta la eliminación casi total de cloruros (verificada por medidas de conductividad). Finalmente se lo seca en estufa a 60°C.

Activación catalítica: estos términos son usados para indicar el proceso seguido para conseguir la adsorción del ión cobre por parte de la arcilla y su uso posterior en la degradación catalítica de los fenoles. Para ello se utilizaron soluciones acuosas 0,1M de Al(NO₃)₃ · 9H₂O y de Cu(NO₃)₂ · 3H₂O. Se midieron volúmenes de cada solución necesarios para obtener porcentajes molares Cu/(Cu+Al) de 10, 15 y 20%. A cada mezcla se adicionó un volumen de NaOH 0.2 M suficiente para alcanzar una relación molar OH/(Cu+Al) igual a 2.

La preparación del material a ser usado en los procesos catalíticos se hizo usando la arcilla recolectada en Manabí, que previamente se activó con HCl. Esta arcilla se adicionó lentamente sobre la solución preparada. La mezcla se dejó en reposo por 48 horas a la temperatura ambiente manteniendo una agitación mecánica constante. Se lavó con agua destilada, filtró y se secó a 60°C, durante 48 horas. Finalmente, se molió el material obtenido, quedando así listo para emplearlo en el tratamiento de los fenoles.

Activación térmica: los materiales obtenidos de la activación química y catalítica fueron estabilizados por calentamiento en una mufla durante 4 horas a una temperatura de 400°C.

Los diferentes tratamientos realizados permitieron obtener los siguientes materiales a ser usados en las pruebas de degradación (las arcillas se identifican por su procedencia):

- Manabí al 10% activada térmicamente,
- Manabí al 15% activada térmicamente,
- Manabí al 20% activada térmicamente,
- Manabí al 10% no activada térmicamente,
- Manabí al 15% no activada térmicamente,
- Manabí al 20% no activada térmicamente,
- Chota activada térmicamente,
- Chota no activada térmicamente.

ENSAYOS

Una vez que los ensayos preliminares dieron resultados positivos en cuanto a la disminución del contenido de fenol en el agua tratada, se realizó una selección de los materiales que mostraron mayor eficiencia y se determinó que en la planta piloto de tratamiento se realizaran tres operaciones básicas: oxigenación con aire; oxidación con peróxido de hidrógeno y oxidación catalítica con las arcillas activadas.

Arcillas seleccionadas: para realizar las pruebas de eficiencia de la planta piloto se seleccionaron 3 arcillas: Manabí al 10% activada térmicamente, Manabí activada térmicamente y Chota activada térmicamente. La preparación y activación de estas arcillas se hizo siguiendo el proceso ya indicado, con la única diferencia de que, debido a la necesidad de preparar cantidades relativamente grandes de material, la activación térmica se hizo en un horno eléctrico, donde se las mantuvo durante 6 horas a punto bizcocho.

DISEÑO PLANTA PILOTO

Una vez que se realizaron las pruebas de pretratamiento se seleccionaron las operaciones unitarias que conformarán el proceso de tratamiento, se procedió a la construcción de la planta piloto, la que consta de los siguientes componentes:

Tanque de aireación: tiene una capacidad de 25 litros, consta de una llave de $\frac{1}{2}$, 3 adaptadores de $\frac{1}{2}$ para reservorios, dos adaptadores para manguera de $\frac{3}{8}$ " x $\frac{1}{4}$ ", un sistema de aireación construido con manguera de $\frac{3}{8}$ " x $\frac{1}{4}$ ", que se ubica en la base del tanque. El adaptador de salida, se conecta a un neplo perdido de $\frac{1}{2}$ y mediante un codo de $\frac{1}{2}$, una unión de $\frac{1}{2}$ y una manguera de $\frac{1}{2}$ se une al adaptador de ingreso del siguiente tanque.

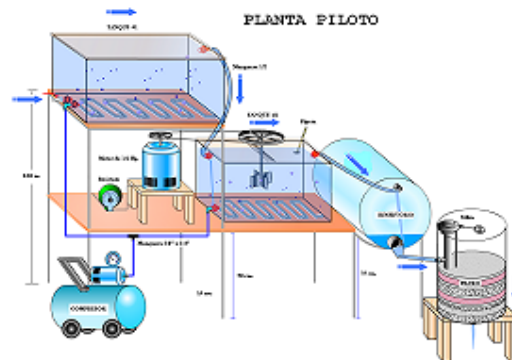
Tanque de oxidación: tiene la misma capacidad y dimensiones del primer tanque, consta de 3 adaptadores de $\frac{1}{2}$ para reservorios, dos adaptadores para manguera de $\frac{3}{8}$ " x $\frac{1}{4}$ ", un sistema de aireación construido con manguera de $\frac{3}{8}$ " x $\frac{1}{4}$ " en la base del tanque. A más de la aireación, en este tanque se adiciona, por un agujero ubicado en la parte superior, el peróxido de hidrógeno; para conseguir la dispersión de este oxidante en el seno del agua, se adapta un agitador mecánico de palas, movido por un motor eléctrico, cuyas revoluciones se regulan mediante un reóstato. En los adaptadores de

