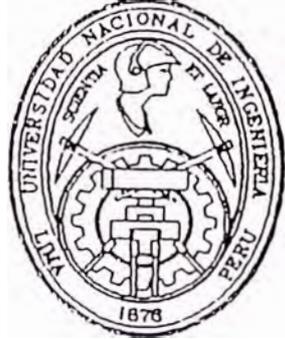


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA DE PETROLEO**



**"ESTUDIO DE FACTIBILIDAD: SISTEMA DE
TRATAMIENTO INTEGRAL DE EFLUENTES
LIQUIDOS DE REFINERIA LA PAMPILLA"**

**TESIS:
PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE
INGENIERO PETROQUIMICO**

FERNANDO GONZALO CASTILLO TAIPE

PROMOCION 91- II

**LIMA - PERU
1996**

DEDICATORIA:

A mi madre, Sra. Isabel Taipe Vda de Castillo.

A la memoria de mi padre, Bartolomé Castillo Benites.

A mis hermanos: Gloria, Gladys, Miguel, Rosa y Ricardo.

A mi esposa, Sra. Zuly Muños de Castillo.

A mi hijita Maité.

AGRADECIMIENTO:

A PETROLEOS DEL PERU S.A., por haberme brindado su apoyo incondicional para la realización del presente estudio.

“ESTUDIO DE FACTIBILIDAD: SISTEMA DE TRATAMIENTO INTEGRAL DE EFLUENTES LIQUIDOS DE REFINERIA LA PAMPILLA”

INDICE

SUMARIO	i-ii
INTRODUCCION	1
CAPITULO I. LA REFINACION DEL PETROLEO Y LOS EFLUENTES LIQUIDOS	
I.1. Generalidades.	2
I.2. Clasificación de Efluentes Líquidos en una Refinería de Petróleo.	2
I.3. Contaminantes presentes y Factores que afectan la capacidad asimilativa de un medio acuático para mantenerse saludable.	4
I.4. Tipos de Tratamiento de Efluentes Líquidos en Refinerías de Petróleo.	10
CAPITULO II. SISTEMA ACTUAL DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES LIQUIDOS DE REFINERIA LA PAMPILLA	
II.1. Descripción de la Refinería.	13
II.2. Descripción del Sistema Actual de Tratamiento.	20
II.2.1. Efluentes de Aguas Aceitosas / Sistema de Tratamiento.	20
II.2.2. Efluentes Químicos.	25
II.2.3. Efluentes Sanitarios.	25
II.2.4. Agua de Lastre de Buques-Tanque / Sistema de Tratamiento.	25
II.3. Descripción de Equipos, Instalaciones y Condiciones Operativas del Sistema de Tratamiento de Efluentes de Aguas Aceitosas.	27
II.4. Calidad del Efluente Líquido de Refinería La Pampilla.	30

CAPITULO III. DESARROLLO DE UN SISTEMA DE TRATAMIENTO INTERMEDIO PARA LOS EFLUENTES LIQUIDOS DE REFINERIA LA PAMPILLA

III.1. Generalidades.	40
III.2. Fundamento Teórico.	42
III.3. Tipos de Tratamiento Intermedio.	44
III.3.1. Separación por Coalescencia.	44
III.3.2. Separación por Flotación con Aire.	52
III.3.3. Separación por Fuerza Centrífuga.	61
III.3.4. Separación por Filtración con Membranas.	62
III.4. Sistema de Tratamiento Intermedio planteado para los Efluentes Líquidos de Refinería La Pampilla.	67
III.5. Sistema de Tratamiento planteado para el Agua de Lastre.	74
III.6. Descripción del Sistema de Flotación por Presurización del Reciclo	77

CAPITULO IV. ESTUDIO DE PROCESOS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES LIQUIDOS SULFUROSOS / FENOLICOS

IV.1. Generalidades.	85
IV.2. Métodos de Tratamiento de Efluentes Líquidos Sulfurosos/Fenólicos.	89
IV.2.1. Neutralización y Despojamiento con vapor.	90
IV.2.2. Oxidación Húmeda.	97
IV.2.3. Incineración Termal.	110
IV.2.4. Oxidación Húmeda-Catalítica.	118
IV.2.5. Oxidación "Supercritical Water".	118
IV.2.6. Oxidación con Ozono.	119
IV.2.7. Oxidación con Peróxido de Hidrógeno.	123
IV.2.8. Oxidación por Electrodestrucción.	127
IV.2.9. Tratamiento con Sulfato de Fierro.	129
IV.2.10. Oxidación Liquid-Redox.	132
IV.2.11. Oxidación Biológica.	137
IV.2.12. Procesos de Separación para la Eliminación de Fenoles.	149

CAPITULO V.	PLANTEAMIENTO DE ESQUEMAS "SISTEMA DE TRATAMIENTO INTEGRAL DE EFLUENTES LIQUIDOS DE REFINERIA LA PAMPILLA"	
V.1. Generalidades.		161
V.2. Esquemas Planteados.		161
CAPITULO VI.	EVALUACION ECONOMICA Y SELECCION DEL ESQUEMA PROYECTO "SISTEMA DE TRATAMIENTO INTEGRAL DE EFLUENTES LIQUIDOS DE REFINERIA LA PAMPILLA"	
VI.1. Generalidades.		173
VI.2. Determinación de la Inversión Total y el Costo Operativo Anual para cada Esquema planteado.		174
VI.3. Selección de Esquema Proyecto.		179
VI.4. Rentabilidad del Proyecto.		182
CONCLUSIONES		185
RECOMENDACIONES		188
ANEXO I.	Límites legales para residuos líquidos, sólidos y gaseosos vigentes a 1996.	
ANEXO II.	Protocolo de Monitoreo / Calidad de agua para las actividades de hidrocarburos.	
ANEXO III.	Relación de Leyes y Reglamentos para las actividades petroleras en el Perú.	
GLOSARIO DE TERMINOS		
BIBLIOGRAFIA		

SUMARIO

La diversidad de operaciones y procesos unitarios con los cuales se desarrolla la industria del petróleo, producen residuos industriales de naturaleza sólida, líquida y gaseosa, que actualmente según los estándares recomendados, contaminan el medio ambiente de diversas formas. Por lo tanto, si no se toman acciones concretas y específicas de prevención y control de contaminación, nuestra industria petrolera, puede modificar de manera adversa los ecosistemas del entorno de las áreas industriales.

El tema a tratar en la presente Tesis comprende sólo a los efluentes líquidos de una de las etapas de la industria del petróleo, la refinación. La refinería en cuestión es la refinería La Pampilla.

Actualmente, en la refinería La Pampilla, los efluentes líquidos producidos durante la operación de las diversas unidades, son agrupados en 3 clases: aceitosos, químicos y sanitarios. Los efluentes aceitosos son tratados en los separadores gravimétricos API y CPI (Tratamiento Primario). El efluente de los separadores gravimétricos se une con la corriente de efluentes químicos y sanitarios, para conformar la corriente efluente total.

Se ha enfocado, el problema de contaminación por el efluente líquido, considerando como parámetros contaminantes a los contenidos de aceites, sulfuros y fenoles. Por lo tanto, el objetivo de la Tesis, es el desarrollo de un Estudio de Factibilidad, para la reducción de los contenidos de estos parámetros, hasta niveles permisibles.

Se plantea un enfoque integral, de tal manera que la elaboración de un esquema de Tratamiento Intermedio para la reducción del contenido de aceites, requiera que las corrientes efluentes, estén agrupadas convenientemente para el tratamiento de eliminación de sulfuros.

Se ha considerado como una alternativa factible, agrupar a las diferentes corrientes de desagües en 4 principales grupos: efluente de aguas aceitosas no sulfurosas, efluente de aguas aceitosas sulfurosas, efluente de servicios industriales (efluente químico) y efluente sanitario.

El Sistema de Tratamiento Intermedio que se plantea, involucra por separado, a las corrientes de efluentes de aguas aceitosas no sulfurosas y de aguas aceitosas sulfurosas. El efluente de aguas aceitosas no sulfurosas, luego de pasar por **Tratamiento Primario** (Sepadores API/CPI) pasa a **Tratamiento Intermedio** (Sistema de Flotación con Aire Disuelto de Presurización del Reciclo). El efluente de aguas aceitosas sulfurosas con un contenido de aceites relativamente bajo pero con un alto contenido de compuestos de naturaleza surfactante (emulsificantes), es dirigido inicialmente a **Pretratamiento para Eliminación de Sulfuros** (Operación de Neutralización y Despojamiento con Vapor / Proceso de Oxidación Húmeda a Alta Presión). La corriente efluente resultante de este tratamiento pasa a la etapa de reducción del contenido de aceites, compartiendo parcialmente con la corriente efluente de aguas aceitosas no sulfurosas el **Sistema de Flotación**. Las corrientes efluentes a la salida de la etapa de flotación se unen, y pasan finalmente a **Tratamiento Secundario para Eliminación de Fenoles** (Proceso de Oxidación Biológica: Pozas de Oxidación / Torres de Enfriamiento).

La corriente efluente de servicios industriales, por no contener ninguno de los contaminantes considerados (aceites, sulfuros y fenoles), es descargada directamente al mar, previo control y regulación del pH por neutralización.

Con respecto al efluente sanitario, la corriente líquida resultante del pozo séptico, debe descargarse directamente al Colector Público.

Por otra parte, de acuerdo al convenio MARPOL 73/78, todas las refinerías de los países suscritos, deben contar con un sistema de recepción de Agua de Lastre, equipado con una estación de tratamiento, de tal forma que el efluente descargado, cumpla con los requerimientos de calidad establecidos. El problema de contaminación, que origina el efluente del Agua de Lastre, se debe a su alto contenido de aceites. Refinería La Pampilla, cuenta con un sistema de tratamiento provisional de Agua de Lastre, ya que el sistema de tratamiento original, está fuera de servicio. Un Sistema de Tratamiento de Agua de Lastre, corresponde al de un Sistema de Tratamiento de Aguas Aceitosas (Tratamiento Primario / Tratamiento Intermedio), por lo que su planteamiento, es similar al de un Sistema de Tratamiento de Aguas Aceitosas producidas durante la operación de la Refinería.

INTRODUCCION

Tomando como punto de partida el derecho a la salud y bienestar del ser humano (actuales y futuras generaciones), en un medio ambiente sano y seguro que incluye la conservación de las especies (el ecosistema) y, considerando los niveles actuales de contaminación de las aguas naturales, debido a los efectos nocivos, resultado de las actividades industriales, el Estado Peruano como ente regulador de las actividades del país, ha reglamentado la actividad petrolera dentro de un amplio marco ambiental a través de leyes, reglamentos y normas, respetando los acuerdos y convenios internacionales.

Por lo tanto, la conservación del medio ambiente es una de las más altas prioridades para la industria petrolera, en todo lugar en que se practique en cada una de las fases que constituye. De lo contrario, corre el riesgo de modificarse de manera adversa los ecosistemas del entorno a las áreas donde se desarrolle la correspondiente actividad petrolera.

El objetivo de la Tesis, es el Desarrollo de un Estudio de Factibilidad, mediante la Selección y Evaluación de Esquemas de Tratamiento de los Efluentes Líquidos de Refinería La Pampilla, con la finalidad de presentar una alternativa, que permita minimizar el daño al medio ambiente.

CAPITULO I

LA REFINACION DEL PETROLEO Y LOS EFLUENTES LIQUIDOS

I.1. GENERALIDADES

Actualmente en el Perú, aproximadamente un 60 % de la energía utilizada proviene del petróleo¹. Su estratégica importancia gravita económica y socialmente en las diversas actividades productivas (Industria, Minería, Pesquería, Agricultura y Transporte, principalmente), en la Tabla I.1 se muestra la distribución porcentual del mercado interno en 1995.

La generación de residuos es un resultado desafortunado y, por lo general, inevitable de la actividad industrial. Básicamente, la Industria Petrolera desarrolla Operaciones de Exploración, Producción, Refinación, Comercialización y Transporte.

En los últimos 20 años, la eliminación de efluentes líquidos, emisiones gaseosas y residuos sólidos, ha surgido como uno de los principales temas relacionados con la protección ambiental. La Industria Petrolera es consciente y está en posición de enfrentar el reto de ser aún mejor frente a las exigencias del medio ambiente. Está en posición de desarrollar las tecnologías que el futuro exige.

I.2. CLASIFICACION DE EFLUENTES LIQUIDOS EN UNA REFINERIA DE PETROLEO

Los efluentes líquidos en una refinería de petróleo pueden ser clasificados o agrupados de diversas formas. La agrupación dependerá principalmente del tipo de tratamiento a aplicar a estos efluentes, que a su vez, dependerá de los tipos y contenidos de contaminantes presentes.

¹

Actualmente, la demanda de petróleo en el Perú está en el orden de los 147 MB/día.

TABLA I.1

**DISTRIBUCION PORCENTUAL
DEL MERCADO INTERNO 1995**

	%
MINERO	10.1
PETROLERO	0.4
AGROPECUARIO	1.4
PESQUERO	6.6
INDUSTRIAL	8.8
CONSTRUCCION	0.8
TRANSPORTE	60.4
ELECTRICIDAD	5.5
OTROS	6.0
TOTAL	100.0

Fuente de Información:
 Reporte Estadístico Ventas 1995
 Dpto. Planeamiento Económico
 Función Comercialización y Transporte - PETROPERU

En una refinería típica de petróleo, las corrientes de efluentes líquidos son agrupadas de la siguiente manera:

Efluentes de Aguas Aceitosas.

Efluentes Químicos.

Efluentes Sanitarios

Efluentes de Aguas Pluviales (en las regiones de lluvias muy intensas)

I.3 CONTAMINANTES PRESENTES Y FACTORES QUE AFECTAN LA CAPACIDAD ASIMILATIVA DE UN MEDIO ACUATICO PARA MANTENERSE SALUDABLE

La capacidad asimilativa de un medio acuático para mantenerse saludable, depende de los siguientes factores:

Oxígeno disuelto

Sólidos suspendidos

Aceites y Grasas

pH

Temperatura

Color y Turbidez

Nutrientes y Materiales Orgánicos e Inorgánicos

Poblaciones Bacterianas

Elementos tóxicos y Biocidas

Oxígeno disuelto

Los niveles de oxígeno disuelto deben ser mantenidos en 5 mg/l o más para proteger la vida acuática, protegerla de la aparición de condiciones sépticas y para permitir que el medio acuático asimile el material orgánico en forma adecuada. Los niveles de oxígeno disuelto son afectados por la temperatura, los niveles de material orgánico disuelto y suspendido y la presencia de sedimentos o lodos en el fondo, organismos naturales y compuestos inorgánicos oxidantes. Si se incrementa la temperatura se reduce la solubilidad del oxígeno en el agua para una presión y una concentración de sólidos disueltos dadas. Las temperaturas más altas, generalmente, incrementan la proporción de utilización del oxígeno por los organismos. La disponibilidad de nutrientes incrementará el grado de desoxigenación producido por las plantas y los organismos. Los depósitos de lodos también ejercen una demanda de oxígeno a medida que el material se estabiliza; esta demanda resulta de una descomposición bacteriana del material del lodo y una reacción química de especies químicas orgánicas e inorgánicas para formar compuestos oxidados estables. La presencia de concentraciones de sólidos en alta suspensión, así como también la presencia de películas aceitosas y color, interfieren con las reacciones de fotosíntesis y la aireación de la superficie, reduciendo de esta manera, la reaireación del medio acuático. Por lo tanto, el mantenimiento del nivel adecuado de oxígeno disuelto en un medio acuático depende de un número de factores complejos interrelacionados. Estos factores pueden ser modificados por efectos naturales o a través de la influencia del hombre.

Sólidos suspendidos

El contenido de sólidos suspendidos, es una medida del material que excede el tamaño coloidal. Estos y la turbidez resultante pueden causar la muerte de los peces (obstruyéndoles las branquias interfieren con su respiración). El rol de los sólidos suspendidos de interferir en la aireación adecuada de la superficie ya se ha tratado. Los sólidos suspendidos naturales son, en su mayor parte, materiales de erosión, limo y arcilla, detritos orgánicos y organismos. Los efluentes industriales pueden afectar los patrones normales del medio acuático.

Aceites y Grasas

El aceite y la grasa son tóxicos para muchas variedades de la vida reduciendo acuática. Los efectos tóxicos incluyen la inmovilización, la esterilización y la interferencia con la respiración y otras funciones normales. El aceite y la grasa se pueden presentar bajo dos formas, la primera está referida al aceite y grasa libres, que por ser menos densos que el agua formarían películas en la superficie; la segunda está referida a la formación de emulsiones de aceite y agua que son, generalmente, estables y requieren métodos de tratamiento especiales para su eliminación. Sobre los límites permisibles en el contenido de aceites y grasas en un medio acuático, se recomienda, de preferencia, la ausencia sustancial de estos contaminantes.

pH

El pH es una medida del equilibrio químico complejo que existe en un medio acuático. La vida acuática sólo puede sobrevivir dentro de una escala de pH muy pequeña. El pH de las aguas naturales varía entre 6.5 hasta 7.5. Los pH fuera de esta escala conducen a la mortandad de los peces, aunque se informa que hay especies de peces que sobreviven en pH del rango de 5 a 8.5. Se recomienda no alterar el valor natural del pH en más de 0.5 unidades.

Temperatura

La mayoría de los organismos, incluyendo los humanos, pueden sobrevivir sólo dentro de una escala de temperatura relativamente pequeña. Las reacciones biológicas, físicas y químicas son, frecuentemente, sensibles a la temperatura. Las temperaturas extremadamente bajas o altas pueden causar mortalidad a través de la inhibición o deterioro de las funciones celulares. Una temperatura alta de un medio acuático reducirá los niveles de oxígeno disuelto, necesario para la procreación y propagación de las especies, también acelerará las reacciones químicas del agua. Se recomienda que no se incremente en más de 3°C por encima de la temperatura ambiente del agua para la temporada respectiva.

Color y Turbidez

El color en el medio acuático surge naturalmente a través de la degradación de materiales orgánicos e inorgánicos. Tales materiales incluyen compuestos de hierro y manganeso, humus, turba, tanino, algas, malezas y organismos. Estos materiales, como también los sólidos suspendidos, no sólo dan color sino también turbidez, evitando la penetración de luz. Se recomienda que no se incremente en más de 30 unidades por encima del valor natural.

Nutrientes y Materiales Orgánicos e Inorgánicos

Cualquier ecosistema viable debe contener ciertos niveles mínimos de nutrientes y materiales orgánicos e inorgánicos, así como también, las cantidades en exceso de las requeridas, pueden causar efectos secundarios no deseados. Excesivos nutrientes y material orgánico, estimulan tanto el crecimiento de organismos benéficos como de organismos perjudiciales y una vida vegetal acuática por encima del equilibrio normal. Estos, a su vez, pueden interferir con los niveles apropiados de: oxígeno disuelto, sólidos suspendidos, color y turbidez.

Todas las aguas naturales pasan por un proceso de eutrofización; o sea, un proceso de enriquecimiento gradual que lleva, eventualmente, al fallecimiento o extinción del medio acuático. Excesivos niveles de nutrientes tales como el fósforo, el nitrógeno y los materiales orgánicos e inorgánicos aceleran los procesos de envejecimiento natural.

Poblaciones bacterianas

Las bacterias y otros organismos son una parte esencial de un ecosistema. Promueven la decadencia y destrucción de material para permitir un reciclaje de la cadena alimenticia del medio ambiente. Las bacterias y otros organismos son también el alimento de organismos superiores. No todos los organismos, sin embargo, son beneficiosos ya sea para el hombre u otros organismos. Muchos organismos creados en el agua que se originan de desechos intestinales pueden causar enfermedades o toxicidad. Por lo tanto, el tipo y las cantidades de poblaciones bacterianas constituyen una preocupación principal de la salud pública. Las preocupaciones secundarias se relacionan con los niveles de oxígeno disuelto y la eutroficación.

Elementos tóxicos y biocidas

Muchos químicos, por ejemplo el mercurio, el cobre, el arsénico, el zinc, etc., por encima de ciertas concentraciones, son tóxicos para la vida acuática y humana. Otros químicos, en general, compuestos orgánicos complejos, han sido desarrollados y se agrupan como biocidas (se incluyen herbicidas, algicidas y fungicidas). Ellos han sido desarrollados para matar selectivamente los crecimientos no deseados. Como el caso de los elementos tóxicos, los niveles excesivos de biocidas pueden producir toxicidad en otros organismos. Los biocidas tienden a persistir en el medio ambiente ya sea como el compuesto original o como un producto de degradación. Tanto los elementos tóxicos como los biocidas, pueden causar problemas directos e indirectos sobre los humanos y la vida acuática, debido a la concentración biológica en la cadena alimenticia. Además, los niveles de toxicidad de elementos y biocidas, pueden cambiar drásticamente debido los efectos sinérgicos de los materiales como grupo.

Químicos Tóxicos más importantes

Orgánicos

Aceites y grasas

Fenoles

Fósforo como PO_4 Orgánico

Mercaptanos

Nitrógeno Orgánico

Inorgánicos

Arsénico

Bario

Cadmio

Cianuros

Cobre

Cromo

Fósforo como PO_4 Inorgánico

Mercurio

Níquel

Nitrógeno Inorgánico

Litio

Selenio

Sulfuros

Plomo

Vanadio

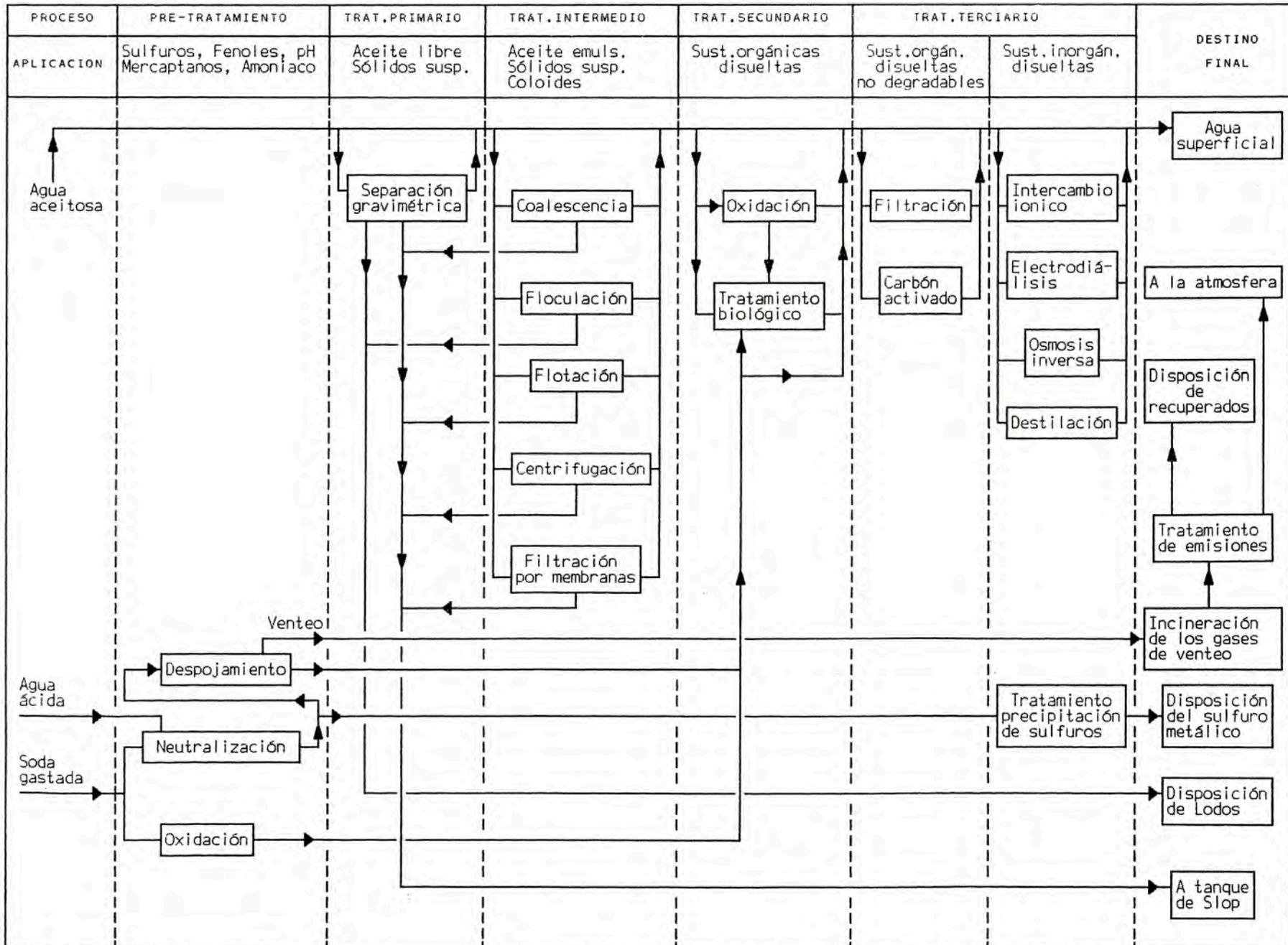
Zinc

I.4. TIPOS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES LIQUIDOS EN REFINERIAS DE PETROLEO

En los Cuadros I.1 y I.2 se muestran los contaminantes típicos del agua efluente de refinería, las fuentes que los originan, y los métodos de control y/o tratamientos.

CUADRO - I.1

TIPOS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES LIQUIDOS EN REFINERIAS DE PETROLEO



Cuadro 1.2. Contaminantes, fuentes y métodos de control de contaminación típicos del agua de refinería

Contaminante	Fuentes Primarias	Métodos de Control [†]
Aceites y grasas	Todas las operaciones de la refinería, escorrentías pluviales	Separación por gravedad, flotación por aire disuelto
Sulfuros	Desalinización, destilación, desintegración, desulfuración, drenaje de tanques de almacenamiento	Tratamiento químico
Compuestos orgánicos (principalmente fenoles)	Todas las operaciones de la refinería	Clarificación, tratamiento biológico, adsorción en carbón
Ácidos cáusticos	Alcalinización, tratamiento del agua de alimentación, lavado con soda	Neutralización
Sólidos	Drenaje de tanques de almacenamiento, escorrentías pluviales	Separación por gravedad, flotación por aire disuelto, filtración
Metales	Residuos de catalizadores, desalinización, drenaje de tanques de almacenamiento, escorrentías pluviales	Separación por gravedad, flotación por aire disuelto, filtración

[†] También son aplicables en la mayoría de los casos medidas de prevención y de reducción en la fuente.

CAPITULO II

SISTEMA ACTUAL DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES LIQUIDOS DE REFINERIA LA PAMPILLA

II.1. DESCRIPCION DE LA REFINERIA

La Refinería La Pampilla fue inaugurada en 1967 y a 1996, tiene una capacidad de procesamiento de crudo de 102 MB/DO. Actualmente, se encuentra operando con 85.13 MB/DO, es decir al 83.5% de su capacidad. (MB/DO : Miles de barriles por día operativo)

La refinería tiene dos áreas de procesos

La primera, puesta en servicio en 1967, tuvo como base una Unidad de Destilación Primaria de 20 MB/DO, fue ampliada en 1971 y en 1974, hasta el nivel actual de 37 MB/DO.

La segunda, puesta en servicio en 1977, tuvo como base una Unidad de Destilación Primaria de 65 MB/DO.

La refinería en conjunto cuenta con las siguientes Unidades de Proceso

UNIDAD	CAPACIDAD (MB/DO)	AÑO PUESTA EN SERVICIO
Destilación Primaria I (UDP-I)	37.0	1967
Destilación Primaria II (UDP-II)	65.0	1977
Destilación al Vacío (UDV)	18.0	1967

Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)		
y Recuperación de Gases	7.5	1967
Desulfurización (Unifining)	2.7	1967
Reformación Catalítica (Platforming)	1.7	1967
Merox de Kerosene I	3.5	1967
Merox de Kerosene II	8.0	1977

En el Diagrama II.1 se muestra el Diagrama de Flujo de Refinería La Pampilla.

En el Diagrama II.2 se muestra la Distribución General de Planta. Las unidades de proceso y de servicios industriales están ubicadas en la parte central de la Refinería. Los tanques de almacenamiento se ubican en las áreas norte y sur. Los tanques de la Planta de Ventas están en la parte sur.

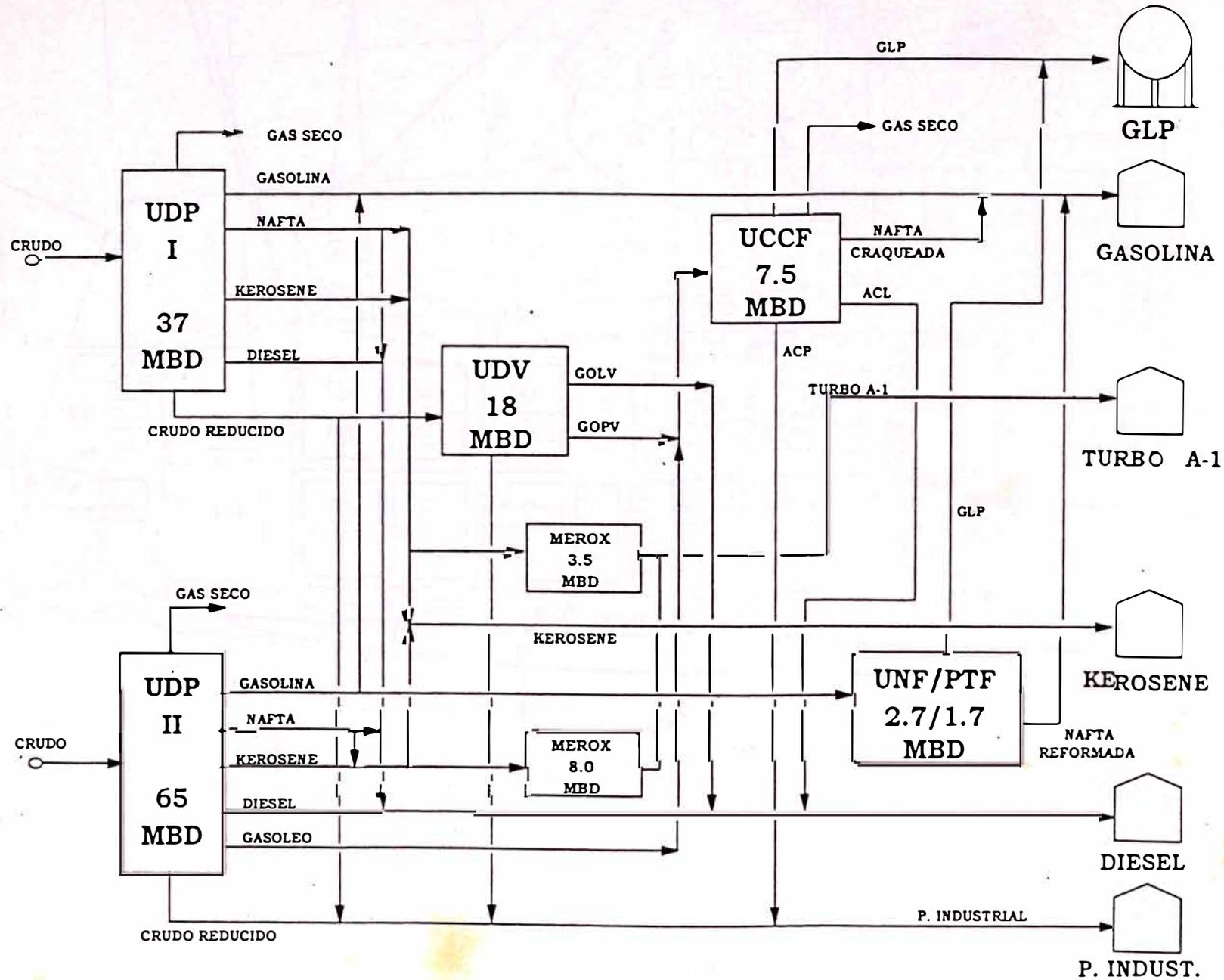
Servicios industriales está localizado al sur del área de la UDP-I y comprende las siguientes unidades:

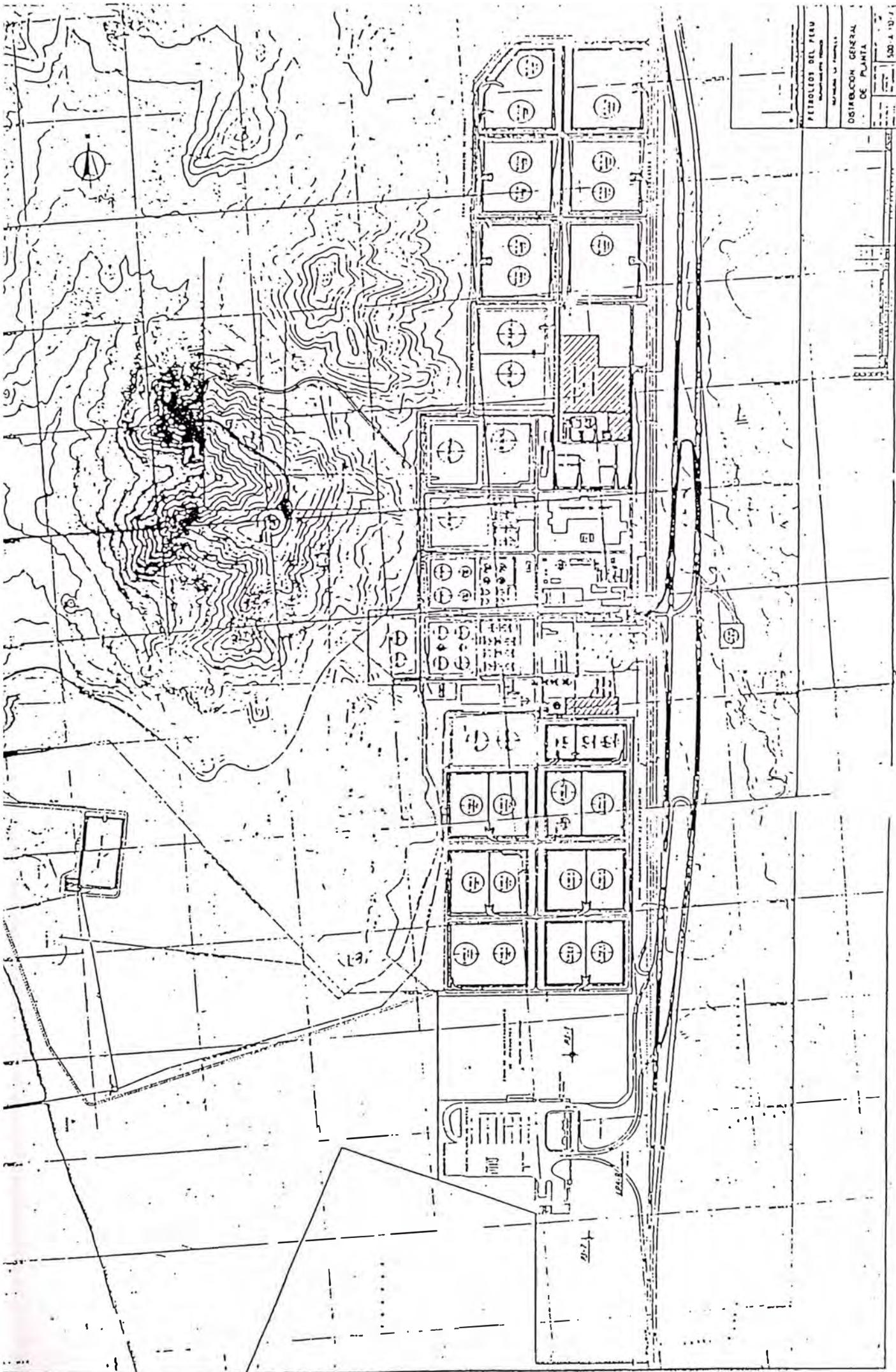
(El Cuadro-II.1 muestra un esquema básico de interconexión de las Unidades de Servicios Industriales)

- Una subestación de recepción, transformación y distribución general de la electricidad.
- Tres calderos que generan vapor sobrecalentado y a una presión de 250 psig. La demanda total de vapor es de 100 Klb/hr. La capacidad total de generación de vapor es de 200 Klb/hr.
- Una Planta de Tratamiento de Agua constituida por un filtro de arena, un intercambiador catiónico, un decarbonatador, un intercambiador aniónico, y un deaerador. La finalidad es producir agua desmineralizada para los calderos.
- Sistemas de compresión de aire de instrumentos y planta.
- Sistema de aceite combustible.
- Recepción y almacenamiento de ácido clorhídrico y soda cáustica.

DIAGRAMA II.1

DIAGRAMA DE BLOQUES DE REFINERIA LA PAMPILLA



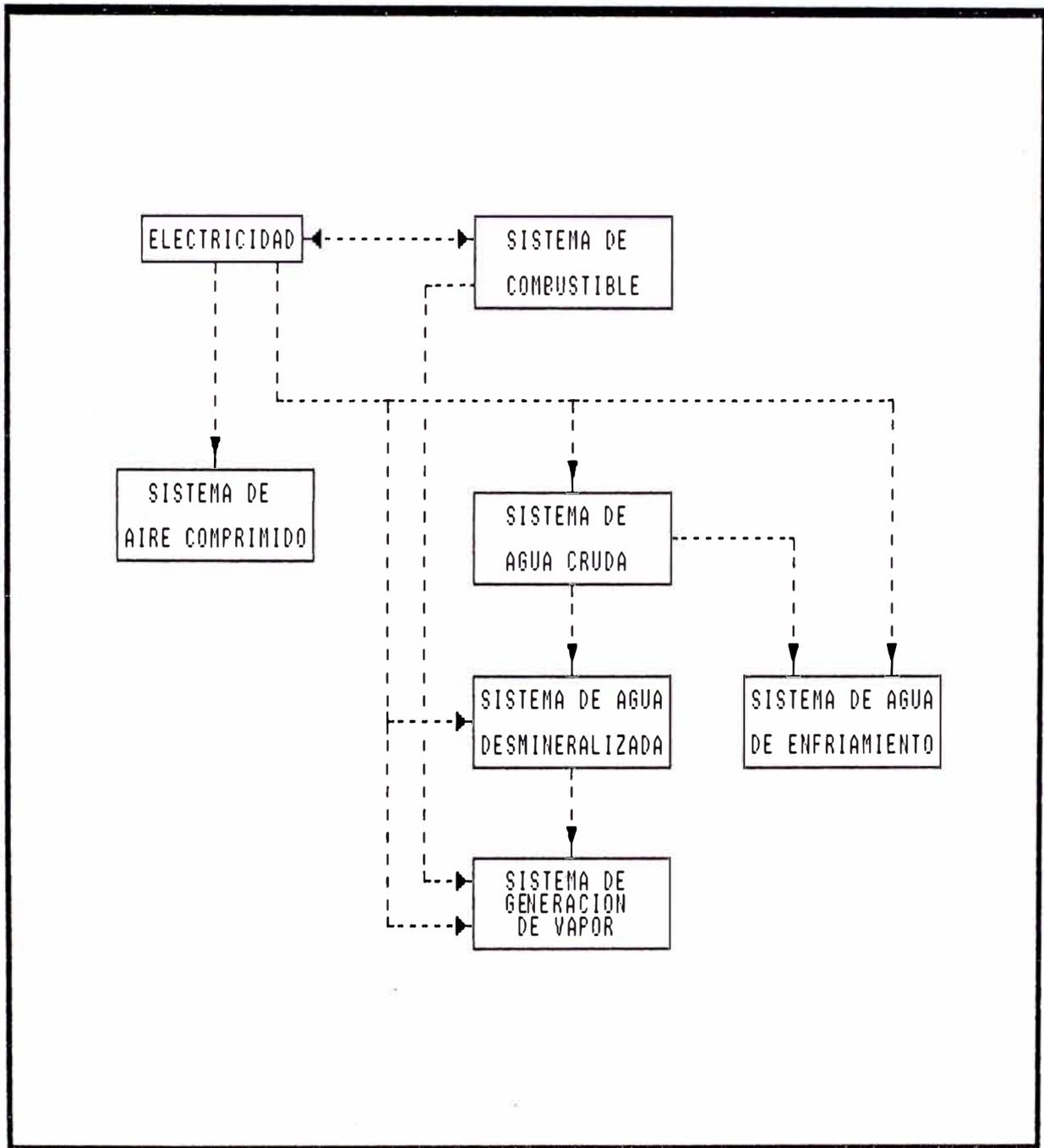


PETROLIO DEL PERU
 DISTRIBUCION GENERAL
 DE PLANTA
 1:500 - 1:100

DIAGRAMA II. 2

CUADRO II.1

SERVICIOS INDUSTRIALES



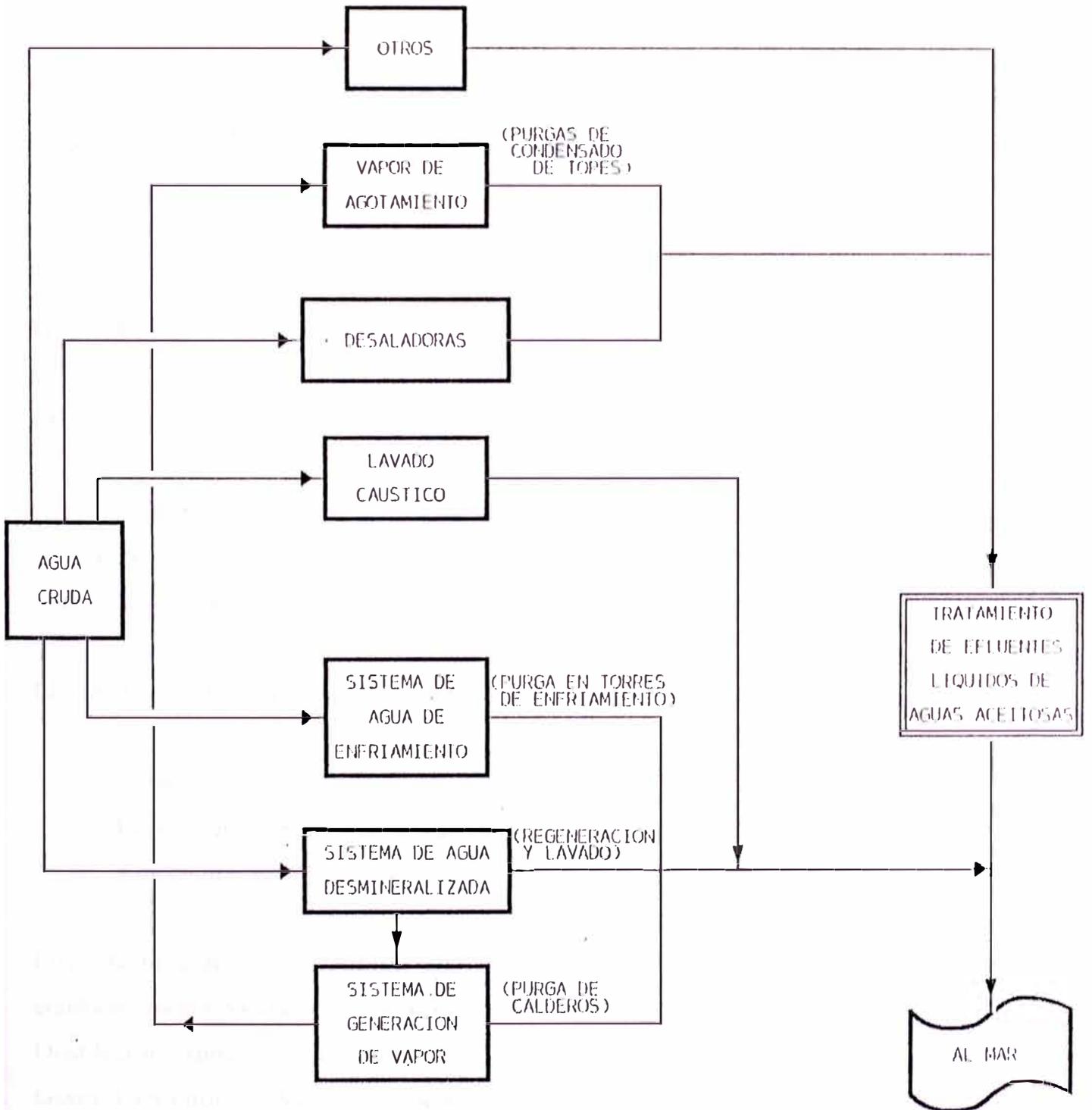
- Dos sistemas de enfriamiento de agua. El primer sistema opera con una torre Marley, que abastece las necesidades de enfriamiento de la Unidad de Procesos I, con una capacidad de circulación de 1800 Galones/minuto (GPM). El segundo sistema tiene una torre Hammon, que opera para la Unidad de Procesos II, con una capacidad de circulación de 800 GPM.
- El abastecimiento de agua fresca se obtiene de 3 pozos. El pozo 3 está situado dentro de los linderos de la Refinería y los pozos 1 y 2 están localizados aproximadamente a 5 Km. de distancia. Normalmente, el agua de los pozos 1 y 2 es empleada directamente para uso industrial y el agua del pozo 3 para completar los requerimientos de procesos y sistema contraincendio. La capacidad total aforada de agua dulce es de 116 lt/seg. La capacidad de almacenaje de agua es 115000 Bls, contenida en tres tanques.

Para tratamiento de efluentes líquidos, la Refinería dispone de una red de recolección de efluentes, instalaciones y equipos de tratamiento primario. La descripción del proceso de tratamiento, así como las características principales de equipos e instalaciones, y condiciones operativas, se indican en las siguientes secciones (II.2 y II.3). En el Cuadro-II.2 se muestra un esquema básico de la distribución de aguas en Refinería La Pampilla y los efluentes líquidos.

Para tratamiento de Agua de Lastre de buques-tanque que acoderan en Refinería La Pampilla para embarcar productos, se dispone de un Sistema de Tratamiento provisional (ver sección II.2.4).

CUADRO-11.2

DISTRIBUCION DE AGUAS EN REFINERIA LA PAMPILLA Y LOS EFLUENTES LIQUIDOS



II.2. DESCRIPCION DEL SISTEMA ACTUAL DE TRATAMIENTO

Actualmente, en Refinería La Pampilla, los efluentes líquidos son agrupados en 3 clases:

Efluentes de Aguas Aceitosas.

Efluentes Químicos.

Efluentes Sanitarios.

El sistema actual de tratamiento de efluentes líquidos, básicamente, está constituido por un Sistema de Tratamiento Primario (En el Diagrama-II.3 se muestra el actual esquema de tratamiento de efluentes líquidos).

II.2.1. EFLUENTES DE AGUAS ACEITOSAS / SISTEMA DE TRATAMIENTO

El sistema de tratamiento de efluentes de aguas aceitosas es del tipo primario, cuyo objetivo es reducir el contenido de aceites del efluente líquido hasta los niveles permisibles. Está representado, en primer lugar, por 3 separadores gravimétricos (2 API² y 1 CPI³) diseñados para recuperar y reducir el contenido de aceites mediante separación física, cuyos principios de operación se fundamentan en la diferencia de densidades del aceite y agua.

El Tratamiento Primario tiene por objeto:

Eliminar el aceite libre (no emulsionado).

Eliminar los sólidos sedimentables.

Amortiguar variaciones del drenaje en flujo y en concentración de aceites.

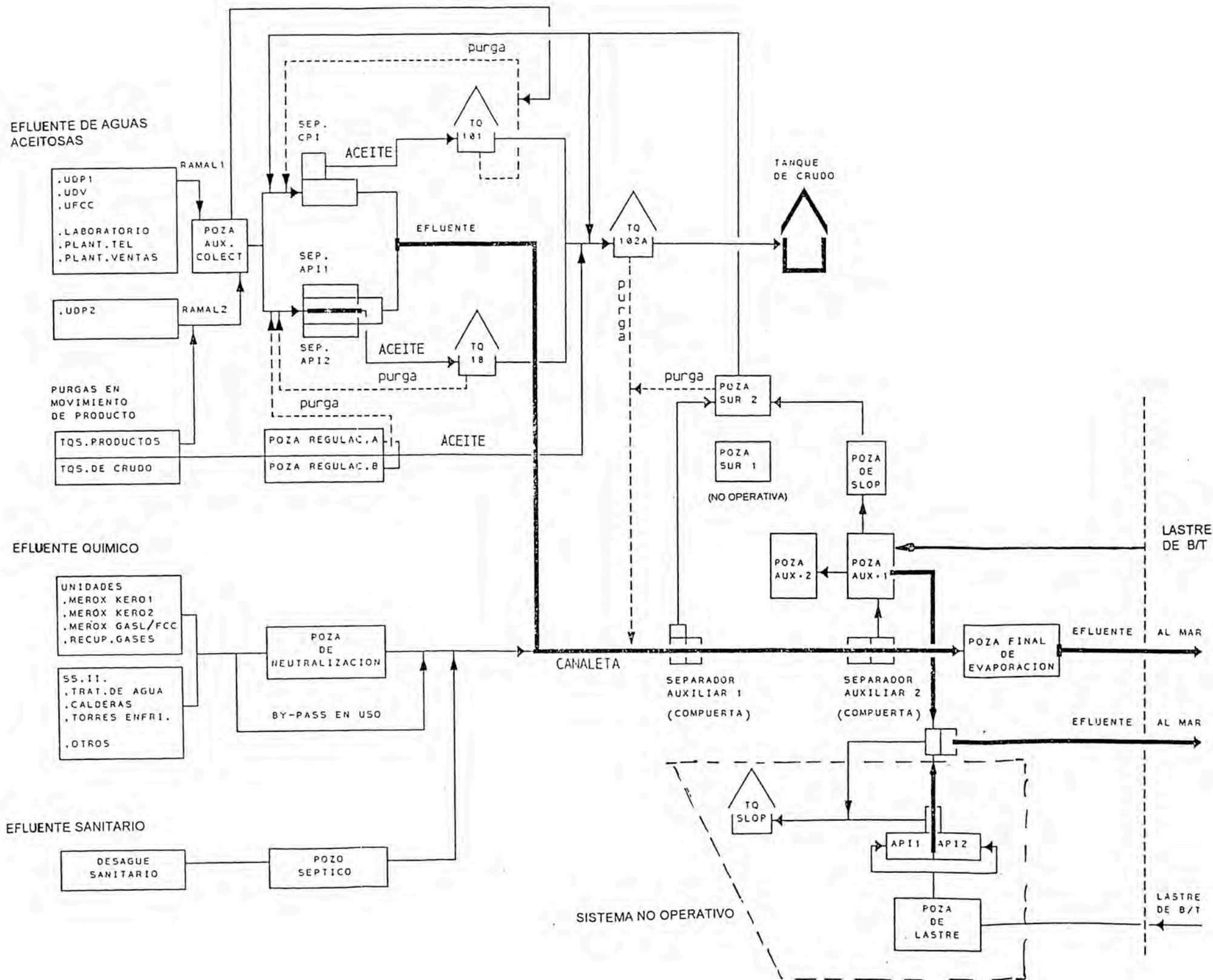
Los efluentes de aguas aceitosas son recolectados mediante dos ramales, enterrados, que conducen los drenajes de la Refinería que proceden de las siguientes unidades y/o dependencias: Destilación Primaria I, Destilación Primaria II, Destilación al Vacío, FCC y Recuperación de Gases, Laboratorios, Planta de Ventas, y otras dependencias más. Estas dos líneas confluyen a

² Separador gravimétrico patentado por el American Petroleum Institute (API)

³ Separador gravimétrico de placas acanaladas (Corrugated Plaques Interceptor)

DIAGRAMA - II.3

ESQUEMA ACTUAL DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES LIQUIDOS DE REFINERIA LA PAMPILLA



una poza colectora auxiliar cuya finalidad es manipular y regular el caudal del fluido a los separadores de gravedad, de tal forma que se mantengan flujos uniformes y adecuados a la capacidad de tratamiento de los separadores API y CPI, y asegurar, de esta manera, la eficiencia de separación.

La parte del efluente proveniente del área de procesos que va hacia los separadores de gravedad representa al 91% de la carga (Tratamiento Primario). En la Tabla-II.1a se muestra detalladamente la distribución de flujos de las diferentes corrientes de efluentes líquidos, y en la Tabla-II.1b los contenidos de contaminantes (aceites, sulfuros y fenoles) en las principales fuentes.

Los tanques de crudo son drenados hacia las pozas de recuperación, estas pozas han sido construidas con la finalidad de aliviar el alto régimen de drenaje de estos tanques. El aceite recuperado de estas pozas es enviado directamente al tanque 102A, la purga de fondos (agua/aceite) pasa a los separadores API.

El efluente de los separadores de gravedad (API y CPI), es conducido mediante una canaleta hasta una poza cercana al mar (100 mts. de la playa) denominada Poza Final de Evaporación; en su recorrido hacia esta poza final, el efluente de los separadores se junta con los efluentes químicos y sanitarios. El efluente líquido total, antes de llegar a la Poza Final de Evaporación, atraviesa dos separadores auxiliares tipo compuerta, que logran una reducción adicional del contenido de aceites. El aceite que es recuperado en los separadores auxiliares es enviado hacia una poza denominada Poza Sur 2, el efluente total sigue su recorrido hacia la Poza Final de Evaporación. Parte del agua acumulada en la poza final pasa al mar por filtración y el resto, a través de un corredor con vertedero.