ingreso (dos) y salida (tres), también se acopla un neplo perdido de $\frac{1}{2}$, un codo de $\frac{1}{2}$ y una unión de $\frac{1}{2}$ para conectar con manguera de $\frac{1}{2}$ a esta unidad con el tanque de aireación (dos) y con el reservorio (tres).

Reservorio: con una capacidad de 60 litros consta de una entrada superior, por donde ingresa el agua proveniente del tanque de oxigenación y de una salida por la parte inferior. Al igual que las unidades anteriores, la salida tiene un codo de $\frac{3}{4}$, una reducción de $\frac{3}{4}$ a $\frac{1}{2}$ y un adaptador de $\frac{1}{2}$ para conectarse mediante manguera de $\frac{1}{2}$ al filtro

Filtro: en esta unidad se produce la acción catalítica de las arcillas y tiene un adaptador de $\frac{1}{2}$ un codo de $\frac{1}{2}$, una unión de $\frac{1}{2}$, para unirse al reservorio, un mecanismo de sifón de baño para regular el ingreso de agua y un difusor tipo lluvia, adaptado para distribuir el agua en el filtro mediante una manguera de $\frac{3}{8}$ " x $\frac{1}{4}$ " adaptada a la base de vidrio del difusor del filtro. Finalmente, hay una salida de $\frac{3}{4}$ a $\frac{1}{2}$ en la base del filtro. El filtro tiene un diámetro de 28 cm. y una altura de 46 cm. y en él se encuentran capas de materiales previamente tratados. Comenzando desde la base con 2 libras y media de pomina, tres libras de arena gruesa, una libra de pomina, dos libras y media de una de las tres arcillas tratadas, una libra de arena, dos libras y media de pomina, tres libras de arena, dos libras y media de una de las tres arcillas tratadas y por último una libra de arena.

Aireación: el aire que ingresa a los tanques de aireación y de oxidación, es generado por un compresor de 2 HP y llega mediante mangueras de $\frac{3}{8}$ " x $\frac{1}{4}$ ".



TRATAMIENTO DEL AGUA RESIDUAL

Realizadas las pruebas preliminares y establecidos los ajustes necesarios a la planta piloto se procedió al tratamiento completo del agua residual. Para lo que previamente se recogieron 60 litros de esta agua en un reservorio de homogenización. Luego de 15 minutos se enviaron 20 litros al tanque de aireación. Aquí se tomó una muestra para medir el contenido de fenol y otros parámetros físico-químicos del agua que ingresa al tratamiento.

Para la oxigenación con aire y la oxidación con peróxido se utilizó un flujo de aire de 15 psi.; 1,5 a 2,0 ml. de peróxido de hidrógeno al 50% y una agitación de 30 a 40 rpm., durante treinta minutos. Terminado este tiempo, se volvió a tomar una muestra de agua para evaluar el avance de la degradación química de los fenoles (ver figura 3.13).

Después de 30 minutos de tratamiento, el agua es enviada al filtro, en donde tarda entre 30 a 40 minutos en pasar por las capas de diferentes materiales que constituyen el filtro; en tiempo debe producirse catálisis del fenol y su disminución hasta niveles inferiores a los exigidos por las normativas ambientales, para comprobar lo cual se toma muestra del agua que sale del filtro y se vuelve a medir el contenido de fenoles (ver figura 3.13).