II.2.2. EFLUENTES QUIMICOS

Los efluentes químicos se colectan mediante una red que llega a las siguientes áreas y/o unidades: Area de SS.II. (Calderos, Planta de Tratamiento de Agua, Torres de Enfriamiento, y otras) y Unidades Merox / Lavado Cáustico (GLP, Kerosene I, Kerosene II, Gasolina Primaria I y Gasolina FCC), los efluentes de estas últimas tienen un contenido relativamente menor de hidrocarburos. Este desagüe químico, inicialmente, recibía un pre-tratamiento en una poza de neutralización, pero actualmente por medidas de seguridad es “bypassado” para unirse con los

TABLA II.1a

BALANCE EFLUENTES LIQUIDOS - RFLP (1)

FUENTE DE ORIGEN	ACTIVIDAD	FLUJO EFLUENTE PROMEDIO (m3/hr)	TIPO DE FLUJO (2)	QUIMICOS	
				NaOH kg/día	HCl kg/día
TANQUES DE CRUDO Y PRODUCTOS	DRENAJE FONDOS	1.40	D		
OPERACIONES DE BUQUES	DESPLAZAMIENTO DE TUBERIAS	1.60	D		
SERVICIOS INDUSTRIALES	REGENERACION PLANTA TRAT. AGUA	8.90	D	2250	1205
	HCl PTA. TRAT. DE AGUA	2.50	D		
	NaOH PTA. TRAT. DE AGUA	2.10	D		
	PURGAS EN TORRES DE ENFRIAMIENTO	64.64	D		
	PURGAS DE CALDEROS, OTROS	1.16	D		
UDP I Y UDV	DESALADORA	6.00	C	33	
	CONDENSADOS DE TOPES	3.80	C		
	MEROX GASOLINA	0.04	D		
	MEROX KEROSENE	0.06	D		
	FILTROS DESHIDRATADORES, OTROS	1.00	D		
UDP II	DESALADORA	12.00	C	58	
	CONDENSADO DE TOPE	5.80	C		
	MEROX KEROSENE	0.20	D		
	FILTROS DESHIDRATADORES, OTROS	1.00	D		
UFCC Y RECUPERACION DE GASES	AGUA LAVADO GASES	6.98	D	53	
	MEROX GASOLINA	0.07	D		
	LAVADO DE GLP	0.05	D		
TOTAL	CONTINUO	27.60		2484	1205
	DISCONTINUO	91.70			

(1) CARGA REFINERIA: 100 MBDO

(2) D = Discontinuo, C = Continuo

TABLA II.1b

CONTENIDO DE CONTAMINANTES EN LAS PRINCIPALES FUENTES DE EFLUENTES LIQUIDOS EN REFINERIA LA PAMPILLA (ppm)

	DRENAJE DE TANQUES CRUDO Y PRODUCTOS	DESPLAZAMIENTO DE TUBERIAS / OPER. DE BUQUES	DESALADORAS	LAVADO DE GASES / GLP MEROX GASOLINA (UDP I, UFCC) MEROX KEROSENE (UDP I, UDP II)	CONDENSADOS DE TOPES (UDPI, UDP II, UDV, UFCC)	FILTROS DESHIDRATADORES
ACEITES	> 1000	> 1000	> 1000	15 a 50	15 a 50	< 50
SULFUROS	-	-	Trazas	> 400	> 240	-
FENOLES	< 0.17	< 0.17	<= 0.17	<= 0.88	<= 0.88	-

ppm : Parte por millón.

Fuente de Información: División Técnica RELAPA / Dpto. Técnico
Función Refinación - PETROPERU S.A.

efluentes de los separadores gravimétricos (API / CPI).

Los efluentes químicos son los principales aportadores del contenido de sulfuros y fenoles en el efluente líquido total de la Refinería. Refinería La Pampilla no dispone de un sistema de tratamiento para la reducción del contenido de sulfuros y fenoles a los niveles permisibles recomendados, siendo uno de los objetivos del presente trabajo, el desarrollo y selección de alternativas, para el tratamiento de estos contaminantes.

II.2.3. EFLUENTES SANITARIOS

El efluente líquido proveniente de las instalaciones de los servicios higiénicos es pre-tratado en un pozo séptico, en el cual sedimentan los sólidos y el líquido pasa por rebose a una tubería que está conectada al colector público.

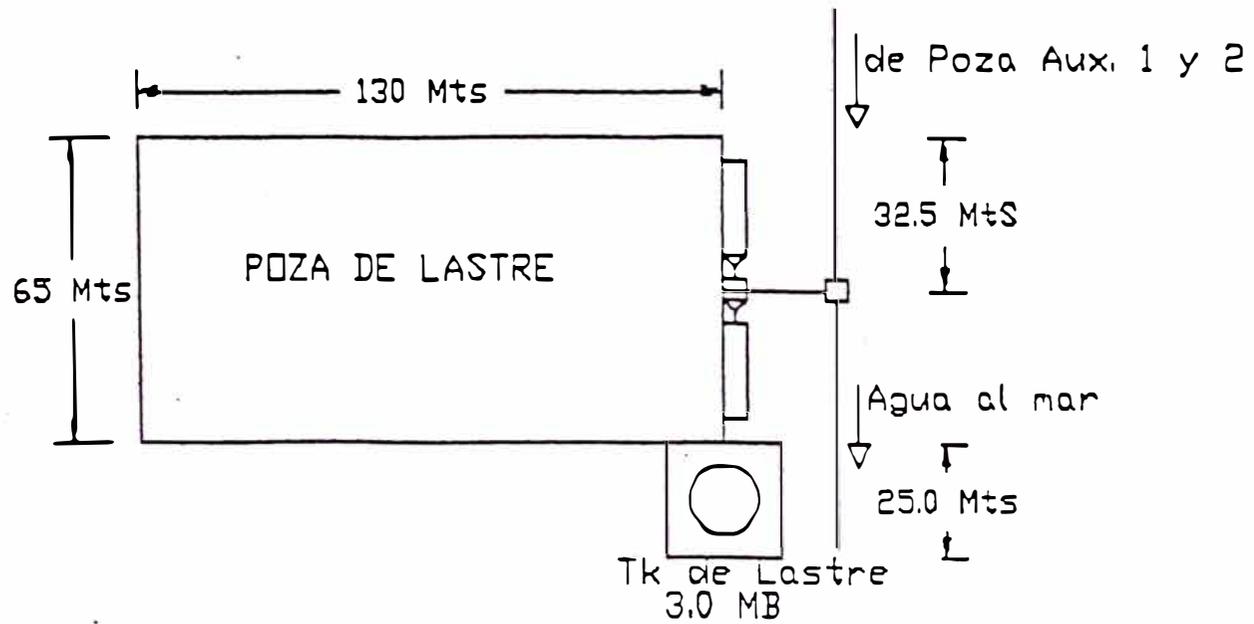
II.2.4. AGUA DE LASTRE DE BUQUES-TANQUE / SISTEMA DE TRATAMIENTO

El sistema de tratamiento de agua de lastre original, que actualmente se encuentra inoperativo, está constituido por una poza de recepción de agua de lastre, dos separadores API y un tanque de Slop. El tratamiento consistía en el reposo del líquido recibido, y el drene posterior de los fondos (a través de un sistema de sumideros) a los separadores API ubicados en el lado sur de la poza, el aceite se recuperaba en el tanque de slop (ver Diagrama II.4). En la actualidad, el agua de lastre es recepcionada directamente en unas pozas auxiliares (pozas de reposo), ubicadas en la misma zona de playa. El aceite superficial es recuperado para su posterior reprocesamiento, y el agua efluente es descargada al mar.

La poza original de recepción de agua de lastre, quedó fuera de servicio debido a la excesiva acumulación de borras, y por no cumplir con los requerimientos de protección ambiental. Respecto a los separadores API, los vientos de la zona donde están ubicados no facilitan la operación (además, transportan partículas de polvo), por lo que la eficiencia de estos separadores es notablemente reducida.

DIAGRAMA - II. 4

SISTEMA DE TRATAMIENTO DE AGUA DE LASTRE



II.3. DESCRIPCION DE EQUIPOS, INSTALACIONES Y CONDICIONES OPERATIVAS DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES LIQUIDOS DE AGUAS ACEITOSAS

SEPARADORES GRAVIMETRICOS

La Refinería La Pampilla, para el tratamiento de efluentes de aguas aceitosas, dispone de 3 separadores gravimétricos (2 API y 1 CPI) los cuales operan en paralelo. Sus dimensiones y características operativas son :

SEPARADOR	FLUJO MAXIMO DE DISEÑO (m ³ /hr)	CAPACIDAD (m ³)	TIEMPO DE RESIDENCIA (hr)	EFICIENCIA (%)
API (2)	34.1 * 2	42.12 * 2	1.24	90
CPI (1)	60.0	37.54	0.63	90
TOTAL	128.2	121.78		

Otras características operativas:

Temperatura del efluente: 25 - 30 °C

pH del efluente: 7.5 - 8.5

La recolección del aceite de los separadores API/CPI, se realiza mediante desnatadores dispuestos en cada separador; una vez recolectado, es bombeado hacia tanques de almacenamiento en la forma siguiente: el Tanque 18A recibe el aceite de la pozas API y el Tanque 101 recibe el aceite de la poza CPI. Posteriormente, son bombeados al tanque 102A, donde es almacenado y acondicionado para ser bombeado a los tanques de crudo.

Los separadores API y CPI no pueden trabajar correctamente en situaciones de flujo de efluente mayor a 128.20 M³/Hr. Esta situación es ocasionada por el alto volumen de agua/aceite que se drenaría de los tanques de crudo. Bajo tales condiciones, los efluentes de los separadores contienen elevadas concentraciones de aceite. Para aliviar este problema, la Refinería cuenta con dos pozas de recuperación de aceites de drenajes de tanques de crudo.

CANALETA DE EFLUENTES

Es la que se encarga de conducir el efluente de los separadores API y CPI, hacia la Poza Final de Evaporación en la zona de la playa. Está construida de material noble y tiene una longitud aproximada de 600 mts.

POZAS DE RECUPERACION DE DRENAJES DE TANQUES DE CRUDO

Como se mencionó antes, estas pozas tiene la función principal de aliviar el alto régimen de drenaje de los tanques de crudo. Tienen una capacidad de aproximada de 75 m³ cada una.

POZA SUR 1 / POZA SUR 2

La función de estas pozas, es coleccionar los drenajes de los tanques de la zona sur. La Poza Sur 1 actualmente está inoperativa, quedando sólo la Poza Sur 2, que recibe además, el aceite recuperado en el primer separador auxiliar de la canaleta de efluentes, y el aceite recuperado en la Poza Auxiliar 1 cerca a la playa. El contenido de la Poza Sur 2 se bombea hacia la línea del separador CPI, pudiendo derivarse directamente hacia los tanques 101 ó 102A. Las capacidades de las pozas sur son de aproximadamente 50 m³ cada una.

POZAS AUXILIARES

Se dispone de dos pozas auxiliares. En la Poza Auxiliar 1 se realiza la última recuperación del aceite, para ser bombeado directamente hacia la Poza Sur 2. La Poza Auxiliar 2 recepciona parte del agua purgada en la Poza Auxiliar 1, y sirve también como poza de seguridad para alguna posible sobrecarga de flujo del efluente total. La extensión y capacidad de cada poza es de aproximadamente 3000 m² y 4500 m³, respectivamente. Actualmente, en la Poza Auxiliar 1 se está recepcionando el agua de lastre de los buques-tanque.

POZA FINAL DE EVAPORACION

Esta poza, normalmente, debería cumplir un papel de tratamiento del tipo biológico, donde se realizaría la oxidación de la materia orgánica biodegradable del efluente líquido, con un prologando tiempo de residencia para la oxigenación y exposición a la luz solar, en presencia de microorganismos aeróbicos capaces de oxidar la materia orgánica (a dióxido de carbono y agua).

El oxígeno necesario sería suministrado por el proceso de fotosíntesis, realizado por ciertas algas contenidas en el medio acuoso. Actualmente, esta poza final sólo permite homogenizar el pH y la temperatura, y la atenuación de las variaciones bruscas en el flujo. La reducción adicional del contenido de aceites está sujeta a la separación gravimétrica, que se obtiene por el tiempo de reposo suficiente, más la adición de agentes floculantes. La extensión y capacidad de esta poza es de aproximadamente 4000 m² y 5000 m³, respectivamente.

SISTEMA DE TRATAMIENTO ORIGINAL DE AGUA DE LASTRE

Constituido por una poza de recepción de agua de lastre con una capacidad útil de 6337.5 m³ (aprox. 40 MB), y dos separadores API con las siguientes características:

	Capacidad (m ³)	Flujo máximo de diseño (m ³ /Hr)
Sepadores API	79.2 * 2	112.5 * 2
Total	158.4	225

II.4. CALIDAD DEL EFLUENTE LIQUIDO DE REFINERIA LA PAMPILLA

En la Tabla II.2, se muestran las concentraciones límites permisibles de contaminantes, recomendados en la publicación de ARPEL-1993, para efluentes líquidos de refinerías de petróleo.

En la Tabla II.3, se muestra el orden de los niveles máximos permisibles aplicados en algunos lugares del mundo.

En la Tabla II.4, se muestran valores de monitoreo (Temperatura, pH, Aceites y Grasas, Sulfuros y Fenoles) de los cuatro últimos años (1992-1995) del efluente líquido de Refinería La Pampilla, con muestreos en la salida al mar, ver gráficos II.1, II.2, II.3, II.4 y II.5.

En la Tabla II.5, se muestran valores promedios de concentraciones de contaminantes, en el período Julio/Diciembre 1995, también se muestran los límites reglamentarios, establecidos tanto para el efluente líquido (R.D. N° 030-96-EM/DGAA) como para el cuerpo receptor (Ley General de Aguas).

De acuerdo con la Tabla II.5, Refinería La Pampilla se encuentra cumpliendo con los límites establecidos. Para la reducción del contenido de aceites hasta los niveles permisibles, Refinería La Pampilla, sólo dispone de un sistema de tratamiento primario (separación gravimétrica), constituido por separadores gravimétricos y pozas de reposo/sedimentación. De acuerdo con la actual legislación ambiental, las pozas de reposo/sedimentación no están permitidas. Por lo tanto, se requiere de un sistema, ambientalmente aceptable, que reemplaze a las mencionadas pozas. Con respecto de los contenidos de sulfuros y fenoles, se está cumpliendo con los niveles establecidos para el cuerpo receptor (según Ley General de Aguas), pero se está sobrepasando los límites recomendados para el efluente (según publicaciones de ARPEL). Para el desarrollo de la Tesis, se enfocará el problema de contaminación por el efluente líquido, considerando como parámetros contaminantes a los contenidos de aceites, sulfuros y fenoles.

En el Anexo I, se muestran los límites vigentes para los residuos industriales (líquidos, sólidos y gaseosos); en el Anexo II, se muestran los cuadros que definen el programa de monitoreo, para determinar la calidad de los efluentes líquidos, según el Protocolo de Monitoreo de Calidad de Agua, preparado, por la Dirección General de Asuntos Ambientales (D.G.A.A.) del Ministerio de Energía y Minas, en Setiembre 1994; y en el Anexo III, se muestra una relación de leyes y reglamentos para actividades petroleras en el Perú.

TABLA - II.2**CONCENTRACIONES LIMITES PERMISIBLE DE CONTAMINANTES RECOMENDADOS
PARA LOS EFLUENTES LIQUIDOS DE REFINERIAS DE PETROLEO****(PUBLICACION DE ARPEL - 1993 : GUIA PARA EL MANEJO DE RESIDUOS LIQUIDOS DE REFINERIAS DE PETROLEO)**

	Cantidad Máxima Diaria (Kg)	Promedio 1-DIA (mg/L) *	Promedio 1-DIA Kg/1000 m3 Carga Refinería	Promedio 30-DIAS Kg/1000 m3 Carga Refinería
pH		6 - 9.5		
Nitrógeno Amoniacal (NH ₃ -N)		10	4.69	3.35
Carbón Orgánico Total (COT)		120	56.2	40.1
Compuestos Fenólicos		0.04	0.019	0.013
Demanda Química de Oxígeno (DQO)		300	140	101
Aceites y Grasas (Total)		15	9.37	6.67
Materia en Suspensión (Total)		30	14	10.1
Fósforo Total		2	0.937	0.667
Sulfuro Total		0.4	0.189	0.132
Arsénico Total		2	0.937	0.667
Cadmio Total		0.2	0.0937	0.0667
Cromo Total		2	0.937	0.667
Cromo Hexavalente		0.2	0.0937	0.0667
Cobre Total		2	0.937	0.667
Niquel Total		2	0.937	0.667
Mercurio Total		0.002	0.000937	0.000667
Plomo Total		0.02	0.0937	0.0667
Selenio Total		1	0.469	0.335
Vanadio Total		1	0.469	0.335
Zinc Total		2	0.937	0.667
Metales Totales	2			

* Excepto para el pH.

NOTA : Todas las concentraciones límites especificadas, así como el caudal están condicionados a la capacidad asimilativa del cuerpo receptor.

TABLA - II.3**LIMITES PERMISIBLES PARA EFLUENTES LIQUIDOS
EN ALGUNOS LUGARES DEL MUNDO**

	ACEITES Y GRASAS (ppm)	FENOLES (ppm)	SULFUROS (ppm)	NH₃ (ppm)	DQO (ppm)	DBO₅ (ppm)	pH
USA	12	0.05	0.2	3	45	10	6 - 9
INGLATERRA	10	0.05	0.2	3	45	10	6 - 9
FRANCIA	20	0.05	0.2	3	45	10	6 - 9
ALEMANIA	2	0.05	0.2	3	45	10	6 - 9
SUIZA	10	0.05	0.2	3	45	10	6 - 9
AUSTRALIA	20	0.05	0.2	3	45	10	6 - 9
JAPON	5	0.05	0.2	3	45	10	6 - 9

ppm : partes por millón.

Fuente de Información : Guías sobre Instalaciones de Recepción en Puertos de América Latina,
1992; pg. 45.

Red Operativa de Cooperación Regional entre Autoridades Marítimas
ROCRAM

TABLA - II.4

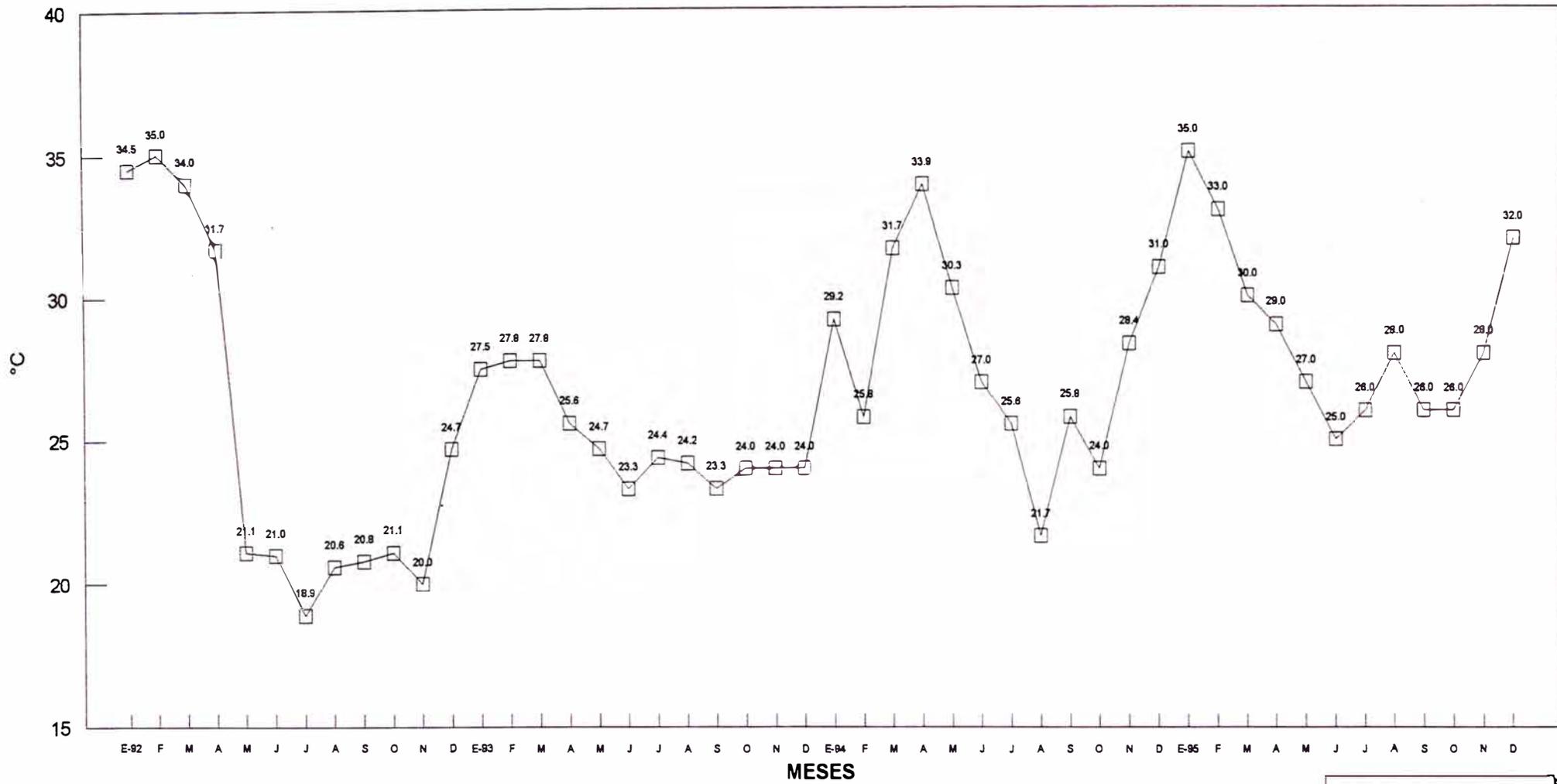
**REFINERIA LA PAMPILLA
CALIDAD EFLUENTES LIQUIDOS 1992 - 1995**

FECHA	TEMP. °C	pH	ACEITES PPM	FENOLES PPM	SULFUROS PPM	DQO PPM
1992						
E	34.5	9.2	18.5	0.36	75.6	
F	35.0	9.0	9.2	0.27	66.4	
M	34.0	9.1	16.4	0.30	112.0	
A	31.7	8.3	16.4	0.13	79.0	
M	21.1	8.8	16.5	0.25	89.2	
J	21.0	8.9	41.7	0.35	61.1	
J	18.9	8.7	10.3	0.36	82.2	
A	20.6	9.4	10.4	0.39	70.9	
S	20.8	9.3	15.1	0.46	101.0	
O	21.1	9.1	17.3	0.39	91.6	
N	20.0	9.2	9.8	0.39	97.0	
D	24.7	9.2	22.3	0.36	76.5	
1993						
E	27.5	9.1	28.6	0.43	49.5	
F	27.8	8.9	24.5	0.42	54.0	
M	27.8	9.1	32.6	0.48	46.0	
A	25.6	8.6	27.6	0.48	68.0	
M	24.7	9.2	18.0	0.48	64.5	
J	23.3	8.8	16.7	0.48	74.0	
J	24.4	9.0	15.0	0.47	82.3	
A	24.2	9.1	20.6	0.39	74.8	
S	23.3	9.2	31.0	0.44	80.5	
O	24.0	10.8	26.3	0.44	42.0	
N	24.0	11.6	12.3	0.38	41.8	
D	24.0	9.5	12.9	0.37	76.4	
1994						
E	29.2	9.6	13.3	0.34	69.1	406
F	25.8	10.4	6.0	0.20	62.0	782
M	31.7	11.0	12.3	0.21	76.0	423
A	33.9	10.2	13.9	0.25	87.8	230
M	30.3	10.7	13.5	0.42	72.2	355
J	27.0	10.0	20.0	0.35	80.0	400
J	25.6	7.9	49.9	0.30	87.7	469
A	21.7	10.6	11.5	0.37	74.5	503
S	25.8	10.4	20.0	0.20	62.0	782
O	24.0	10.8	14.5	0.44	70.5	350
N	28.4	9.6	11.8	0.34	55.8	464
D	31.0	10.0	15.0	0.30	72.0	550
1995						
E	35.0	10.0	15.4	0.26	75.4	552
F	33.0	9.7	12.0	0.30	66.0	534
M	30.0	9.5	19.0	0.35	70.6	543
A	29.0	9.0	17.8	0.25	56.0	504
M	27.0	9.3	15.6	0.30	65.0	529
J	25.0	8.5	13.9	0.24	78.3	560
J	26.0	8.0	12.0	0.20	84.2	577
A	28.0	7.8	12.5	0.25	86.4	580
S	26.0	9.0	12.2	0.18	72.0	550
O	26.0	7.8	13.5	0.25	69.6	541
N	28.0	7.4	12.2	0.13	56.2	486
D	32.0	7.4	13.0	0.16	80.5	559

Fuente de Información: Laboratorio RELAPA / Dpto. Técnico-Función Refinación - PETROPERU S.A.

GRAFICO II.1

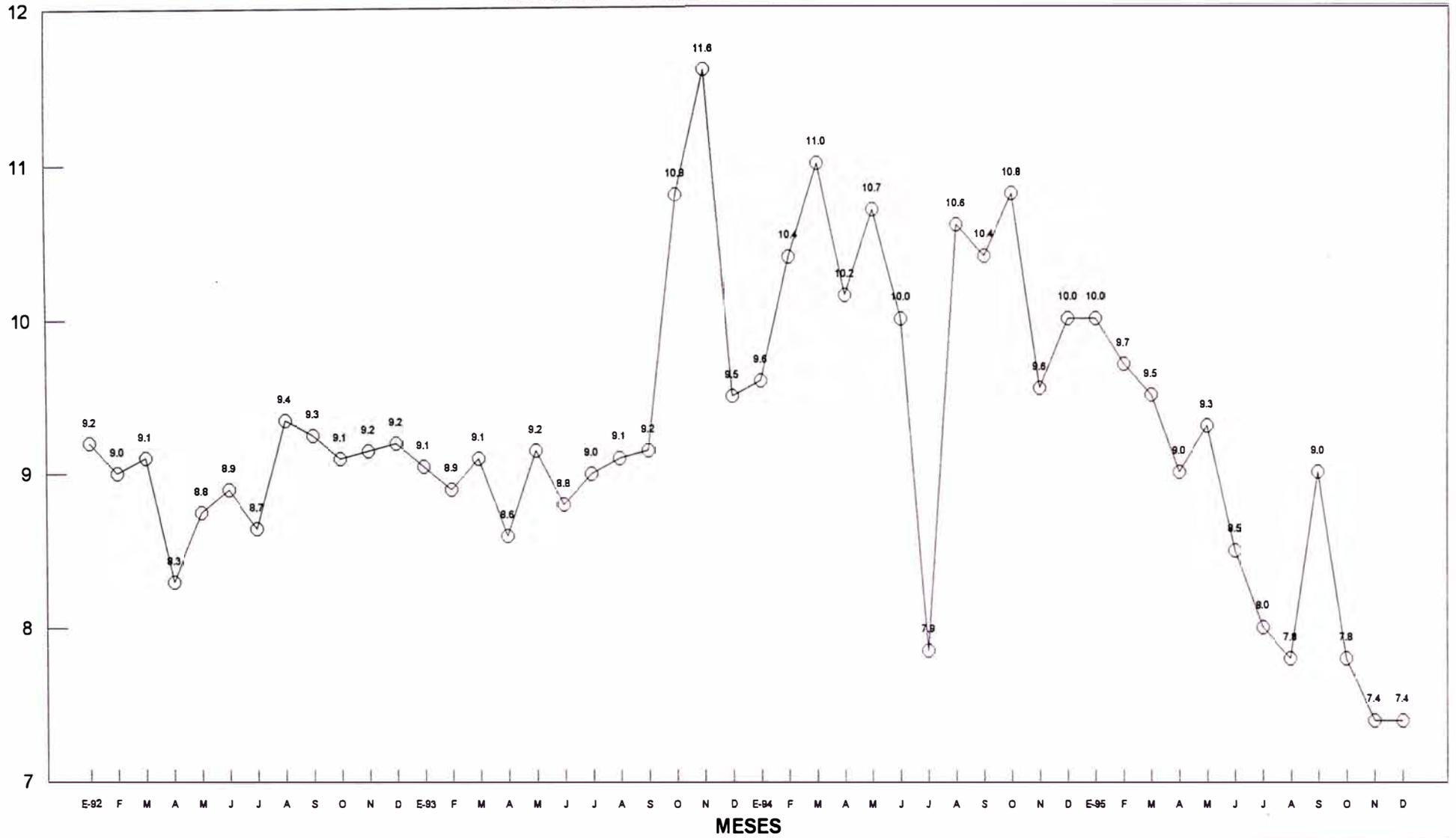
REFINERIA LA PAMPILLA
CALIDAD EFLUENTES LIQUIDOS 1992 - 1995



TEMPERATURA

GRAFICO II.2

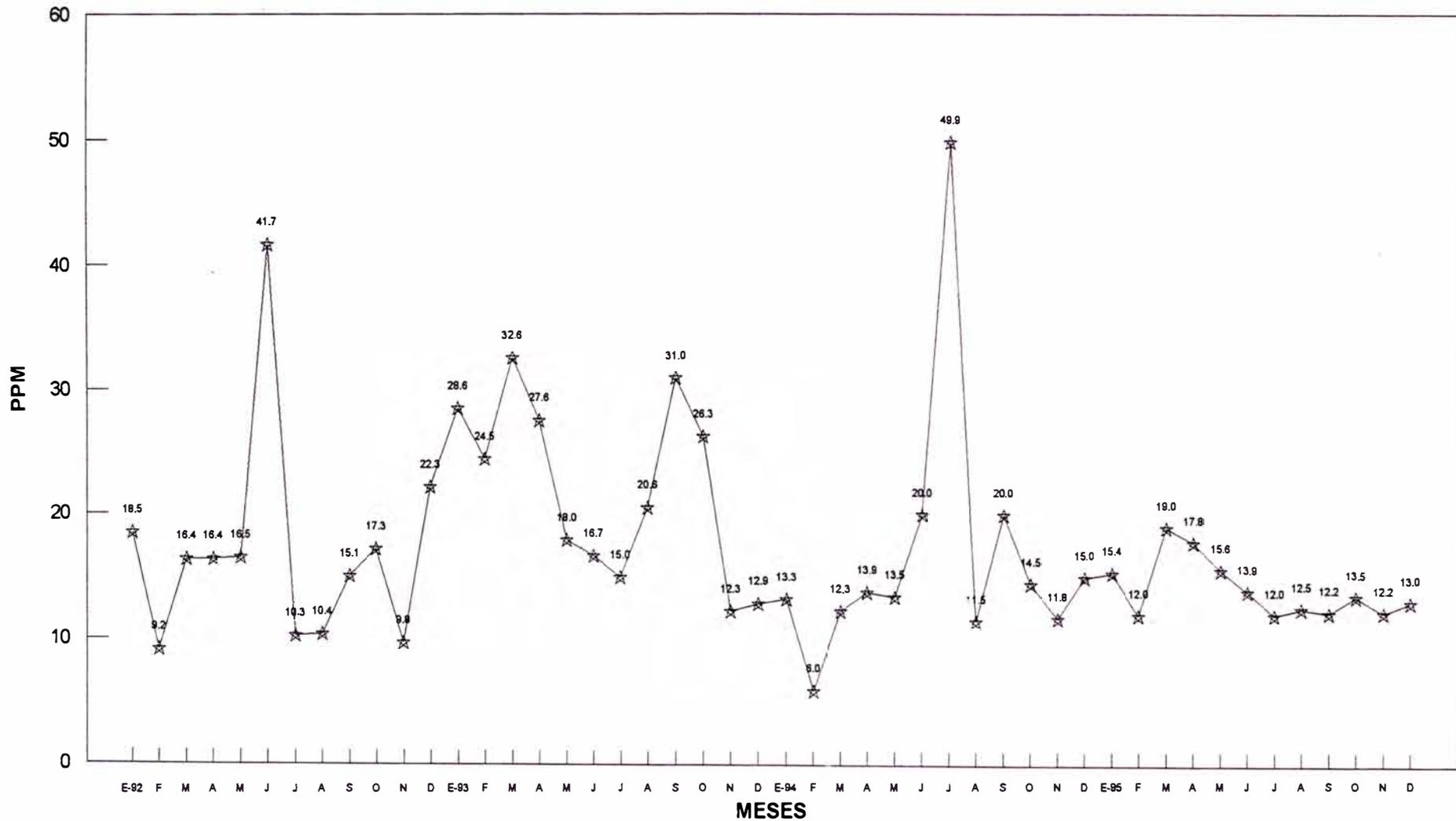
REFINERIA LA PAMPILLA CALIDAD EFLUENTES LIQUIDOS 1992 - 1995



⊕ pH

GRAFICO II.3

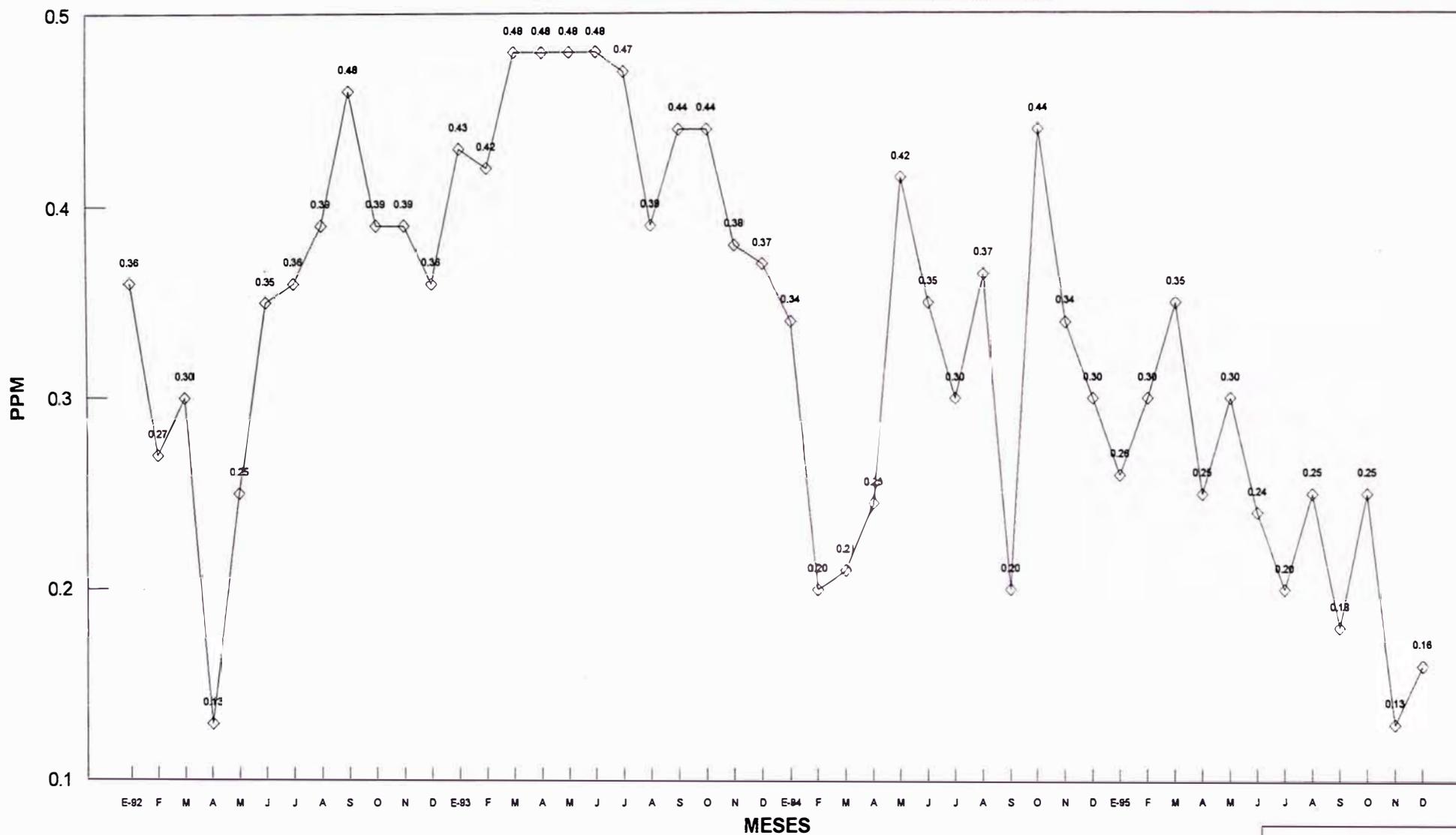
REFINERIA LA PAMPILLA CALIDAD EFLUENTES LIQUIDOS 1992 - 1995



★ ACEITES Y GRASAS

GRAFICO II.4

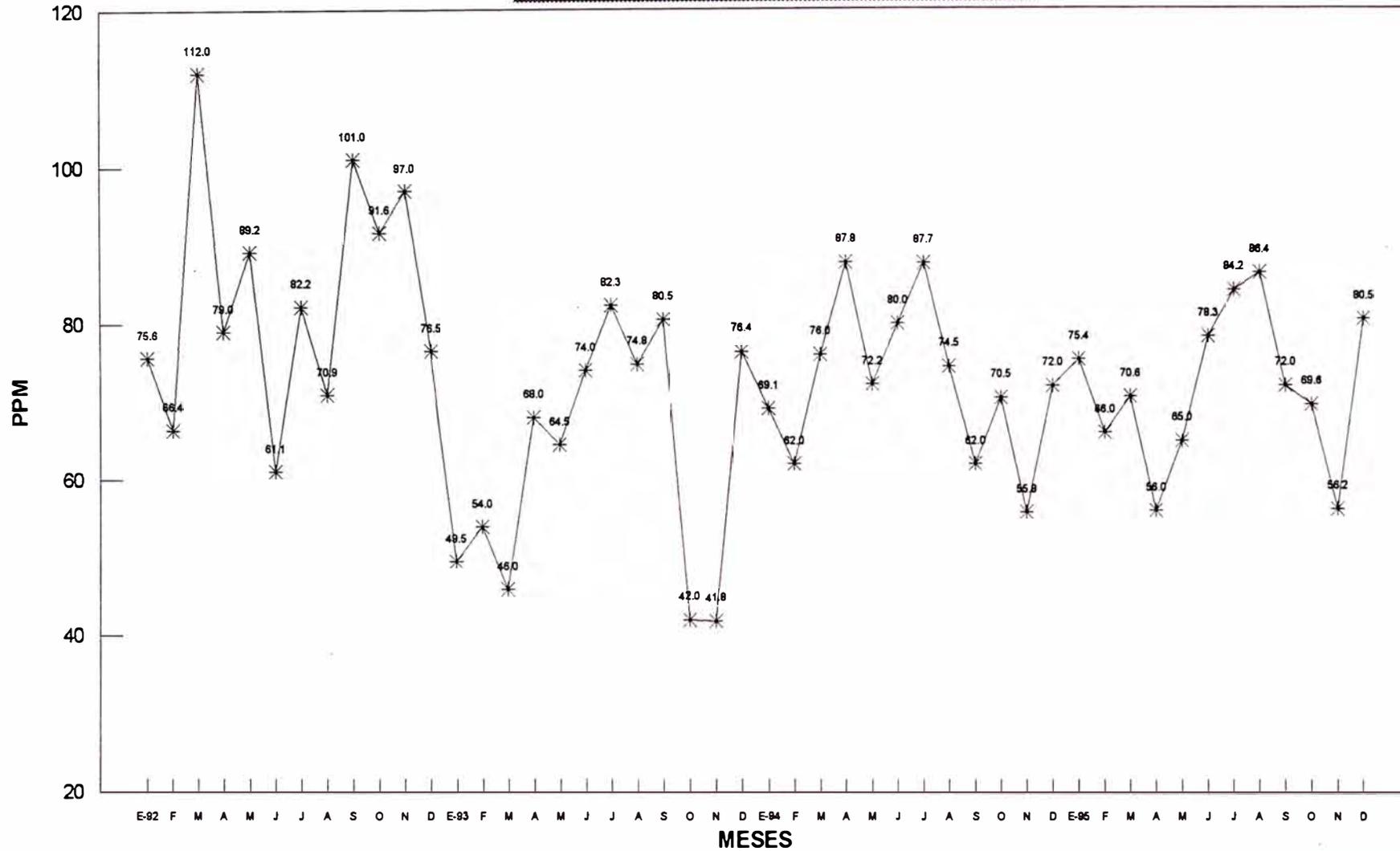
REFINERIA LA PAMPILLA
CALIDAD EFLUENTES LIQUIDOS 1992 - 1995



◇ FENOLES

GRAFICO II.5

REFINERIA LA PAMPILLA CALIDAD EFLUENTES LIQUIDOS 1992 - 1994



* SULFUROS

TABLA II.5

VALORES DE CONCENTRACIONES DE CONTAMINANTES PROMEDIADOS EN EL PERIODO JULIO/DICIEMBRE 1995

	SALIDA AL MAR	LIMITES PERMISIBLES RD N° 030-96-EM/DGAA	AGUA DE MAR				LEY GENERAL DE AGUAS Clase vi
			FRENTE RIO CHILLON	FRENTE NORTE REF.	FRENTE CENTRO REF.	FRENTE SUR REF.	
TEMPERATURA (°c)	32		14	14.2	14.6	15.2	
pH	8.0	<5.5 , 9>					
CONDUCTIVIDAD (umhos/cm) a 24°C	8100		> 10000	> 10000	> 10000	> 10000	
S.T.D. (ppm)	4540						
CLORUROS (ppm)	1739						
D.Q.O. (ppm)	512						
OXIGENO DISUELTO (ppm)	6.0		5.2	5	5	4.8	4.0
ACEITES Y GRASAS (ppm)	13.0	30					
FENOLES (ppm)	0.20		0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
AMONACO (ppm)	<100						
SULFUROS (ppm)	80.0		0.0	0.0	0.0	0.0	0.002
CROMO (ppm)	<0.2		<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.05
PLOMO (ppm)	<0.05	0.2					0.03
BARIO (ppm)	<0.03	3.0					
MERCURIO (ppm)	<0.0006						0.0002
CADMIO (ppm)	<0.002						0.004

Fuente de Información: Laboratorio RELAPA / Dpto. Técnico - Función Refinación - PETROPERU S.A.

CAPITULO III

DESARROLLO DE UN SISTEMA DE TRATAMIENTO INTERMEDIO PARA LOS EFLUENTES LIQUIDOS DE REFINERIA LA PAMPILLA

III.1. GENERALIDADES

El objetivo de un sistema de tratamiento intermedio, es reducir más el contenido de aceites del efluente de los separadores gravimétricos (API/CPI), a niveles permisibles de acuerdo a las normas vigentes.

En casi todos los lugares del mundo, las autoridades correspondientes exigen un contenido de aceite no mayor de 30 PPM en el agua que se separa del petróleo, a fin de calificarla para su subsiguiente descarga al mar. Tal límite, pueden lograrlo los separadores comunes existentes, si son operados correctamente. Sin embargo, ya se empiezan a exigir contenidos de aceite máximos de 15 PPM, y a plazo medio, se espera se especifiquen contenidos aún más bajos, seguramente, del orden de 10 PPM.

Las concentraciones de hidrocarburos en el efluente de salida de los sistemas de separación gravimétrica, operados correctamente y con un tiempo de residencia del orden del valor indicado entre paréntesis, puede estimarse en los siguientes valores:

- | | | |
|-----|--|---------------|
| (a) | Tanque de decantación (24 horas) | : 100/200 PPM |
| (b) | Tanque (24 horas) + API (diseño) | : 50 PPM |
| (c) | Tanque (24 horas) + CPI (diseño) | : 15/30 PPM |
| (d) | Tanque (24 horas) + API/CPI (operativo) | |
| | + Lagunas abiertas o pozas de sedimentación (24 horas) | : 10/20 PPM |

Estos valores de concentración deben ser considerados los óptimos, válidos para climas cálidos y templados, mas no para climas fríos.

Las lagunas o pozas de sedimentación que prácticamente han quedado en desuso, todavía son usadas por algunas refinerías antiguas (caso de Refinería La Pampilla). El efluente de los separadores gravimétricos (API/CPI) es retenido por varios días en estas lagunas, antes de ser descargado a las aguas receptoras superficiales. Se logra, de esta manera, una reducción adicional de sólidos y aceites. La oxidación biológica aeróbica de algunos contaminantes orgánicos (como el caso de los fenoles) también ocurre. Para lo cual, el oxígeno necesario se genera mediante el proceso de fotosíntesis, realizado por las algas que crecen en estas lagunas. Las bacterias aeróbicas oxidan la materia orgánica a dióxido de carbono, el cual es consumido por las algas en la fotosíntesis. En algunos casos, la oxigenación es compensada mediante aereación mecánica. El resultado es la conversión de materia orgánica en algas. El proceso relacionado con la oxidación biológica es recomendable para efluentes con bajo contenido de aceites, del orden de 50 PPM, y desprovistos de sólidos sedimentables. Se requiere, por lo tanto, de dos lagunas como mínimo. La primera es exclusivamente para la desnatación/sedimentación, y puede ser complementada con un proceso de floculación; la segunda es exclusivamente para el proceso de oxidación biológica.

Las desventajas principales que presenta el sistema de separación por lagunas o pozas de sedimentación son las siguientes:

Requiere de una gran extensión de terreno, lo cual dificulta el adecuado control de la operación.

Para el caso de las lagunas cavadas en la tierra, con sus paredes y fondos no recubiertos con algún material, se corre el riesgo de producir contaminación de cursos de aguas subterráneas, en el caso de que pueda filtrarse el agua efluente por el fondo de la laguna. Las lagunas que están totalmente descubiertas representan fuentes de contaminación atmosférica.

III.2. FUNDAMENTO TEORICO

Un sistema de tratamiento intermedio está limitado a la separación de hidrocarburos inmiscibles en agua, incluyendo a las emulsiones metaestables y estables, que pueden ser destruidas por coalescencia, con o sin ayuda de algún agente químico (Floculación).

Practicamente, un hidrocarburo menos denso que el agua sube a la superficie de ésta, donde podrá ser recogido. En el sistema constituido de una fase dispersa (el hidrocarburo) en una fase continua (el agua) que fluye en un régimen laminar, la separación sigue la ley de Stokes:

$$V = \frac{g}{18\mu} (\delta_w - \delta_o) D^2$$

con:

V = Velocidad ascensional de las gotas de hidrocarburos (cm/seg)

g = Aceleración de la gravedad

μ = Viscosidad del agua (poise)

δ_w = Densidad del agua (gr/cm³)

δ_o = Densidad del hidrocarburo (gr/cm³)

D = Diámetro de las gotas de hidrocarburo (cm)

Para acelerar la separación se debe aumentar la velocidad (V), y esto se puede lograr mediante las siguientes formas:

- | | | | |
|-----|-------------------------|---|------------------------|
| (a) | Aumentando g | : | Centrifugación. |
| (b) | Disminuyendo μ | : | Tratamientos Térmicos. |
| (c) | Disminuyendo δ_o | : | Flotación. |
| (d) | Aumentando D | : | Coalescencia. |

En general, la forma (b) es complementaria a las otras formas (a,c y d).

La clasificación de los procesos a desarrollar dependerá, principalmente, del rango de tamaños de las gotas o glóbulos de hidrocarburos; estos intervalos están clasificados de la siguiente manera:

$D > 150$ micrones: Hidrocarburos que se separan por gravedad con un tiempo de permanencia de algunas horas. Los separadores gravimétricos tipos API, operados correctamente, pueden separar glóbulos de hasta 150 micrones.

$30 < D < 150$ micrones: Emulsión grosera; este intervalo de tamaño es encontrado corrientemente y constituye una parte importante de los hidrocarburos insolubles presentes. Los separadores gravimétricos tipos CPI, operados correctamente, pueden separar glóbulos de hasta 60 micrones.

$1 < D < 30$ micrones: Emulsión fina; es el intervalo menos accesible; que, por lo general, requiere de agentes coagulantes.

$0.001 < D < 1$ micrones: Se trata de los hidrocarburos en estado coloidal, requiriéndose de agentes coagulantes más específicos.

$D < 0.001$ micrones: Se trata de la materia orgánica disuelta (caso de los fenoles), que requiere de procesos de tratamiento específicos (Tratamiento Secundario), tales como los procesos de oxidación química y/o biológica.

III.3. TIPOS DE TRATAMIENTO INTERMEDIO

Los tipos de Tratamiento Intermedio están clasificados de acuerdo a la manera cómo faciliten y/o aceleren la separación aceite/agua, siendo los siguientes:

Por Coalescencia.

Por Flotación.

Por Fuerza Centrífuga.

Por Filtración con membranas.

III.3.1. SEPARACION POR COALESCENCIA

Una emulsión se define como un líquido que tiene en suspensión pequeñísimas partículas, tal como ocurre con la división de un líquido contenido en otro, en el que es insoluble (ejm: emulsión aceite-agua); el primero de ellos representa la fase dispersa, donde pueden existir glóbulos o gotas de 0.001 a 150 micras suspendidas en la fase continua. Estos pequeños glóbulos son estabilizados en cierto grado, por una película interfacial de tal manera que los glóbulos no puedan coalescer.

La estabilidad de la emulsión está en función de la naturaleza y características de la película interfacial, así como también de las condiciones físicas, tales como temperatura, viscosidad, tamaño de las gotas, agitación, etc.

Los procesos de coalescencia se fundamentan en el aumento del tamaño de los glóbulos o gotas de aceite y/o de otras partículas, de tal forma de poder acelerar el ascenso o precipitación de éstas, según sea el caso. Esta acción se expresa cuantitativamente mediante la Ley de Stokes, con el aumento del diámetro de la partícula.

La emulsión menos estable puede romperse sólo por simple calentamiento, siendo esto el aprovechamiento más simple y económico. El calentamiento reduce la viscosidad de la fase aceitosa, debilitando la película interfacial para dar lugar a la coalescencia de las gotas. Por lo general, como ya se mencionó, el tratamiento térmico es complementario a los demás procesos de Tratamiento Intermedio.

Los procesos de coalescencia se clasifican en dos grupos:

Coalescencia sin uso de agentes químicos.

Coalescencia con uso de agentes químicos (Floculación).

Coalescencia sin uso de agentes químicos.

Estos procesos tienen aplicación para casos de emulsiones de bajo grado de estabilidad o metaestables. Dependiendo del medio o equipos a usar pueden clasificarse de la siguiente forma:

De Placas y Deflectores.

De Lechos de Medios Granulares o Fibrosos.

Placas y Deflectores.

Estos equipos tienen similar comportamiento a los separadores CPI, con el objetivo principal de aumentar el tamaño de las gotas de aceite, de tal forma de facilitar la separación gravimétrica. Su construcción es a base de materiales oleofílicos.

Rango de aplicación: Intervalo de partículas con diámetro de 30 a 150 micrones.

Limitaciones: Partículas mayores de 150 micrones dificultan el paso, de tal forma, que se requiera regenerar continuamente los equipos.

Modelo Patentado: Coalescedor "SPIRALOIL" - ELF FRANCE. (Figura-III.1)

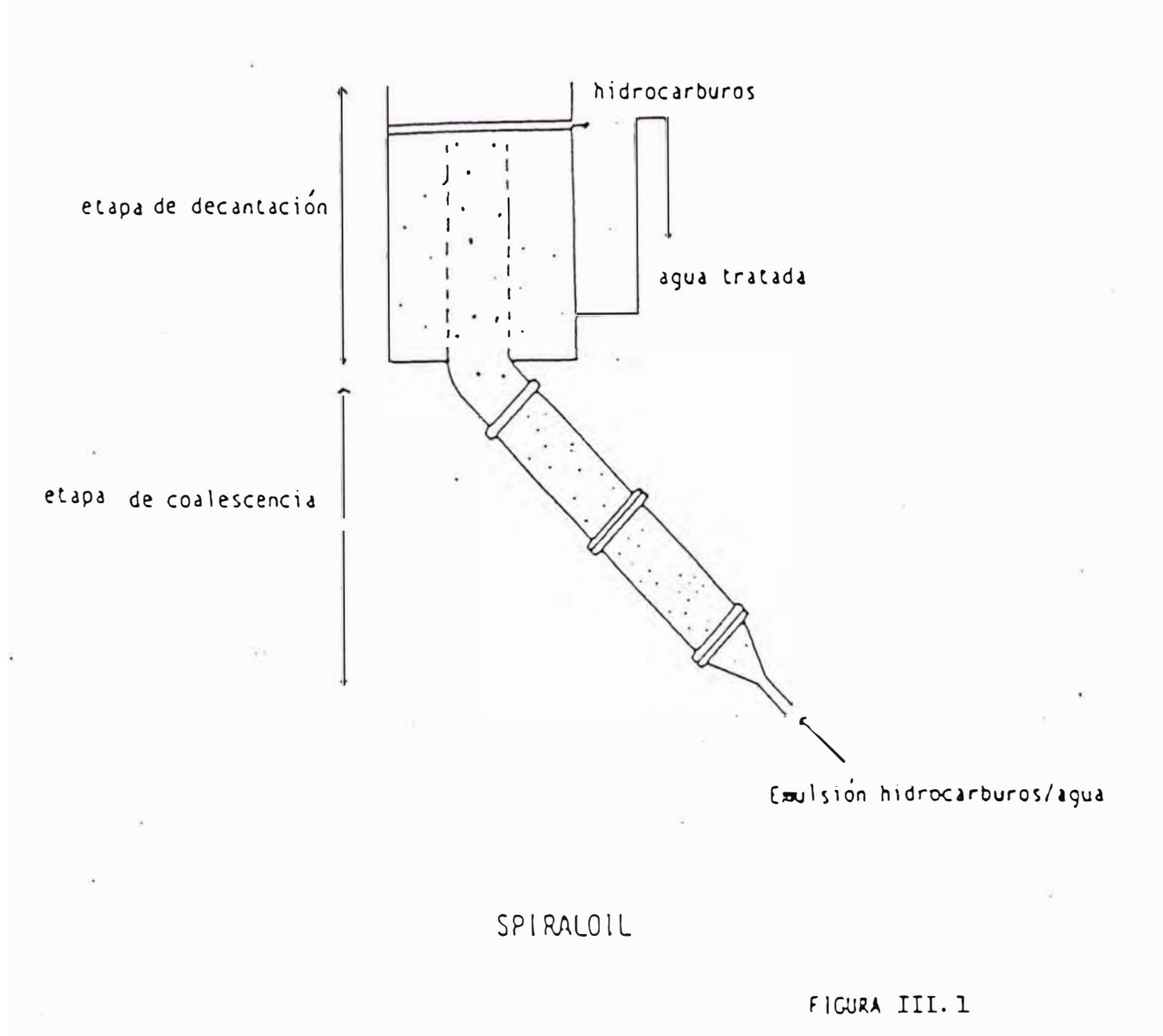
Reducción en el contenido de aceite en condiciones normales de trabajo hasta 15 PPM.