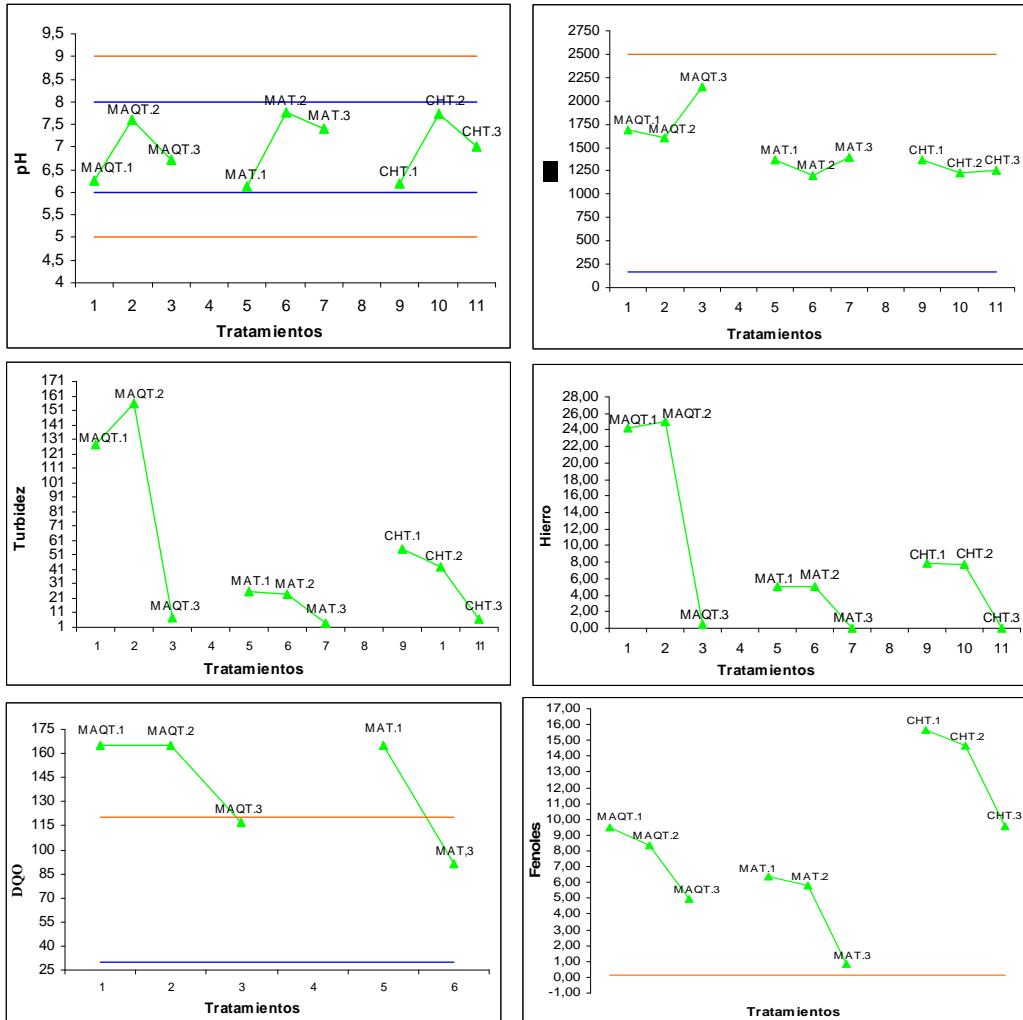
Como ya se indicó anteriormente, en la preparación de los filtros se utilizaron las arcillas investigadas, mismas que tenían las siguientes características:

- Manabí activada químicamente al 10% y térmicamente.
- Manabí activada térmicamente.
- Chota activada térmicamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La calidad del agua en relación a los valores de pH, para los tres tratamientos se encuentra dentro de los límites permisibles para puntos de descarga y control, la conductividad eléctrica presenta valores superiores a los permisibles para el punto de control necesitando de un proceso que ayude a disminuir la concentración a límites permisibles, la turbidez y el hierro después de haber realizado el tratamiento con cada una de las arcillas seleccionadas han logrado disminuir las concentraciones iniciales a valores muy bajos, la demanda química de oxígeno para los dos tratamientos presenta límites superiores a los permisibles necesitando de un proceso que ayude a disminuir la concentración a límites permisibles, los fenoles presentan en los tres tratamiento disminuciones considerables para la arcilla de Manabí activada térmicamente con el 87,28% siguiendo con los porcentajes de menor eliminación tenemos, a la arcilla de Manabí activada químicamente al 10% y térmicamente con el 47,52%, y Chota activada térmicamente con el 38,8%.