Lechos de Medios Granulares o Fibrosos.

Los lechos de medios granulares pueden ser de materiales minerales (arena, gravas,...) o de materiales orgánicos (poliolefinas, resinas,...); y, los lechos de medios fibrosos son de materiales orgánicos (polipropileno, fibra de coco, aserrín,...). Todos estos materiales son oleofílicos o han sido convertidos a oleofílicos durante su fabricación.

Rango de aplicación: Intervalo de partículas con diámetro de 0.2 a 150 micrones.

Limitaciones: Partículas mayores de 150 micrones dificultan el paso, de tal forma, que se requiera regenerar continuamente los equipos.



Modelos Patentados: Lechos de medios granulares (Resinas oleofílicas)

Coalescedor Flujo Ascendente (UP-flow) - ELF FRANCE. (Figura-III.2)

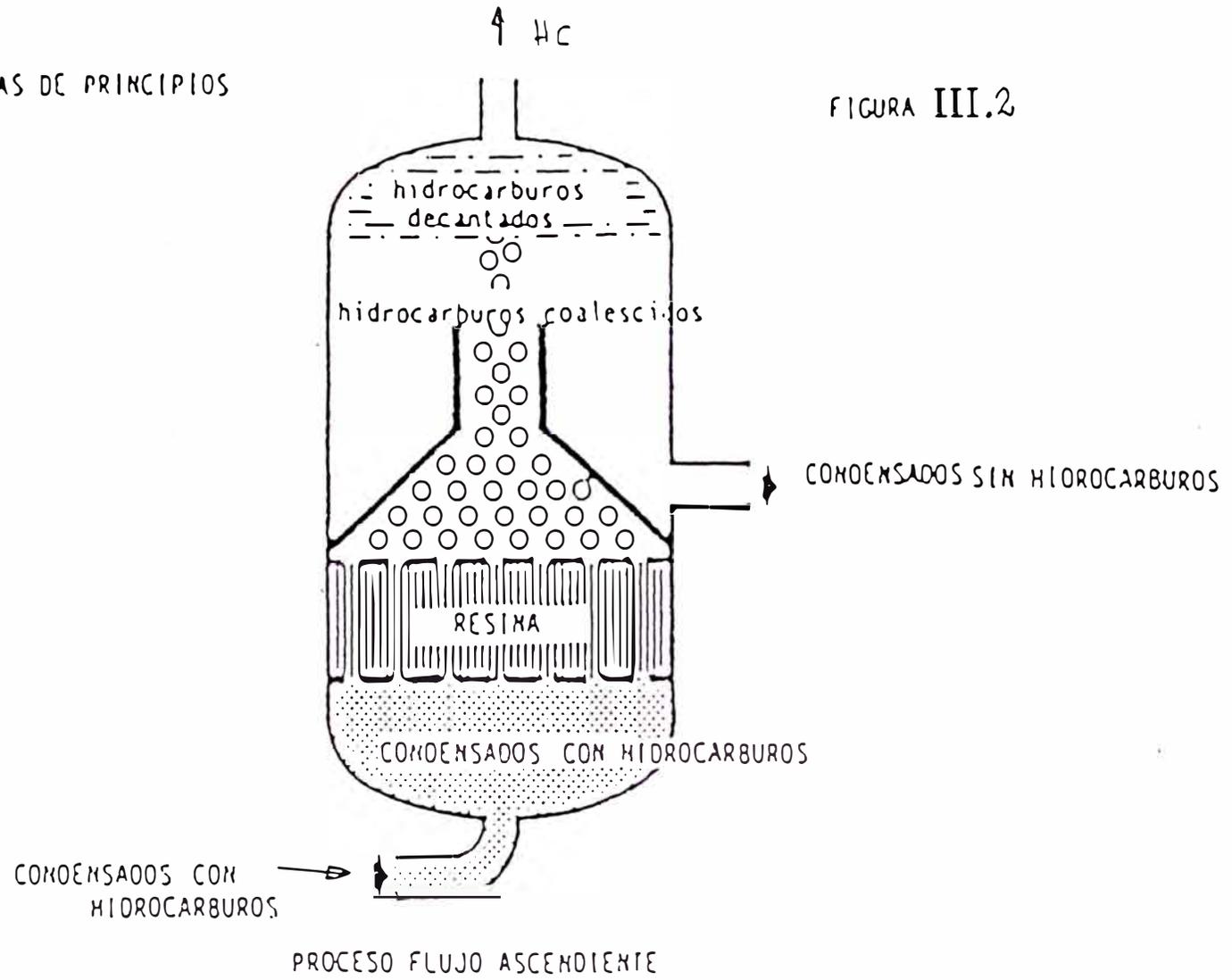
Proceso de flujo continuo autorregenerante, para el tratamiento de aguas que no contienen sólidos en suspensión y con contenido de aceites de 10 a 100 PPM. La reducción en el contenido de aceites está alrededor de 1 PPM.

Filtro Coalescedor Flujo Descendente (Down-flow) - ELF FRANCE. (Figura-III.3)

Proceso de flujo continuo con regeneración, para el tratamiento de aguas que contienen sólidos en suspensión en más de 1PPM y con contenido de aceites hasta alrededor de 2000 PPM. La reducción en el contenido de aceites está alrededor de 15 PPM.

ESQUEMAS DE PRINCIPIOS

FIGURA III.2



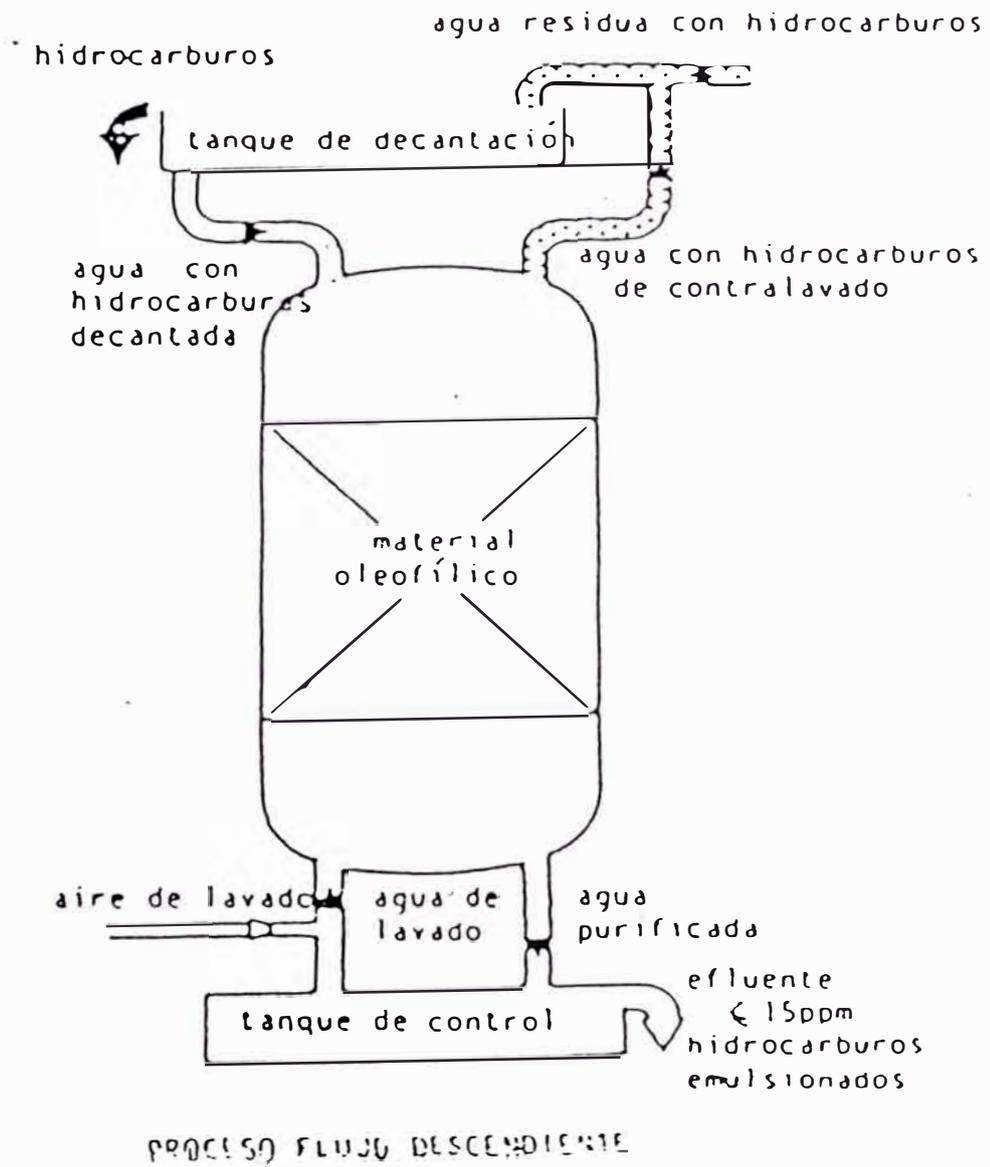


FIG. III. 3

Coalescencia con uso de agentes químicos (Floculación)

Estos procesos tienen aplicación para el caso de emulsiones de alto grado de estabilidad, originadas por la presencia de agentes emulsificantes.

Los agentes emulsificantes están representados por los llamados compuestos surfactantes. Estos compuestos entran en las aguas residuales, principalmente, por descarga de residuos acuosos procedentes de las operaciones de limpieza. Un surfactante combina en una sola molécula un grupo muy hidrófobo con uno muy hidrófilo. Las moléculas surfactantes tienden a congregarse en las interfases entre el medio acuoso y las otras fases del sistema, como aire, líquidos oleosos y partículas, impartiendo, por lo tanto, propiedades tales como formación de espumas, emulsificación y suspensión de partículas. La consiguiente formación de una película móvil alrededor de las gotas suspendidas, representaría la barrera física que impediría la coalescencia de las gotas.

El grupo hidrófobo del surfactante, por lo general, es un radical hidrocarburo (R) que contiene unos 10 a 20 átomos de carbono, mientras el grupo hidrófilo que determina el tipo de surfactante se subdivide en dos tipos, iónicos y no iónicos. Los surfactantes iónicos se subdividen en dos categorías diferenciadas por la carga. Los surfactantes iónicos aniónicos tienen carga negativa; por ejemplo, $(\text{RSO}_3)^-\text{Na}^+$ y los surfactantes iónicos catiónicos tiene carga positiva; por ejemplo, $(\text{RMe}_3\text{N})^+\text{Cl}^-$. Los surfactantes que no se ionizan comúnmente contienen un grupo hidrófilo polimérico; por ejemplo, polioxietileno ($\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\dots\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ o RE_n), donde n es el número medio de unidades de monómero $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$.

El tamaño macromolecular de los surfactantes es aprovechado por otros grupos adsorbibles (fangos, arcillas, residuos asfálticos, gomas, ceras, etc), contribuyendo, de esta manera, con el aumento de la rigidez de la película interfacial.

Un buen agente demulsificante (floculante) será capaz de migrar a la interfase para neutralizar y/o romper la película formada alrededor de las gotas, permitiendo que éstas floculen. En la Tabla-III.1 se muestra una variedad de compuestos químicos coagulantes.

COMPUESTOS QUIMICOS TIPICOS USADOS EN PROCESOS DE COAGULACION

COMPUESTOS	FORMULA	DISPONIBILIDAD COMERCIAL	PRESENTACION COMERCIAL	LB/ PIES ³	MATERIALES PARA MANIPULEO	OBSERVACION
Sulfato de Aluminio	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	17 % Al_2O_3	Terrón / Polvo / Granular	38 - 67	Plomo, Caucho, Silicio y Fierro	
Aluminato de Sodio	$Na_2Al_2O_4$	55 % Al_2O_3	Cristales	50 - 60	Plomo, Acero , Caucho y Plásticos	Usualmente usado con Carbonato de Sodio
Alumbre - Amonio	$Al_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot 24H_2O$	11 % Al_2O_3	Terrón / Polvo	60 - 68	Plomo, Caucho, Silicio , Fierro y Ceramicos	
Alumbre - Potasa	$Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$	11 % Al_2O_3	Terrón / Polvo	64 - 68		
Sulfato de Fierro	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	55% $FeSO_4$	Cristales / Granular	63 - 66	Plomo, Estaño y Madera	Solamente a un rango de pH de 8.5 a 11.0
Sulfato de Fierro + Cloro	$FeSO_4 \cdot 7H_2O + 1/2Cl_2$	48% $FeSO_4$				
Sulfato Ferrico	$Fe_2(SO_4)_3$	90% $Fe_2(SO_4)_3$	Polvo / Granular	60 - 70	Plomo, Acero inoxidable , Caucho y Plásticos	Solamente a un rango de pH de 8.5 a 11.0
Cloruro de Fierro Hidratado	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	60% $FeCl_3$	Cristales		Caucho, Vidrio y Ceramicos	Solamente a un rango de pH de 8.5 a 11.0
Oxido de Magnesio	MgO	95% MgO	Polvo	23 - 35	Fierro y Acero	Esencialmente insoluble, alimentado en forma de Slurry
Coagulantes Auxiliares :	Bentonita, Silicato de Sodio, Sílice activada, Arcillas, Carbón activado, Almidón cáustico , Celulosa etílica, otros compuestos orgánicos.					

Fuente de Información : Manual API on Disposal of Refinery Wastes
Volume on Liquid Wastes
Chapter 9 : Filtration,
Flocculation and Flotation

Por lo general, los procesos de coalescencia con uso de agentes químicos, son alternativas complementarias a otros procesos de tratamiento, tanto del tipo Primario (Separación Gravimétrica), como del tipo Intermedio (Centrifugación y Flotación).

III.3.2. SEPARACION POR FLOTACION CON AIRE

Según la ley Stokes, una de las formas de aumentar el valor de la velocidad ascensional de una partícula, es mediante la disminución de su densidad. Los procesos de flotación tienen su fundamento en esta acción, adjuntando burbujas de un gas (aire) a la fase dispersa, a fin de producir una disminución de la densidad relativa de los glóbulos o gotas de aceite y/o de otras partículas emulsionadas, de tal forma de poder acelerar la separación gravimétrica con el aumento de la velocidad de ascenso de éstas. En cierta forma, también se produce un arrastre de las partículas hacia la superficie debido al efecto cinético de las burbujas a las cuales están adheridas. Estas burbujas pueden ser de diferentes dimensiones.

Las Figuras III.4 y III.5 indican la variación de la velocidad ascensional de burbujas de aire y gotas de aceite, respectivamente, en función de su diámetro. Las burbujas de 20 micras tienen una velocidad ascensional de algunos milímetros por segundo, mientras que burbujas de unos milímetros de diámetro tienen velocidades de 10 a 30 veces superiores. Por lo tanto, la duración de inmersión de las burbujas de aire en agua serán tanto mayores cuanto menor sea su diámetro.

Para un flotador de sección dada, si se desea una buena repartición de las burbujas, el empleo de burbujas de algunos milímetros de diámetro exigirá un caudal de aire mucho mayor que para el caso de microburbujas. Paralelamente, este aumento de caudal de aire engendra corrientes turbulentas que dificultan una buena separación, creando una especie de agitación mecánica.

Las burbujas sólo producen un efecto de flotación en la medida en que se fijan a las partículas. Esto supone, generalmente, que su diámetro sea inferior al de las materias o flóculos en suspensión. Un proceso de flotación sin el empleo de microburbujas sólo podrá utilizarse en el caso de suspensiones que contengan materias voluminosas y ligeras cuya recogida de superficie no esté entorpecida por movimientos de torbellino.

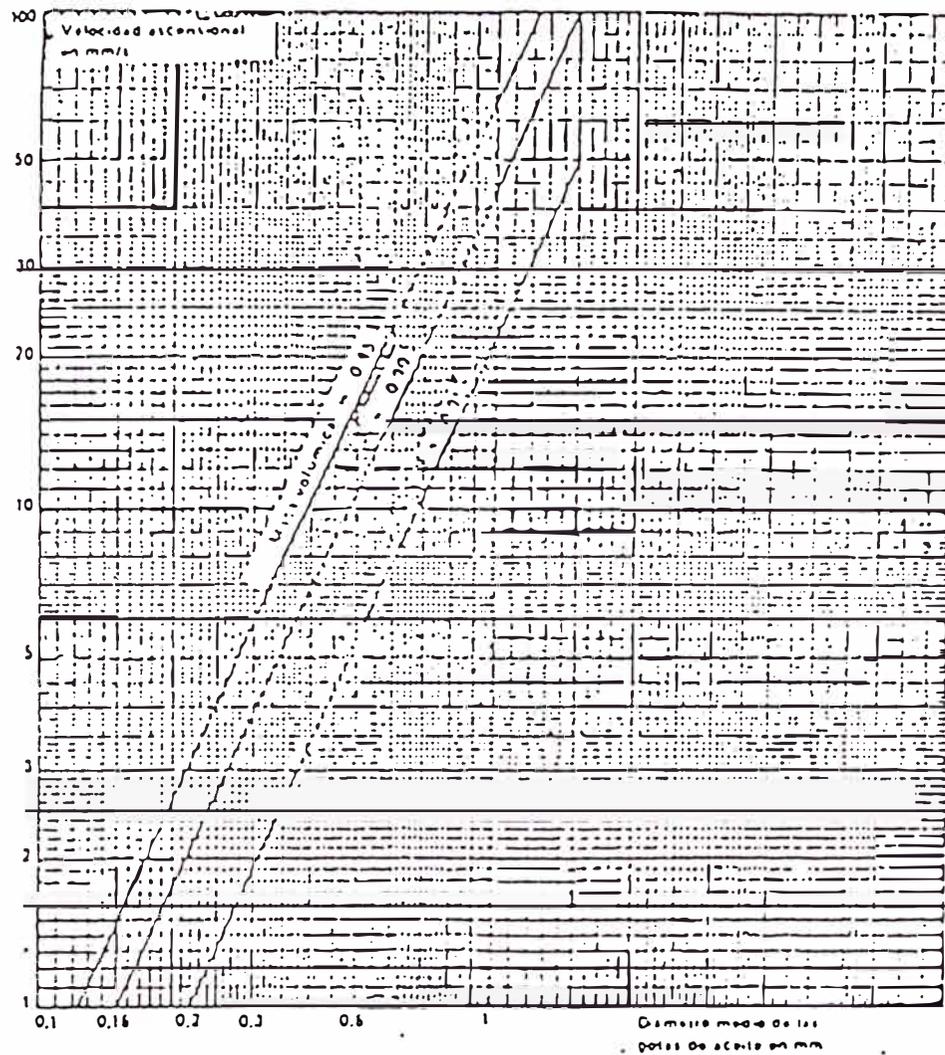


FIG. III.4 Velocidad ascensional de gotas de aceite en agua.

Fuente de información: "Métodos de Tratamiento Adicional de Efluentes Líquidos"
 Refinación y Petroquímica - Fase 1. Octubre 1976, pg. VIC.11
 CENTRO DE CAPACITACION - PETROPERU S.A.

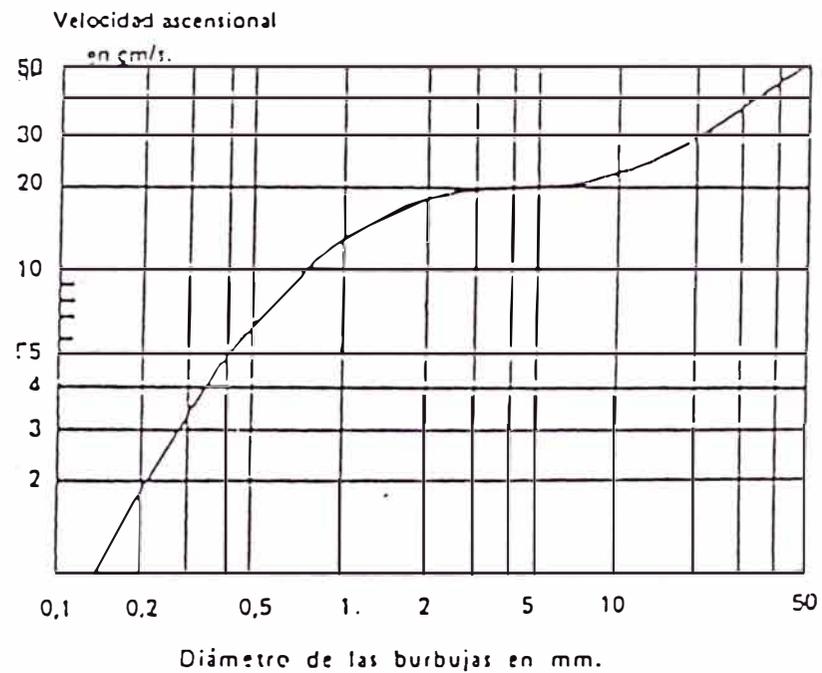


FIG. III.5 VELOCIDAD ASCENSIONAL DE BURBUJAS DE AIRE EN AGUA

Fuente de Información: "Métodos de Tratamiento Adicional de Efluentes Líquidos"
Refinación y Petroquímica - Fase 1, Octubre 1978, pg. VI D 8
CENTRO DE CAPACITACION - PETROPERU S.A.

Los sistemas de flotación con aire pueden ser de dos tipos:

Flotación con aire disperso.

Flotación con aire disuelto.

Flotación con aire disperso

En el sistema de flotación con aire disperso, el aire se inyecta directamente en la cámara de flotación donde llega el efluente. Para dispersar el aire se utilizan medios porosos, difusores o tuberías perforadas; las burbujas formadas son de varios milímetros de diámetro y causan turbulencia. Este tipo de sistema de flotación es usado en la industria minera donde los sólidos suspendidos son de gran tamaño. La eficiencia de este método para tratar efluentes de separadores gravimétricos es muy baja; esto se debe a que el tamaño de las burbujas formadas es, generalmente, más grande que el tamaño de las gotitas de aceite emulsionado, sólidos suspendidos y coloides, lo que disminuye la posibilidad de que las burbujas se adhieran a las partículas suspendidas. Además, el mayor tamaño de las burbujas hace que su tiempo de contacto con el efluente sea corto, y origine turbulencia que interfiera con el mecanismo de separación.

Flotación con aire disuelto

En este sistema de flotación, se producen microburbujas de 5 a 20 micrones de diámetro, similares a las que se observan en el agua blanca que sale por el grifo de una tubería a alta presión. Estas burbujas se obtienen por expansión del efluente líquido enriquecido con aire que ha sido inyectado a una presión de varias atmósferas.

Este método de flotación asegura una densidad promedio de los aglomerados formados, por debajo de la densidad del agua, facilitando así su separación; por lo que, mejora grandemente la calidad del efluente a ser enviado a las aguas superficiales receptoras (o para un posterior tratamiento secundario).

La flotación con aire disuelto puede ser aplicada de tres formas:

Por presurización total de la carga.

Por presurización parcial de la carga.

Por presurización del reciclo.

Flotación por presurización total de la carga

En este caso, todo el flujo del efluente de los separadores gravimétricos es presurizado entre 30 y 50 psig, y saturado con aire a esta presión en un tanque (tanque presurizador) donde es retenido de 1 a 2 minutos; luego, el efluente pasa a la cámara de flotación donde es liberado a la presión atmosférica (Figura-III.6). La reducción de presión resulta en la liberación de burbujas de aire microscópicas que se adhieren a las partículas suspendidas. Esta acción resulta en la formación de aglomerados de menor densidad que el agua, los cuales adquieren una velocidad ascensional entre 0.5 a 1.0 pies/seg (15.2 a 30.5 cm/seg) y rápidamente ascienden a la superficie formando una nata. Esta nata es retirada por desnatadores rotatorios provistos de paletas y colectada en un pozo; posteriormente, es enviada al tanque de "slop". En las cámaras de flotación comerciales, el tiempo de retención es del orden de 10 a 15 minutos.

Flotación por presurización parcial de la carga

Este sistema es similar al anterior con la única diferencia que solamente se presuriza una parte del flujo del efluente. En este caso, el efluente de los separadores gravimétricos es dividido en dos corrientes; una corriente entra directamente a la cámara de flotación (o cámara de floculación si hubiera), mientras que la otra es presurizada antes de ser enviada a la entrada de la cámara de flotación (Figura-III.7). La capacidad requerida de la bomba presurizadora es menor que en el método anterior, pero la presión de saturación necesaria será mayor.

Flotación por presurización del reciclo.

En este sistema, el efluente de los separadores gravimétricos llega a la cámara de floculación (si hubiera) y luego pasa a la cámara de flotación; a la salida de la cámara de flotación se toma parte del efluente clarificado, generalmente 20 a 50% del flujo total, se presuriza y se recircula a la entrada de la cámara de flotación (Figura-III.8). En este caso, la bomba presurizadora opera con un fluido más limpio (no hay formación de emulsiones) y puede ser de menor capacidad que la requerida por el método de presurización parcial de la carga, pero se necesita una cámara de flotación más grande debido al mayor flujo resultante. El control de las variables operativas es más simple porque el flujo de reciclo es constante, y la floculación (si se utilizara) puede optimizarse.