Parámetro	Límites permisibles	MAQT			MAT			CHT		
		Inicial	Oxidación H2O2	Filtro arcilla	Inicial	Oxidación H2O2	Filtro arcilla	Inicial	Oxidación H2O2	Filtro arcilla
pH	5<pH<9 6<pH<8	6,26	7,59	6,72	6,14	7,78	7,39	6,2	7,73	7,02
Conductividad eléctrica	<2500 <170	1695	1602	2149	1372	1201	1397	1372	1228	1257
Turbidez		127	156	8	26	24	4	55	43	7
Hierro		24,25	24,95	0,49	5,04	5,05	0,04	7,93	7,69	0,05
DQO	<120 <30	165	165	117	165	---	91	---	---	---
Fenoles	<0,15	9,47	8,33	4,97	6,37	5,82	0,81	15,64	14,66	9,57
Eliminación de fenoles		100	6.76	47.52	100	8.79	87.28	100	6.27	38.8



CONCLUSIONES

En base a los contenidos de fenol en las aguas residuales de cada operación, se seleccionó para evaluar el tratamiento a las aguas de la unidad C-V005 o punto 3 que fueron las de mayor contenido de fenoles.

Las aguas residuales generadas en los diferentes procesos operativos de refinación presentan cantidades de fenoles que varían entre 0,21 a 16,3 mg/l, sobrepasando el límite máximo permisible de 0,15 mg/l, hasta en 109 veces.

Los ensayos combinados de: aireación, con un flujo continuo de 15 psi., oxidación con peróxido de hidrógeno (2 ml) y agitación de 30 a 40 r.p.m. durante treinta minutos, disminuyen el contenido de fenoles entre 6,3 a 8,8 %.

Los ensayos realizados en la planta piloto lograron disminuir el contenido de fenoles en porcentajes variables según el tipo de arcilla utilizada en el filtro y el proceso de activación seguido, obteniéndose un 87,28% de disminución con la arcilla de Manabí activada térmicamente seguida por la arcilla de Manabí activada química al 10% y térmicamente con el 47,52%, y Chota activada térmicamente con el 38,8%.

Siendo este ensayo preliminar se necesita ampliar y profundizar con un mayor número de pruebas más selectivas y probar otros materiales como la zeolita generando de esta manera procesos alternativos de tratamiento para aguas residuales que presentan diferentes tipos de contaminantes.

RECOMENDACIONES

Determinada la calidad de las aguas residuales generadas en el Tambor de reflujo CV-005 o punto 3, se recomienda que esta agua sea inyectada a la planta donde recibirá el respectivo tratamiento físico-químico.

Recuperar la eficiencia de las operaciones de la planta de tratamiento de la Refinería Amazonas 2.

La implementación del proceso de tratamiento de fenoles, deberá establecerse un programa de monitoreo constante y periódico para obtener resultados bajo el límite permisible.

Será necesario realizar ajustes posteriores, tanto en el proceso como en los materiales usados para conseguir que la concentración de fenoles en las aguas residuales de la refinería llegue a valores que permitan su descarga al entorno.

Utilizar la información generada en esta investigación para nuevos estudios o aplicaciones a realizarse con estas arcillas que presentan características propias para ser incorporadas a tratamientos con similares fines.

BIBLIOGRAFÍA

- ABRUS INGENIERÍA Y MEDIO AMBIENTE CÍA. LTDA. 2004 Diagnóstico y Plan de Manejo Ambiental del Complejo Industrial Shushufindi (CIS).
- APHA, AWWA. 1989. Aguas y aguas de desecho. México. Editorial Interamericana.
- DAZA, C. Estudio del efecto de la temperatura de hidrólisis y la relación Al-Cu en la modificación de una bentonita colombiana. Tesis de pregrado. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. 2003.
- DAZA, C., MORENO, S., MOLINA, R., Bentonita Colombiana modificada con Al-Cu para la oxidación de fenol en medio acuoso diluido, 2004.
- JURÁN, J., GODFREY, A., HOOGSTOD, R., SCHILLING, E., Manual de Calidad de Jurán, quinta edición 2001.
- KOBELCO. 1987. Corporación Estatal Petrolera Ecuatoriana. Planta Refinería Amazonas Manual de Operaciones. Japan.
- PROTECCIÓN AMBIENTAL y seguridad industrial – CIS.
- ROSERO, N. 2004. Analizar los procesos de contaminación hídrica producidos por la Planta de Gas Shushufindi durante su actividad y plantear una propuesta para la reducción de fenoles en los efluentes. Tesis de Ingeniería en Medio Ambiente, Quito, Universidad Central del Ecuador.
- RODIER, J. 1998. Análisis de las aguas. Editorial OMEGA. S.A., Barcelona, España.
- UOP, Inc. 1978. Manual de Entrenamiento. Tratado de Tyro. Impreso en U.S.A.