SISTEMA DE FLOTACION CON AIRE DISUELTO - PRESURIZACION TOTAL DE LA CARGA

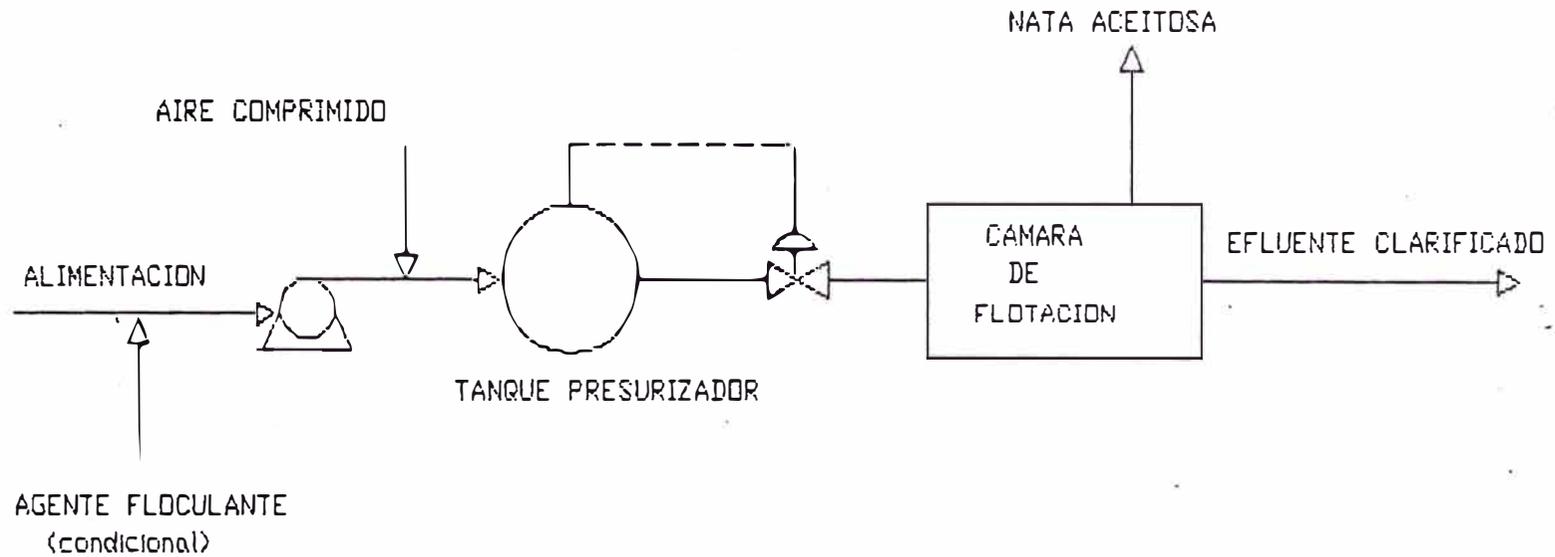


Figura - III.6

SISTEMA DE FLOTACION CON AIRE DISUELTO - PRESURIZACION PARCIAL DE LA CARGA

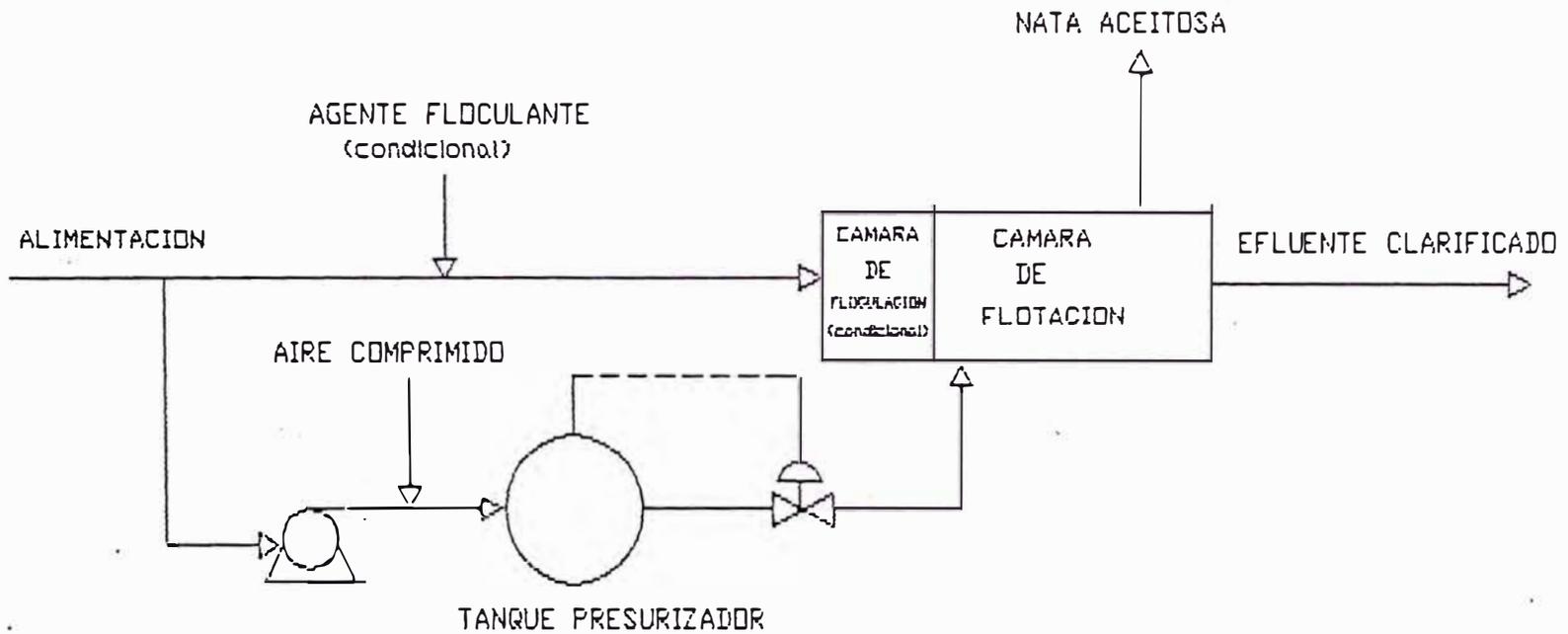


Figura - III.7

SISTEMA DE FLOTACION CON AIRE DISUELTO - PRESURIZACION DEL RECICLO

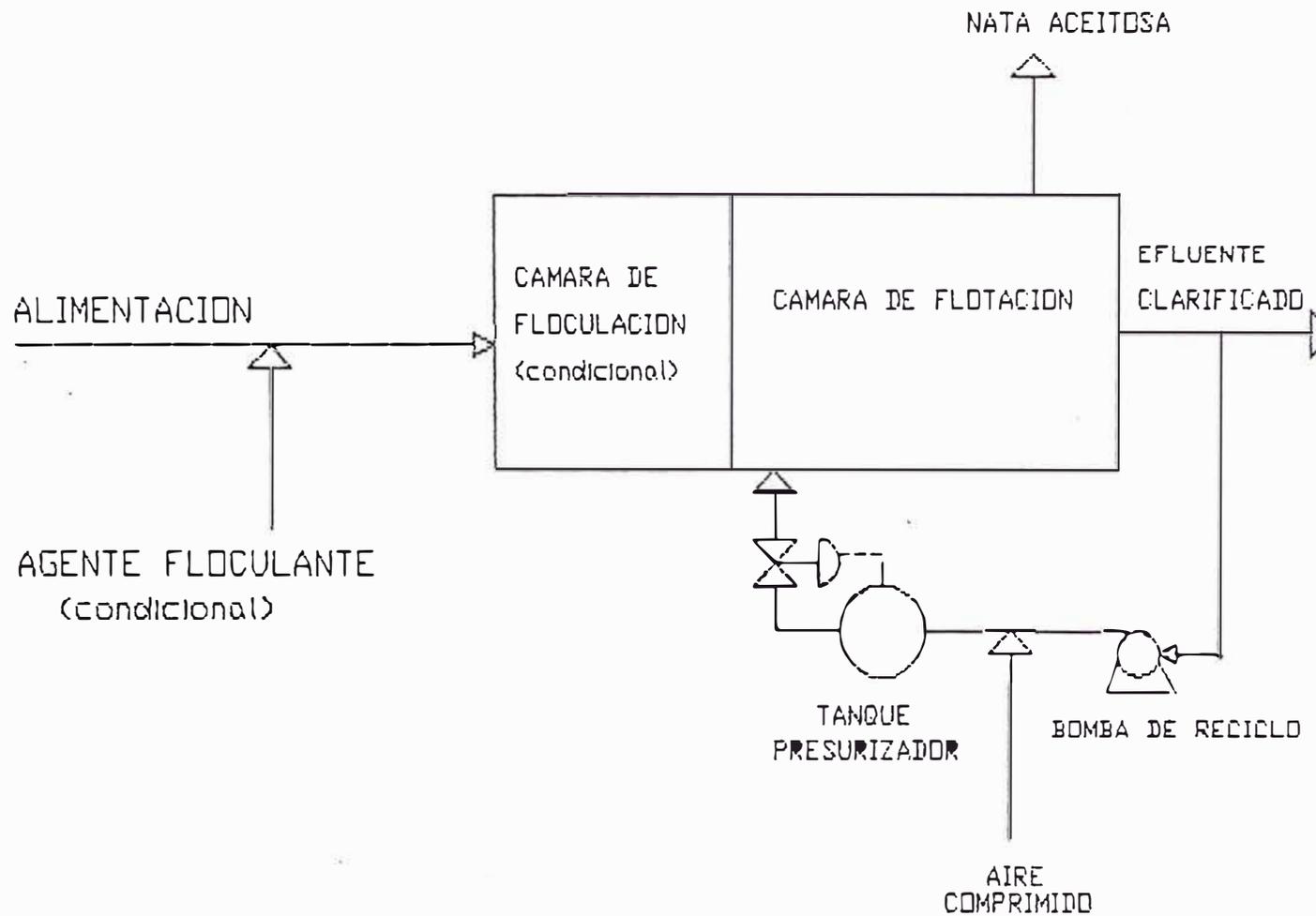


Figura - III. 8

III.3.3. SEPARACION POR FUERZA CENTRIFUGA

Mediante este método, se logra aumentar el valor de la velocidad de separación, aumentando el valor de la aceleración (aceleración centrífuga).

Existen dos métodos de separación por fuerza centrífuga:

Mediante el uso de separadores centrífugos.

Mediante el uso de hidrociclones.

Separadores Centrífugos

El campo de aplicación de los separadores centrífugos abarca las emulsiones de aceites del orden de los 4000 PPM, con tamaño de gotas de hasta 2 micras. La reducción del contenido de aceites está alrededor de 10 PPM.

Debido al alto costo operativo de los separadores centrífugos su aplicación se limita a las plataformas costafuera de producción, donde las unidades de flotación con costos operativos inferiores ocupan demasiado espacio.

Hidrociclones.

El campo de aplicación de los hidrociclones abarca solamente la separación de las gotas de aceite de gran tamaño, por lo que su aplicación se limita a la remoción de agua, en campos que producen petróleo con cortes de agua muy altos, generalmente de más del 50%. El agua removida tiene, por lo general, un contenido de aceite alrededor de 1000 PPM, que puede ser removido con ayuda de un equipo desaceitador a niveles inferiores del orden de 50 PPM. Por lo tanto, no tiene aplicación para el Tratamiento Intermedio del efluente de los separadores gravimétricos (API/CPI).

III.3.4. SEPARACION POR FILTRACION CON MEMBRANAS

Las membranas como elementos de separación pueden ser de pieles (en los procesos naturales), o bien de láminas o capilares (en los procesos industriales). Tienen la propiedad de retener ciertas sustancias en estado líquido o gaseoso; pero que, al mismo tiempo, permiten el paso de otras sustancias. Esta propiedad se conoce igualmente con el nombre de semi-permeabilidad.

Las membranas aplicadas en los procesos industriales se fabrican a partir de polímeros, como acetato de celulosa, poliamida, polisulfón, etc. Los métodos de separación por membranas permiten una separación selectiva de sustancias indeseables (limpieza) o deseadas (concentración).

La capacidad de retención de diversos tamaños de partículas conducen a la siguiente subdivisión:

Microfiltración

Ultrafiltración

Ósmosis inversa

Separación de gases

En la Tabla-III.2 se muestran las propiedades más importantes.

Para el caso de separación agua/aceite emulsionado, la ultra-filtración se encarga de la concentración del aceite, separándose al mismo tiempo y de manera continua, el agua. Las moléculas de agua atraviesan la membrana bajo presión (4 a 4.5 bar).

El principio del funcionamiento de los módulos de membrana utilizados se muestra en la Figura-III.9. La filtración propiamente dicha, se realiza en módulos tubulares contruidos de manera especial. Las membranas se encuentran incorporadas en estos tubos, en la parte interior de un tubo de apoyo poroso.

La forma tubular permite una alta velocidad de circulación, de manera que a lo largo de la superficie de la membrana exista siempre un flujo turbulento. El resultado de esto es que el espesor de la capa aceitosa debido al proceso, que se encuentre sobre la membrana, no aumente y obstruya los microporos de la membrana.

En la Figura-III.10 se muestra un esquema de una instalación de ultrafiltración. Según la información bibliográfica, con el método de separación por membranas se remueven aceites hasta valores inferiores a 10 PPM.

Limitación: El problema principal está en el tiempo de vida de estos módulos tubulares, los fabricantes aseguran una duración de funcionamiento alrededor de dos años, dependiendo del tipo de emulsión a tratar, esto incluye un mantenimiento riguroso. Se recomienda para el tratamiento de efluentes cuyas partículas aceitosas sean de tamaño mayores que 0.01 micrones. Su aplicación es complementaria a los métodos de separación por flotación con aire.

TABLA III.2

METODOS MAS IMPORTANTES DE SEPARACION POR MEMBRANA UTILIZADOS EN LA TECNICA

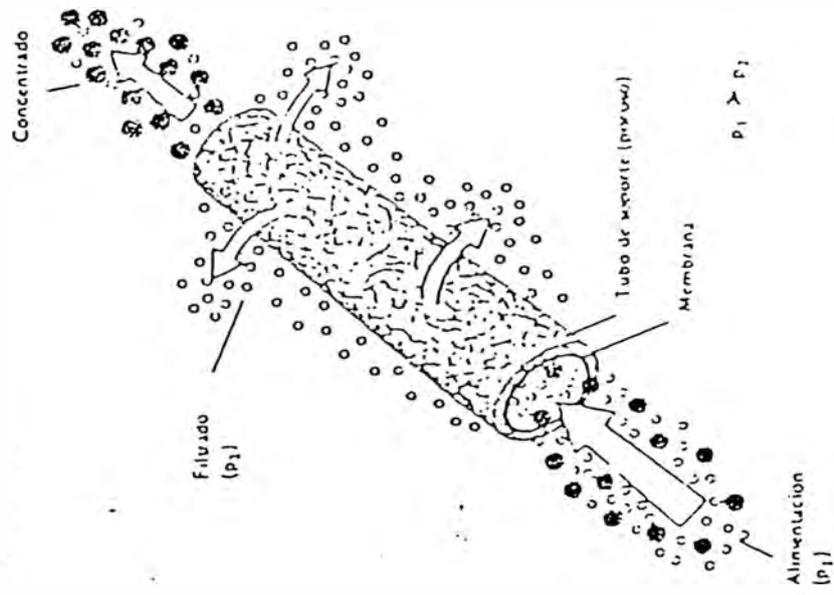
Proceso	Fases participantes	Temperatura	Presión	Fuerza separadora	Zona de retención
Microfiltración	Líquido/líquido	Hasta 60°C	Hasta 10 bar	Diferencia presión	Partículas de hasta 0,2000 μm
Ultrafiltración	Líquido/líquido	Hasta 90°C	Hasta 10 bar	Diferencia presión	Partículas de hasta 0,0100 μm
Osmosis inversa	Líquido/líquido	Hasta 45°C	Hasta 100 bar	Diferencia presión	Partículas de hasta 0,0001 μm *
Separación gases	Gas/gas	Hasta 60°C	Hasta 30 bar	Diferencia presión	Diferencia de presión parcial y solubilidad en el polímero**

- * Dependiente de las partículas (iones, moléculas) debido al diferente coeficiente de difusión, estado de oxidación y forma).
- ** Dependiente del polímero, de la concentración, de la temperatura, etc.).

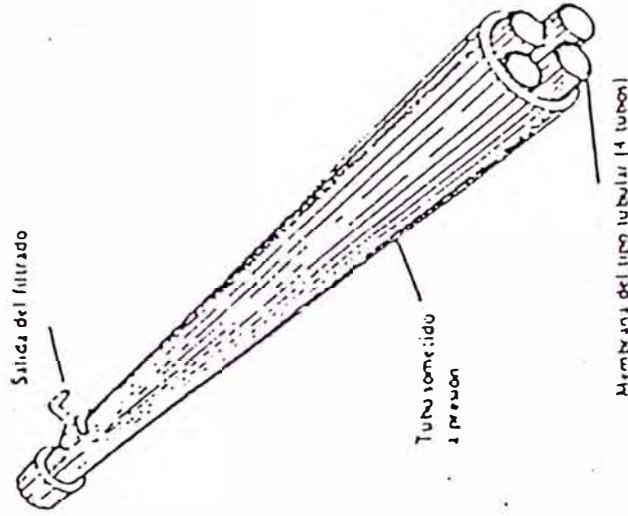
Fuente de Información (Revista) : Ingeniería Química, Junio 1986; pg. 22.

"La Técnica de las Membranas en el Tratamiento de Residuos"

Fig. III.9

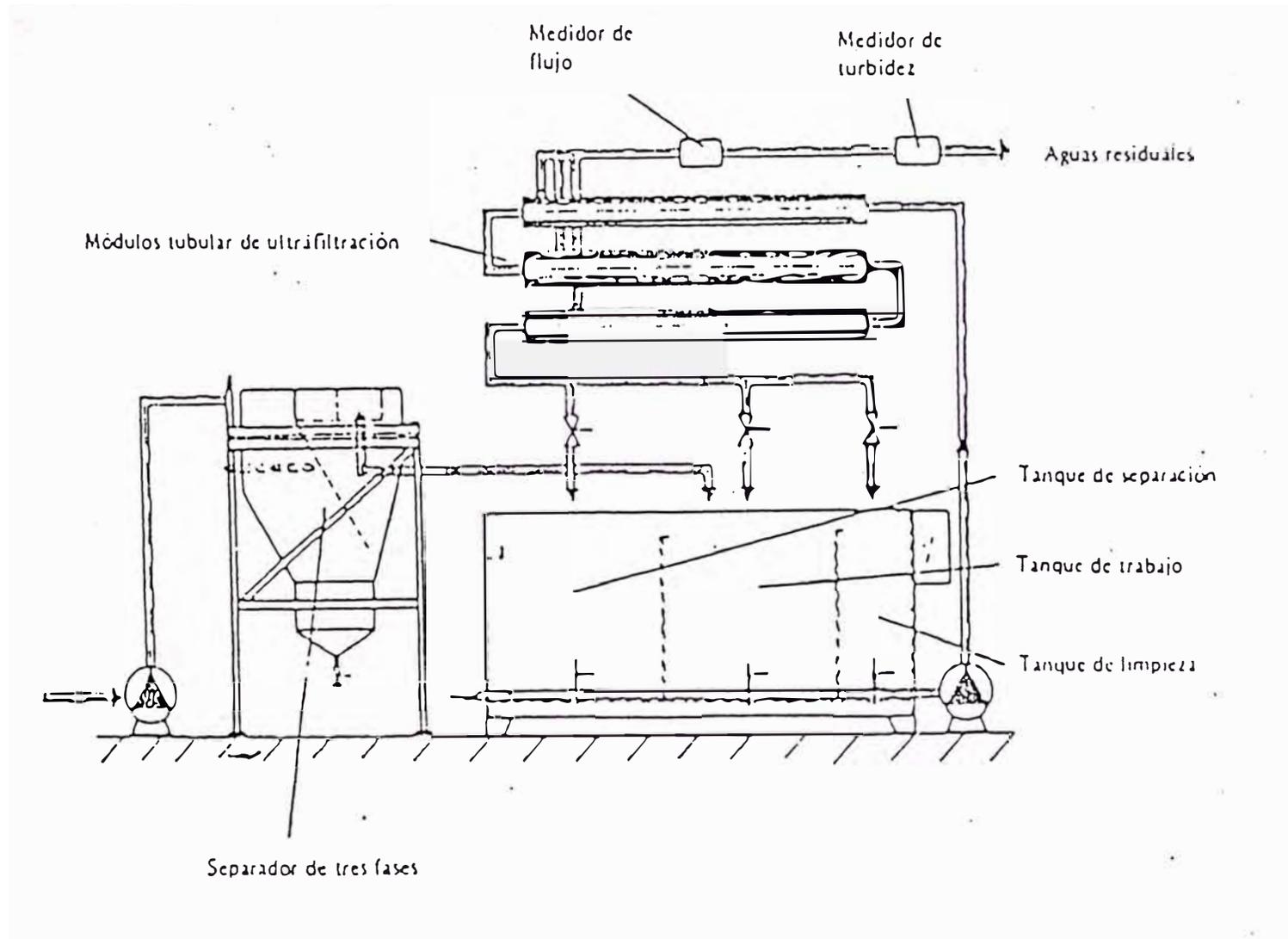


Membrana del tipo tubular para la ultrafiltración



Módulo tubular de ultrafiltración

FIG. III.10 Planta de ultrafiltración para emulsión de aceite.



III.4. SISTEMA DE TRATAMIENTO INTERMEDIO PLANTEADO PARA LOS EFLUENTES LIQUIDOS DE REFINERIA LA PAMPILLA

La filosofía de la protección ambiental ha evolucionado más allá del tratamiento de los residuos, a tal punto de reducir los costos hasta el mínimo, mediante la producción mínima posible de residuos, esto requiere tanto de la optimización de los procesos, como de la implementación de muestreos y controles más estrictos en todos los lugares necesarios, de tal manera que todas las mejoras o tratamientos a realizar, se mantengan optimizados.

En el Capítulo II del presente estudio, se mencionó, que existen tres grupos de desagües en Refinería La Pampilla: Aceitosos (de los Separadores API/CPI), Químicos (de SS.II. y de las Unidades de Lavado Caústico) y Sanitarios. Se ha enfocado, el problema de contaminación por el efluente líquido, considerando como parámetros contaminantes a los contenidos de aceites, sulfuros y fenoles.

El actual esquema de tratamiento de efluentes líquidos de Refinería La Pampilla, está dirigido sólo para la reducción del contenido de aceites. La elaboración de un esquema óptimo de tratamiento, requiere ver el problema en forma integral. El enfoque de la Tesis, es de reagrupar las diferentes fuentes y corrientes de desagües, entorno del contenido de sulfuros.

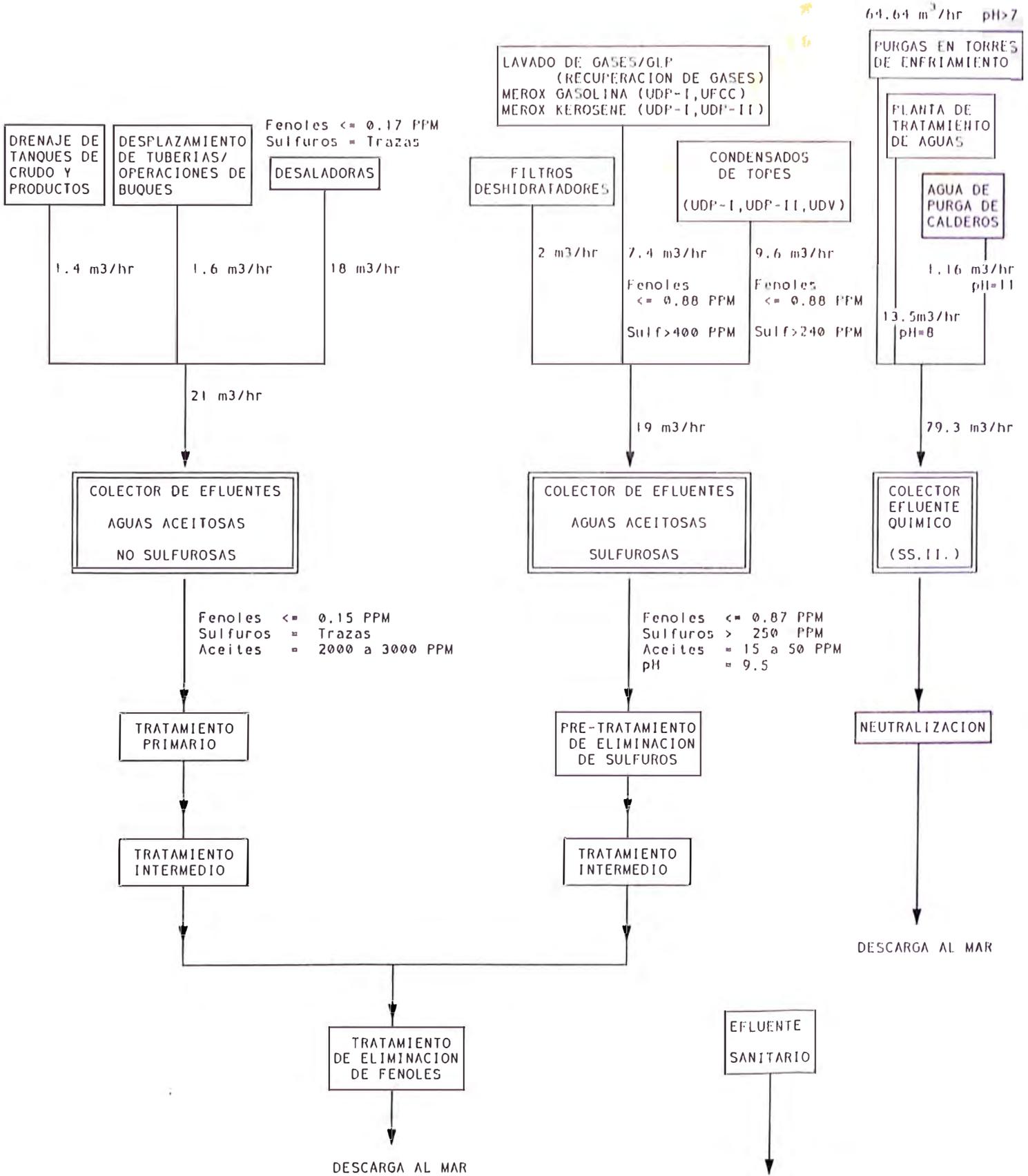
La alternativa propuesta, agrupa las diferentes corrientes de desagües, de la forma siguiente:

- Efluentes de Aguas Aceitosas
 - No sulfurosas (Corriente 1)
 - Sulfurosas (Corriente 2)
- Efluente Químico (Solamente SS.II.) (Corriente 3)
- Efluente Sanitario (Corriente 4)

En el Cuadro-III.1 se muestra la agrupación de las diferentes corrientes de desagües según la alternativa propuesta (se muestran los respectivos flujos y sus contaminantes correspondientes, según lo indicado en las Tablas II.1a y II.1b).

CUADRO III.1

AGRUPACION DE LAS DIFERENTES CORRIENTES DE DESAGUES



(A POZO SEPTICO /
COLECTOR PUBLICO)

En la Tabla III.3 se resume la comparación entre los típicos Tratamientos Intermedios para efluentes de aguas aceitosas.

En los Cuadros III.2a y III.2b se muestra el Sistema de Tratamiento Intermedio planteado e indica lo siguiente:

- La Corriente 1, luego de pasar el Tratamiento Primario, es enviada directamente a Tratamiento Intermedio por flotación. La carga al Sistema de Flotación es una emulsión agua-aceite de baja estabilidad (que requiere sólo rompimiento físico). El Sistema de Flotación por Presurización del Reciclo es el recomendado.
- La Corriente 2, con un bajo contenido de aceites, pasa directamente a Tratamiento de Neutralización y Despojamiento de Sulfuros. Esta etapa genera 2 corrientes: de fondo y de venteo.

La corriente de venteo pasa a la etapa de tratamiento para la eliminación de los sulfuros (el Proceso de Oxidación Húmeda ha sido seleccionado para esta etapa, el cual es tratado en el Capítulo IV).

La corriente de fondo constituida por una emulsión agua-aceite altamente estable (que requiere rompimiento físico-químico), es dirigida a Tratamiento Intermedio de Floculación/Flotación. La etapa de flotación, separa tanto al aceite libre como a los residuos sólidos, formados en la etapa de floculación. Normalmente, la cantidad de aceite libre no es muy significativa, pero en los casos de emergencia, la cantidad presente de aceite en la Corriente 2, si es considerable, que requiere de una etapa de Coalescencia antes de la etapa de Neutralización y Despojamiento de Sulfuros (para estos casos, la corriente 2, es direccionada desde un inicio a la etapa de flotación, para remover el aceite libre en exceso). De esta manera, se estaría recuperando gran parte del aceite libre y, se controlaría el contenido de hidrocarburos en la carga de alimentación al Sistema de Tratamiento de Neutralización y Despojamiento de Sulfuros.

Con el objeto de reducir costos en el Sistema de Tratamiento Intermedio, las etapas de flotación para las Corrientes 1 y 2, pueden ser parcialmente compartidas en la presurización del reciclo. En la Figura-III.11 se muestra el esquema.

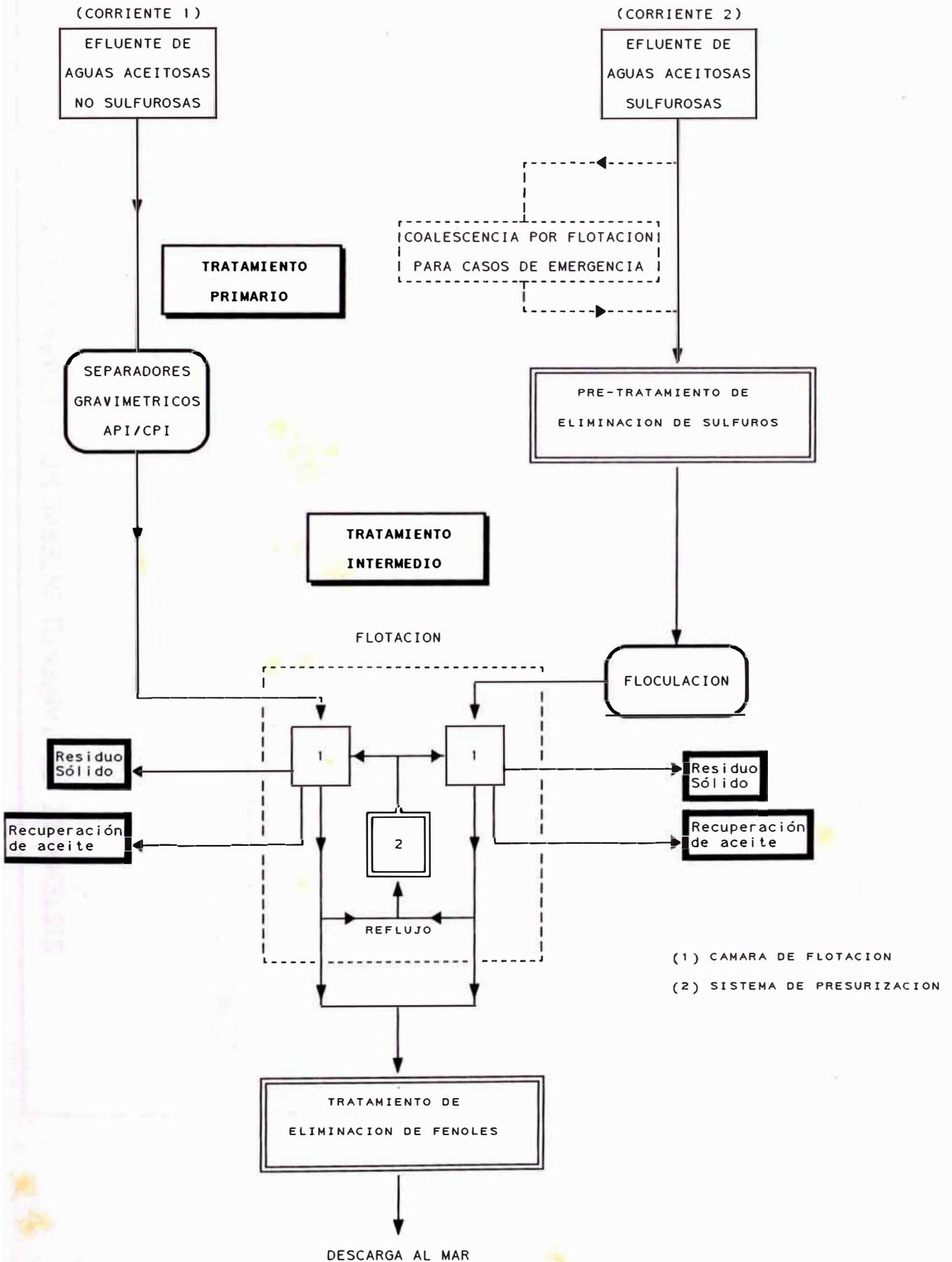
TABLA III.3

**COMPARACION ENTRE LOS TIPICOS TRATAMIENTOS INTERMEDIOS
DE EFLUENTES DE AGUAS ACEITOSAS**

TRATAMIENTO INTERMEDIO	OBSERVACIONES Y/O LIMITACIONES	REDUCCION EN EL CONTENIDO DE ACEITES
SEPARACION POR COALESCENCIA SIN USO DE AGENTES QUIMICOS	Partículas mayores de 150 micras dificultan el paso, requiriendose de regeneración continuamente.	Alrededor de 15 PPM
SEPARACION POR COALESCENCIA CON USO DE AGENTES QUIMICOS	Complementario a otros tipos de Tratamiento Intermedio (Centrifugación, Flotación, etc.)	
SEPARACION POR FLOTACION CON AIRE DISUELTO POR PRESURIZACION DEL RECICLO	OK	Alrededor de 10 PPM
MEDIANTE EL USO DE SEPARADORES CENTRIFUGOS	Altos costos operativos, su aplicación se limita a las plataformas costafuera de producción, donde las unidades de flotación con costos operativos inferiores, ocuparían demasiado espacio.	Alrededor de 10 PPM
SEPARACION POR FILTRACION CON MEMBRANAS	El tiempo de vida de los módulos tubulares es de alrededor de dos años y exige un mantenimiento riguroso. Complementario al tratamiento por flotación.	Inferior a 10 PPM

CUADRO III.2

SISTEMA DE TRATAMIENTO INTERMEDIO PLANTEADO



SISTEMA DE TRATAMIENTO INTERMEDIO - ETAPA DE FLOTACION

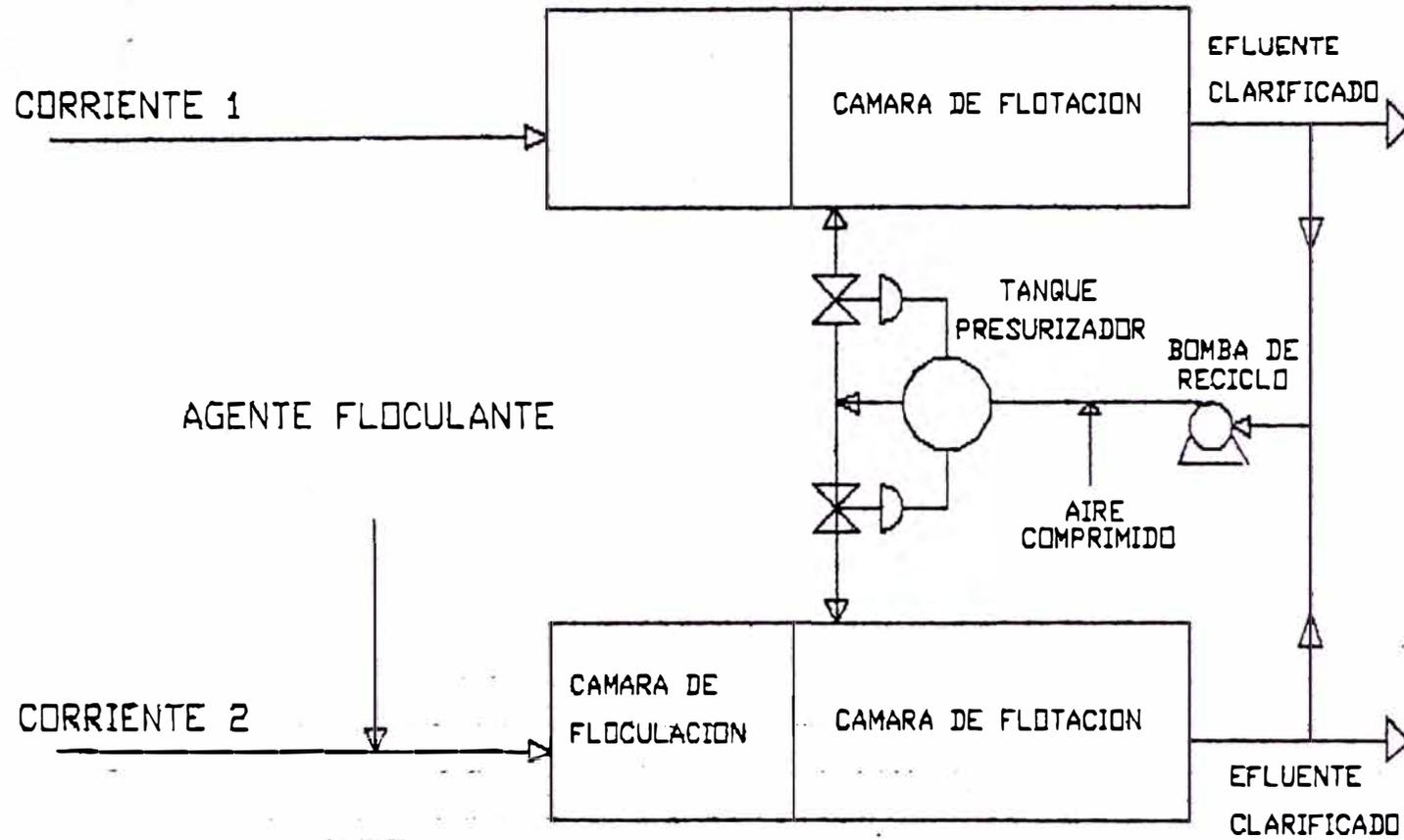


FIGURA - III.11

Cantidad de aceite recuperado en la Etapa de Tratamiento Intermedio de los efluentes líquidos de Refinería La Pampilla.

Corriente: 1

Entrada: 100 a 200 PPM (Para efectos de cálculo se está considerando 200 PPM)

Salida: 10 PPM

Corriente: 2

Entrada: 15 a 50 PPM (Para efectos de cálculo se está considerando 50 PPM)

Salida: 10 PPM

Cálculo de la cantidad de aceite recuperado:

Corriente 1:

$$\begin{aligned} & (200 \text{ PPM} - 10 \text{ PPM}) = 190 \text{ PPM} = 190 \text{ mgr/lt} = 190 \text{ gr/m}^3 \\ = & 190 \text{ gr/m}^3 * 21 \text{ m}^3/\text{hr} = 3990 \text{ gr/hr} \\ = & (3990 \text{ gr/hr}) / (0.9 \text{ gr/cm}^3) \\ = & 4433.33 \text{ cm}^3/\text{hr} \\ = & \mathbf{244.27 \text{ Bls/año}} \end{aligned}$$

Corriente 2:

$$\begin{aligned} = & (50 \text{ PPM} - 10 \text{ PPM}) = 40 \text{ PPM} = 40 \text{ mgr/lt} = 40 \text{ gr/m}^3 \\ = & 40 \text{ gr/m}^3 * 19 \text{ m}^3/\text{hr} = 760 \text{ gr/hr} \\ = & (760 \text{ gr/hr}) / (0.9 \text{ gr/cm}^3) \\ = & 844.44 \text{ cm}^3/\text{hr} \\ = & \mathbf{46.53 \text{ Bls/año}} \end{aligned}$$

$$\mathbf{\text{Corriente 1} + \text{Corriente 2} = 290.80 \text{ Bls/año}}$$

III.5. SISTEMA DE TRATAMIENTO PLANTEADO PARA EL AGUA DE LASTRE

Como se mencionó en el Capítulo II, Refinería La Pampilla cuenta con un Sistema de Tratamiento de Agua de Lastre, el que, actualmente, está fuera de servicio debido a la acumulación de borras y por no cumplir con los requerimientos de protección ambiental.

De acuerdo al Convenio MARPOL 73/78, todas las Refinerías de los países suscritos, deben contar con un sistema de recepción de agua de lastre, equipado con una estación de tratamiento, de tal forma que el efluente descargado cumpla con los requerimientos de calidad recomendados. Según MARPOL, se requiere, que las instalaciones tengan la capacidad de recibir lastre petrolero, en una cantidad equivalente al 30% del peso muerto (DWT: Toneladas de Peso Muerto), de la embarcación más grande que cargue combustible de la Refinería. Para el caso de Refinería La Pampilla, las embarcaciones más grandes son las que cargan productos negros de exportación (alrededor de 65,000 DWT), pero éstas disponen de tanques de lastre limpio, y no descargan lastre. Los buques-tanque nacionales (cabotaje) de alrededor de 25,244 DWT, tales como el Talara, Isabel Barreto, Capahuari, Trompeteros y Pavayacu, no disponen de tanques de lastre limpio, y descargan el agua de lastre cuando acoderan en el amarradero N° 1.

En el Cuadro-III.3, se muestra el esquema del Sistema de Tratamiento de Agua de Lastre planteado e indica lo siguiente:

Para una frecuencia de abastecimiento de un Buque-Tanque por semana, se presenta un Sistema de Tratamiento de Agua de Lastre, que está constituido por 2 tanques de recepción. Un tanque recibe el agua de lastre sin detergente y el otro tanque recibe el agua de lastre con detergente. Con un tiempo de reposo mínimo de 24 hr., se realiza la separación gravimétrica agua/aceite preliminar. La corriente de purga de estos tanques, con un contenido de aceites del orden de 100 a 200 PPM, es dirigida a una segunda etapa de separación agua/aceite. Esta etapa está conformada por un Sistema de Flotación, que para el caso del agua del lastre con detergente incluye un Sistema de Floculación. El Sistema de Tratamiento de Agua de Lastre, es análogo al Sistema de Tratamiento Intermedio planteado para los efluentes líquidos de la Refinería.

Cantidad de aceite recuperado por Tratamiento de agua de Lastre.

(Ver Cuadro-III.3)

Contenido de Aceites a la entrada del Tratamiento: 500 a 1000 PPM

(Para efectos de cálculo se está considerando 1000 PPM)

Contenido de Aceites a la salida del Tratamiento: 10 PPM

Cantidad de aceite recuperado por $m^3 = C_s$

$C_s = 1000 \text{ PPM} - 10 \text{ PPM} = 990 \text{ PPM} = 990 \text{ mgr/lt} = 990 \text{ gr/m}^3$

Densidad del Aceite Recuperado = $D_e = 0.9 \text{ gr/cm}^3$

Cálculo del Volumen Total de Aceite Recuperado:

Buque Nacional (Cabotaje)

DWT: 25,244 (Volumen Equivalente al 30% del DWT = $7,573 \text{ m}^3$)

Frecuencia : Semanal

Volumen de Agua Lastre descargado: $V_d = 7,573 \text{ m}^3$ (47,536.5 Bls)

Tiempo de deslatre = 6 hr

Flujo de descarga = $1,262 \text{ m}^3/\text{hr}$

Cantidad de Aceite recuperado por cada descarga: $C = V_d * C_s = 7,497,270 \text{ gr}$

Volumen de Aceite recuperado por cada descarga: $V = C / D_e = 8.3 \text{ m}^3 = 52.1 \text{ bls}$

Volumen de Aceite recuperado Anual = $52 * V = 2,709 \text{ bls}$

Variables Operativas:

Tiempo de Reposo Mínimo en el Tanque de Recepción = 24 hr

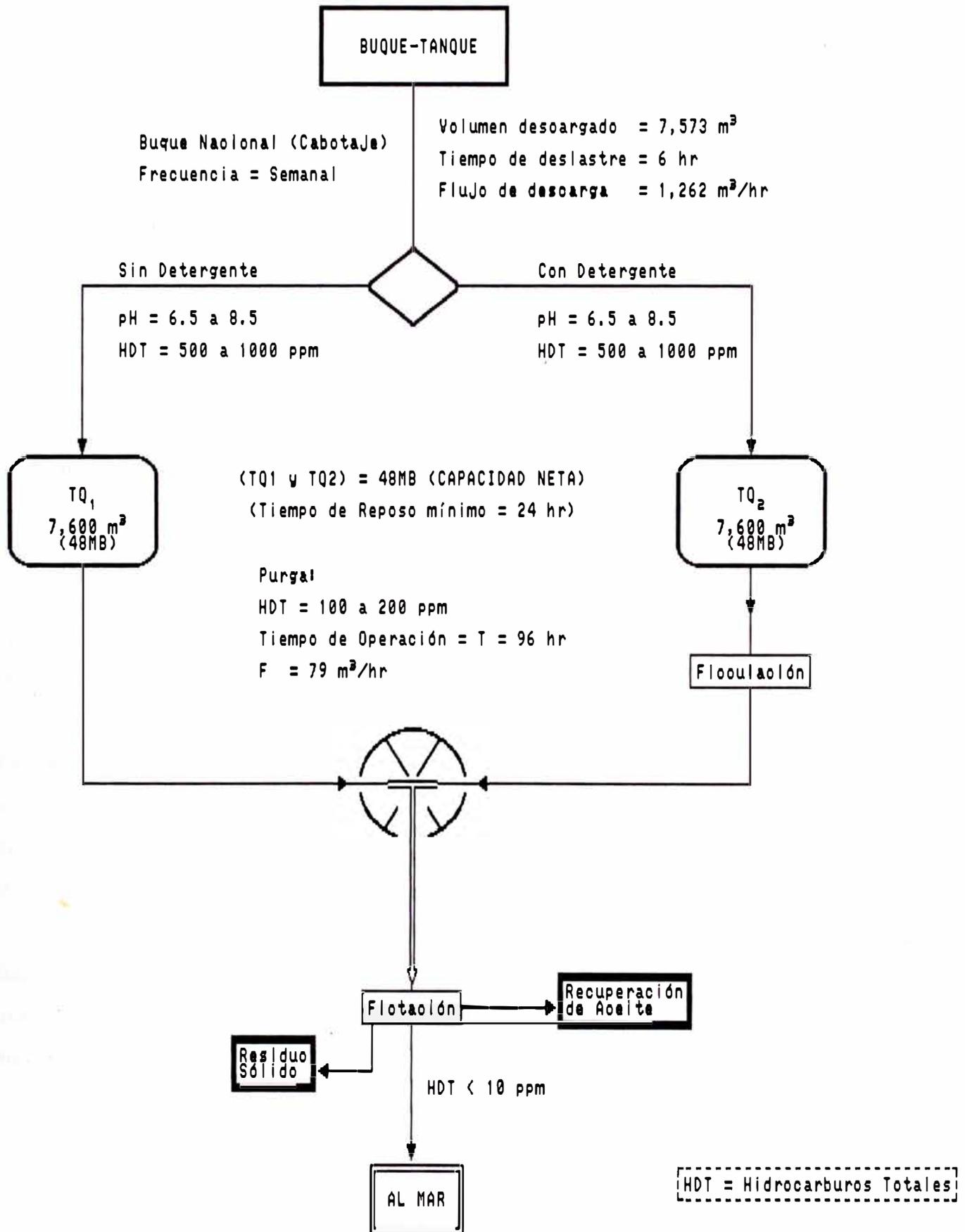
Contenido de Aceites en la Corriente de Purga = 100 a 200 PPM

Tiempo de Operación (Sistema de Flotación y Floculación) = $T = 96 \text{ hr}$

Flujo de alimentación (Sistema de Flotación y Floculación) = $F = V_d / T = 79 \text{ m}^3 / \text{hr}$

CUADRO - III.3

SISTEMA DE TRATAMIENTO DE AGUA DE LASTRE PLANTEADO



III.6. DESCRIPCION DEL SISTEMA DE FLOTACION POR PRESURIZACION DEL RECICLO

(En la Figura-III.12 se muestra los detalles de este sistema)

Etapa de Floculación

La etapa de floculación, la cual no siempre es requerida, consta, por lo general, de un tanque homogenizador con agitación y de una cámara de floculación. El sistema opera de la siguiente manera: el floculante líquido es inyectado al efluente, el cual luego de pasar a través del tanque homogenizador es dirigido a la cámara de floculación donde se debe producir la agrupación de las partículas suspendidas y luego, pasar a la cámara de flotación.

Etapa de Presurización

Esta etapa se presenta de dos formas:

En la primera, el aire de planta es inyectado al efluente en el tramo de tubería anterior a la bomba presurizadora y de ahí, el efluente presurizado pasa a la cámara de flotación.

En el segunda, el aire de planta es inyectado al efluente después de la bomba de presurización y luego, pasa a un tanque presurizador provisto de un colchón de aire y venteo, donde se promueve la saturación del efluente; a continuación, el efluente es enviado a la cámara de flotación. Este sistema es más costoso pero su funcionamiento es muy estable.

En algunos casos, en lugar de inyectar aire de planta se provee a la bomba presurizadora con un dispositivo de succión de aire atmosférico, lo cual hace que la capacidad requerida de la bomba sea mayor.

Etapa de desnatación y remoción de lodos

Para retirar la nata formada sobre la superficie del líquido se utiliza algún tipo de desnatador, tal como del tipo rotatorio provisto con paletas de material oleofílico, que empujan la nata a un pozo colector o a una tubería colectora.

Para la remoción de lodos, algunos sistemas cuentan con colectores y barredores rotatorios (similares a los de los separadores API).

Salida del efluente tratado

El efluente tratado pasa por tuberías colocadas en la parte inferior de la cámara de flotación y, en los casos en que se cuenta con una placa retenedora de nata, el efluente pasa por debajo de ésta y sobre el vertedero hacia la tubería de salida del Sistema de Flotación.

Materiales de construcción

Generalmente, los sistemas de flotación con aire son proporcionados íntegramente por compañías especializadas en equipos de tratamiento de efluentes. Estas unidades, tipo paquete, son construidas totalmente de acero y pueden ser adquiridas en capacidades hasta de 1000 gln/min (63 lts/seg). Si se necesitase construir unidades de mayor capacidad, la cámara de flotación puede construirse sobre o debajo del nivel del terreno y puede ser de acero, concreto armado o con paredes de locetas.

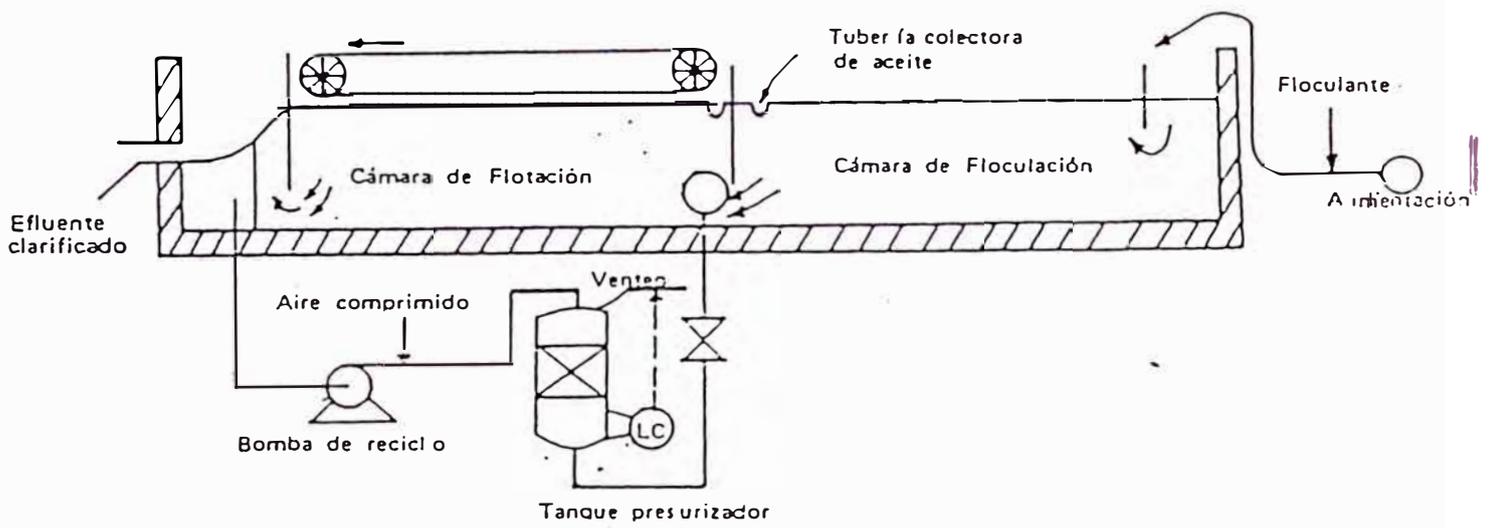


FIG.III.12- DETALLE DE UN SISTEMA DE FLOTACION CON AIRE – CON INYECCION DE FLOCULANTE

Consideraciones básicas de diseño

- Si se emplean floculantes en este proceso, el tanque homogenizador debe proveer un tiempo de residencia de 2 a 5 minutos. La cámara de floculación debe proveer un tiempo de retención de 5 a 20 minutos. Las firmas suministradoras del equipo fijan el tiempo exacto requerido en base a la concentración del aceite y sólidos suspendidos en el efluente de los separadores gravimétricos (API/CPI), así como el tipo de floculante a usar.
- El sistema de presurización debe contar con una bomba que permita presurizar el efluente en el rango de 30-50 psig. El tanque presurizador debe proveer un tiempo de retención de 1 a 2 minutos; el exceso de aire disuelto que se logra, generalmente corresponde al 50% del nivel de saturación a la presión atmosférica. La fracción del efluente presurizada debe ser entre el 20 y 50% del flujo total. En algunos casos, se presuriza el efluente entre 45 y 120 psig, siendo la fracción presurizada entre el 10 y 30% del flujo total. El consumo promedio de aire comprimido varía entre 15 y 50 litros normales de aire por metro cúbico de efluente tratado.
- La cámara de flotación, por lo general, es abierta a la atmósfera; pero, en algunos casos, se mantiene al vacío. En los casos en que se mantiene al vacío, resulta más costosa (por lo que es poco utilizada esta variación), pero permite intensificar la formación de burbujas y reducir el espacio necesario para su instalación. La altura de la cámara de flotación varía entre 2 y 4 metros, aunque puede ser más baja para unidades pequeñas. La cámara de flotación debe proveer un tiempo de residencia de 15 a 20 minutos.
- La entrada del efluente a la cámara de flotación debe ser a la altura de la mitad superior del aparato. La salida del efluente tratado debe estar en el tercio inferior de la cámara. La salida del efluente tratado debe situarse a una altura tal, que no haya la posibilidad de que los lodos acumulados lleguen hasta ese punto. La salida del efluente puede ser por vertederos o por tuberías.
- El retiro de la nata se hace eficientemente mediante desnatadores del tipo rotatorio, tales como los rotatorios rectangulares; que consisten de una serie de paletas construidas con

material del tipo olefilico (madera por ejemplo) y que están accionadas por una cadena, que empuja la nata hacia un pozo colector.

- En algunos casos, se incluye en el diseño una cámara de distribución antes de la cámara de flotación, especialmente, en los casos en que no se cuenta con cámaras de floculación. En esta cámara se tranquiliza el flujo antes de entrar a la cámara de flotación y además, se eliminan las burbujas gruesas que hayan podido formarse a la entrada.

Diseño básico de un Sistema de Flotación con aire disuelto por presurización del reciclo

En las Tablas III.4, III.5 y III.6 se muestran los cálculos siguientes:

Diseño básico de una Cámara de Flotación.

Cálculo del aire requerido para la saturación.

Cantidad de aire que se liberaría al efluente alimentado en la Cámara de Flotación.

Fuente de Información:

American Petroleum Institute (API)
Manual on Disposal of Refinery Wastes
Volume on Liquid Wastes, 1969
Chapter 5 : Oil-Water Separator Process Design

TABLA - III.4

DISEÑO BASICO DE UNA CAMARA DE FLOTACION

Dw (gr/cc)	Do (gr/cc)	Dw-Do (gr/cc)	dp (cm)	v (poises)	Va (pies/seg)	Vh (pies/min)	Qe (m3/hr)	r = Qr/Qe	Qr=Qe (m3/hr)	Qn=Qe+Qr (pies3/min)	At (pies2)	B (m)	H (m)	Fd	Ah (pies2)	L (m)
DATO	DATO		DATO	DATO			DATO							FIG.5.3 API		
0.9961	0.9067	0.0894	0.015	0.0079	0.00455	3.00	25	0.42857	10.714286	21.0	7.01	1.14	0.57	1.54	118.46	9.64
														Vd (pies/min)	Volumen (pies3)	t (min)
														0.177	221.7244	10.85

T=30°C (TEMPERATURA DE DISEÑO)

Dw=DENSIDAD DEL AGUA

Do=DENSIDAD DEL ACEITE

v=VISCOSIDAD DINAMICA DEL EFLUENTE A LA TEMPERATURA DE DISEÑO

(FIG.5.2 MANUAL API)

g=32.2 pies/seg²

dp=DIAMETRO DE LA PARTICULA

Va=VELOCIDAD ASCENSIONAL DE UNA GOTTA DE ACEITE (CONSIDERANDO SOLAMENTE EL EFECTO GRAVIMETRICO)

= $g \cdot (D_w - D_o) \cdot dp^2 / (18 \cdot v)$ (LEY DE STOKES)

Vh=VELOCIDAD HORIZONTAL

= $15 \cdot V_a \leq 3$ pies/min

Qn = CAUDAL NETO = CAUDAL DE EFLUENTE A TRATAR (DE DISEÑO) + CAUDAL RECIRCULADO

Qn = Qe + Qr

At=AREA TRANSVERSAL MINIMA

= Q_n / V_h

B=ANCHO MINIMO DE LA UNIDAD DE FLOTACION

H=PROFUNDIDAD MINIMA DE LA UNIDAD DE FLOTACION

H/B = RELACION QUE DEBE ESTAR ENTRE UN RANGO DE 0.3 A 0.5

= 0.5 (RECOMENDADO POR EL API)

At=B*H

At=AREA HORIZONTAL MINIMA

= $F_d \cdot (Q_n / V_a)$ H = 0.5 * B

Fd=FACTOR DE DISEÑO (BASADO EN LOS EFECTOS DE TURBULENCIA Y CORTO-CIRCUITO)

r=RELACION DE VELOCIDADES = V_h / V_a

CON EL VALOR DE R SE OBTIENE Fd EN LA FIG.5.3 EN EL MANUAL DE LA API

Ah=B*L

L=Ah/B

VOLUMEN MINIMO = B*H*L L=LARGO MINIMO DE LA UNIDAD DE FLOTACION

t=TIEMPO DE RESIDENCIA = VOLUMEN/Qn, min.

RANGO EN QUE DEBE ESTAR COMPRENDIDO : 10 < t < 40

Vd=VELOCIDAD DE DESBORDAMIENTO = Q_n / Ah , pies/min

RANGO EN QUE DEBE ESTAR COMPREDIDA : 0.134 < Vd < 0.334 (1 a 2.5 GPM/pie²)

NOTA- EL DISEÑO BASICO DE UNA CAMARA DE FLOTACION SE HA DE REALIZAR DE ACUERDO A LAS BASES DE DISEÑO DE UN SEPARADOR API. PARA EL DISEÑO FINAL EL VALOR DE LA VELOCIDAD ASCENSIONAL DEBE SER CORREGIDO DE ACUERDO VALORES OBTENIDOS DE FUENTE ALGUNA O EXPERIMENTALMENTE.

TABLA - III.5

CALCULO DEL AIRE QUE SE REQUIERE PARA LA SATURACION (Ga)

P (atm)	H (atm)	X=P/H (mol aire/mol total)	T (°C)	d (gr/lt)	So (gr.aire/lt.solución)	Qe (m3/hr)	r = Qr/Qe	Qr = rQe (lit/min)	Ga=So*Qr (gr/min)	V° (lit/min)	R (pies3/gln)
5.08	77100	0.0000659	30	996.10	0.10579	50	1.00	833.33	88.1565	68.13	0.011

$P=HX$ (LEY DE HENRY)

H=CONSTANTE DE HENRY (VALOR OBTENIDO EN EL MANUAL DEL ING.QUIMICO)

X=FRACCION MOLAR DEL AIRE

P=PRESION PARCIAL DEL AIRE

T=TEMPERATURA DE SATURACION (TEMP.DE EQUILIBRIO EN EL TANQUE DE PRESURIZACION)

d=DENSIDAD DEL AGUA

PM_a =PESO MOLECULAR DEL AIRE=29 gr/mol-gr

PM_w =PESO MOLECULAR DE AGUA=18 gr/mol-gr

S_o =SOLUBILIDAD DEL AIRE EN EL AGUA= $X \cdot PM_a \cdot d / (1-X) \cdot PM_w$

Q_e =CAUDAL DE EFLUENTE = $Q_{e1} + Q_{e2}$

Q_r =CAUDAL RECIRCULADO = $Q_{r1} + Q_{r2}$

G_a =FLUJO DE AIRE QUE SE REQUIERE PARA LA SATURACION

V° =VOLUMEN DE AIRE REQUERIDO MEDIDO A CONDICIONES NORMALES

($P=1$ atm, $T=0^\circ\text{C}=273^\circ\text{K}$)

R=RANGO EN QUE DEBE ESTAR APROXIMADAMENTE EL VOLUMEN DE AIRE REQUERIDO

= $0.5/100 < V^\circ(\text{pies}^3)/Q_r(\text{gln}) < 1/100$

TABLA - III.6

CANTIDAD DE AIRE QUE SE LIBERARIA AL EFLUENTE ALIMENTADO EN LA CAMARA DE FLOTACION

Ga (gr/min)	V° (lit/min)	X (%)	V°f=X*V° (lit/min)	Qe (m3/min)	R=V°f/Qe (lit/m3)
88.16	88.13	0.75	51.0975	0.83	61.32

Ga=FLUJO DE AIRE LIBERADO

V°=VOLUMEN DE AIRE MEDIDO EN CONDICIONES NORMALES

X=PORCENTAJE DE SATURACION DEL AIRE A LAS CONDICIONES DE DISEÑO

V°f=VOLUMEN FINAL DE AIRE SATURADO, MEDIDO A LAS CONDICIONES NORMALES

Qe=CAUDAL DE EFLUENTE A TRATAR

R=VOLUMEN DE AIRE LIBERADO/VOLUMEN DE EFLUENTE A TRATAR

= V°f/Qe , lit/m³ (RANGO ADECUADO: 15<R<65)

CAPITULO IV

ESTUDIOS DE PROCESOS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES LIQUIDOS SULFUROSOS/FENOLICOS

IV.1. GENERALIDADES

El objetivo de un sistema de tratamiento de efluentes líquidos sulfurosos/fenólicos es minimizar los daños al medio ambiente. Para tal fin, se han desarrollado diversos métodos de tratamiento, cada uno con alcances diferentes.

Las fuentes principales que dan origen a los efluentes líquidos sulfurosos/fenólicos en una refinería son:

El efluente del tratamiento de lavado cáustico, que se da a ciertos productos (GLP, Kerosene y Gasolinas) con la finalidad de remover el sulfuro de hidrógeno y los mercaptanos, a fin de que estas corrientes se ciñan a las especificaciones prescritas para el mercado. En la Tabla-IV.1 se muestra los consumos típicos de cáusticos (soda cáustica) en refinerías.

El efluente de los condensadores de las corrientes de tope de las Unidades de Destilación (Primaria y FCC).

El efluente de las desaladoras de crudo.

En Refinería La Pampilla, los productos que son tratados en las unidades de lavado cáustico son:

GLP (De la Unidad de Recuperación de Gases)

Gasolina Base (De la Unidad de Destilación Primaria I)

Gasolina de craqueo (De la Unidad FCC)

Kerosene (De las Unidades de Destilación Primaria I y II)

TABLA IV.1

CONSUMO CAUSTICO TIPICO EN REFINERIAS DE PETROLEO

UNIDAD DE PROCESO	SERVICIO DE TRATAMIENTO	DENSIDAD TIPICA °BAUME	VALORES DE CONSUMO TIPICOS LB NaOH / 1000 Bbl
DESTILACION PRIMARIA			
DESALADORA	CONTROL pH	3.5	VARIOS
GASOLINA	REMOCION DE H S	10	2 - 2000
KEROSENE	REMOCION DE ACIDOS NAFTENICO	3	4 - 40
DIESEL	REMOCION DE ACIDOS NAFTENICO	3	4 - 40
FCC			
GLP	REMOCION DE RSH, H S	10	2 - 80
GASOLINA	REMOCION DE RSH, H S	10	50 - 250
MEROX (CON CONVERTIDOR CATALITICO)			
GASOLINA	REMOCION DE RSH, H S	10	5 - 20
KEROSENE	REMOCION DE RSH	10	5 - 30
TURBO	REMOCION DE RSH	10	5 - 30
TRATAMIENTO DE AGUAS			
INTERCAMBIO IONICO	REGENERACION	2 - 20	VARIOS

Fuente de Información : American Petroleum Institute (API)
 Manual on Disposal of Refinery Wastes
 Volume on Liquid Waste
 Chapter 10: Stripping, Extraction, Adsorption and Ion Exchange
 Chapter 13: Biological Treatment
 Chapter 15: Common Refinery Wastes and Process Summaries

En la Tabla-IV.2 se muestra un reporte de análisis de laboratorio, realizado a las principales fuentes de aguas sulfurosas/fenólicas en Refinería La Pampilla.

Las reacciones químicas principales que se desarrollan en una unidad de lavado cáustico son:



Las corrientes efluentes que están constituidas por soluciones cáusticas gastadas, contienen compuestos de sodio, tales como: sulfuro, bisulfuro, carbonato, bicarbonato, y otros compuestos de sodio de naturaleza surfactante (formadores de emulsiones aceite/agua) como los mercáptidos, naftenatos y cresilatos. Todos estos compuestos inciden también en la demanda química y bioquímica de oxígeno (DQO y DBO) del efluente total de la planta, de tal manera, que al descargarse éste directamente a algún cuerpo de agua (el mar), puede removerse significativamente el contenido de oxígeno disuelto, en perjuicio de la flora y fauna que se desarrollan en estos medios.

TABLA IV.2

**CARACTERISTICAS DEL AGUA DE LOS ACUMULADORES DE TOPE
DE LAS FRACCIONADORAS Y DE LA SODA GASTADA EN LAS
UNIDADES MEROX DE REFINERIA LA PAMPILLA**

AGUA DE LOS ACUMULADORES DE TOPE

UNIDAD	AMONIACO mg/Lt	SULFUROS mg/Lt	pH a 25 °C
PRIMARIA I (11 - D - 3)	282	156	7.0
PRIMARIA II (211 - D - 12)	172	138	7.0
FCC (13 - D - 12)	1467	1976	9.0
VACIO (11 - E - 30/31)	583	384	6.9

SODA GASTADA

UNIDAD	FENOLES mg/Lt	SULFUROS mg/Lt
PRELAVADO GASOLINA PRIMARIA I	1.6	23120
PRELAVADO GLP RECUPERACION DE GASES	0.4	65160
MEROX GASOLINA FCC	1.8	6480
MEROX KEROSENE PRIMARIA I	0.4	385
MEROX KEROSENE PRIMARIA II	0.6	440

Fuente de Información : Laboratorio RELAPA, 1995
Dpto Técnico - Función Refinación
PETROPERU S.A.

IV.2. METODOS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES LIQUIDOS SULFUROSOS/FENOLICOS

Los métodos y tecnologías de tratamiento actual comprenden los siguientes procesos:

Neutralización y Despojamiento con vapor.

Oxidación Húmeda.

Incineración Termal.

Oxidación Húmeda-Catalítica.

Oxidación "Supercritical Water".

Oxidación con Ozono.

Oxidación con Peróxido de Hidrógeno.

Oxidación por Electrodestrucción.

Tratamiento con Sulfato de Fierro.

Oxidación Liquid-Redox.

Oxidación Biológica.

Procesos de separación para eliminación de fenoles.

IV.2.1. NEUTRALIZACION Y DESPOJAMIENTO CON VAPOR

La primera etapa de este proceso consiste en el tratamiento con ácido para la neutralización, favoreciendo, en el equilibrio químico, la existencia de la fase volatilizable o despojable (H_2S), que luego, en una segunda etapa, es removida mediante despojamiento con vapor. La corriente de venteo es dirigida a tratamiento posterior. En la Tabla-IV.3 se muestran las diversas formas de oxidación del H_2S .

La operación de despojamiento con vapor puede ser con o sin reflujo, dependiendo esto de la concentración de sulfuros en la alimentación y del tratamiento posterior elegido para la corriente de venteo.

El despojamiento con reflujo es aplicado, generalmente, para alimentaciones superiores a 20 m^3/hr con elevadas concentraciones de sulfuros, superiores a 10000 PPM, de tal manera que la corriente de venteo sea rica en H_2S y poder llevarse a cabo la recuperación de azufre, mediante algún proceso posterior (Proceso de Incineración Clauss, Proceso Aqua-Clauss, etc).

El despojamiento sin reflujo (caso a tratar) es aplicado, generalmente, para alimentaciones inferiores a 25 m^3/hr con concentraciones de sulfuros inferiores a 1000 PPM; de tal manera, que la corriente de venteo sea un vapor condensable rico en H_2S , de tal forma de podersele aplicar favorablemente un tratamiento posterior para la conversión de sulfuros en sulfatos (Oxidación húmeda, Incineración Termal, etc.).

En la Figura-IV.1 se muestra la Operación de Despojamiento con vapor con reflujo y sin reflujo.

En la Figura-IV.2 se muestra un Diagrama de flujo básico del proceso de Neutralización y Despojamiento sin reflujo.

TABLA IV.3

OXIDACION DEL ACIDO SULFHIDRICO (H₂S)

OXIDANTE	CONDICIONES	PRODUCTOS PRINCIPALES
O ₂ (aire)	LLAMA + AIRE EN EXCESO	SO ₂
O ₂ (aire)	LLAMA + H ₂ S EN EXCESO	AZUFRE
O ₂ (aire)	SOLUCION ACUOSA DE H ₂ S	AZUFRE
O ₂ (aire)	OXIDACION HUMEDA (pH >= 13)	(SO ₄) ⁼
O ₂ (aire)	INCINERACION TERMAL (pH >= 13)	(SO ₄) ⁼
O ₂ (aire)	INCINERACION TERMAL (6 < pH <8)	SO ₂
SO ₂	TEMPERATURA ALTA + CATALIZADOR	AZUFRE
SO ₂	SOLUCION ACUOSA	AZUFRE, ACIDOS POLITIONICOS
H ₂ SO ₄	ACIDO CONCENTRADO	AZUFRE, SO ₃
H ₂ O ₂	SOLUCION NEUTRA	AZUFRE
H ₂ O ₂	SOLUCION ALCALINA	(S ₂ O ₃) ⁼ , (SO ₄) ⁼
Na ₂ O ₂	SISTEMA SECO A ALTA TEMPERATURA	Na ₂ S, Na ₂ S _x
O ₃ (OZONO)	SOLUCION ACUOSA	AZUFRE, H ₂ SO ₄
HNO ₃	SOLUCION ACUOSA CONCENTRADA	H ₂ SO ₄
NO	CATALISIS CON GEL DE SILICE	AZUFRE
(NO ₂) ⁻	5 < PH < 7	AZUFRE, NO
(NO ₃) ⁻	8 < PH < 9	AZUFRE, NH ₃
Cl ₂ (CLORO)	REACCION GASEOSA, Cl ₂ EN EXCESO	SCl ₂
Cl ₂ (CLORO)	REACCION GASEOSA, H ₂ S EN EXCESO	AZUFRE
Cl ₂ (CLORO)	SOLUCION ACUOSA, Cl ₂ EN EXCESO	H ₂ SO ₄
I ₂ (YODO)	SOLUCION ACUOSA	AZUFRE
Fe ³⁺	SOLUCION ACUOSA	AZUFRE

Fuente de Información : American Petroleum Institute (API)
 Manual on Disposal of Refinery Wastes
 Volume on Liquid Wastes
 Chapter 11: Oxidation

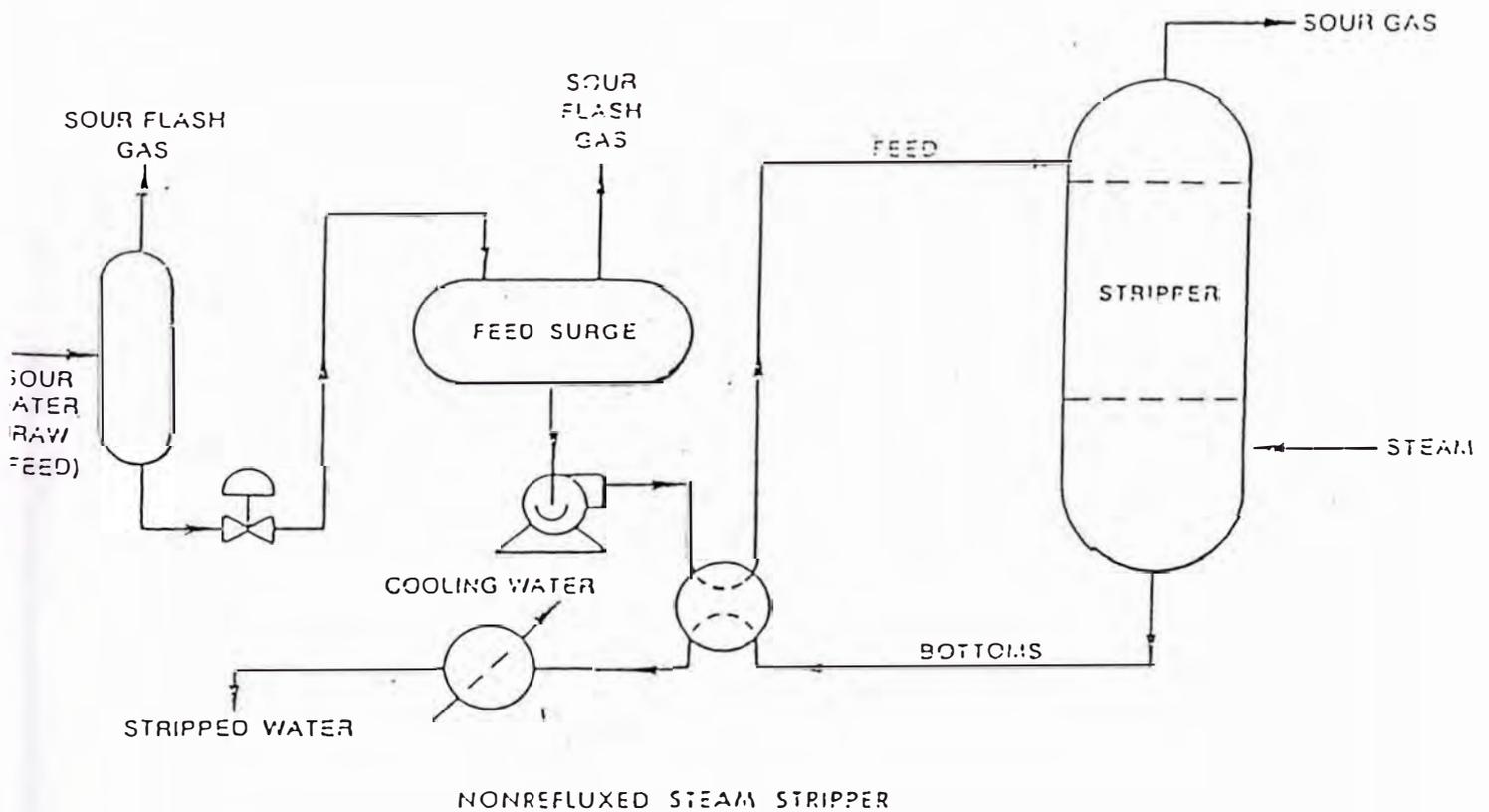
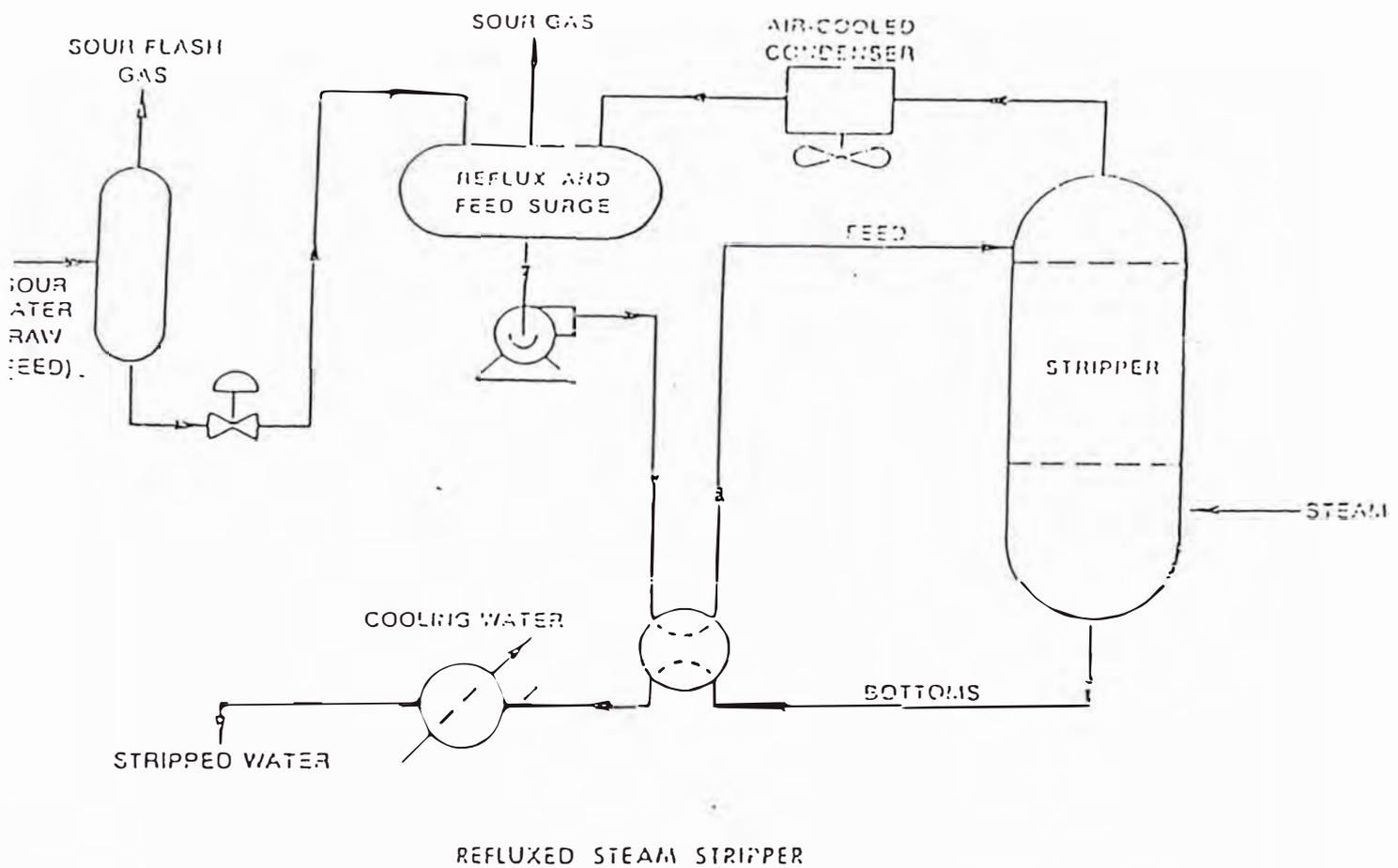


Figura IV.1.-
 Diagramas de Flujo Típicos de Despojamiento con Vapor
 (Despojamiento con Reflujo y Despojamiento sin Reflujo)

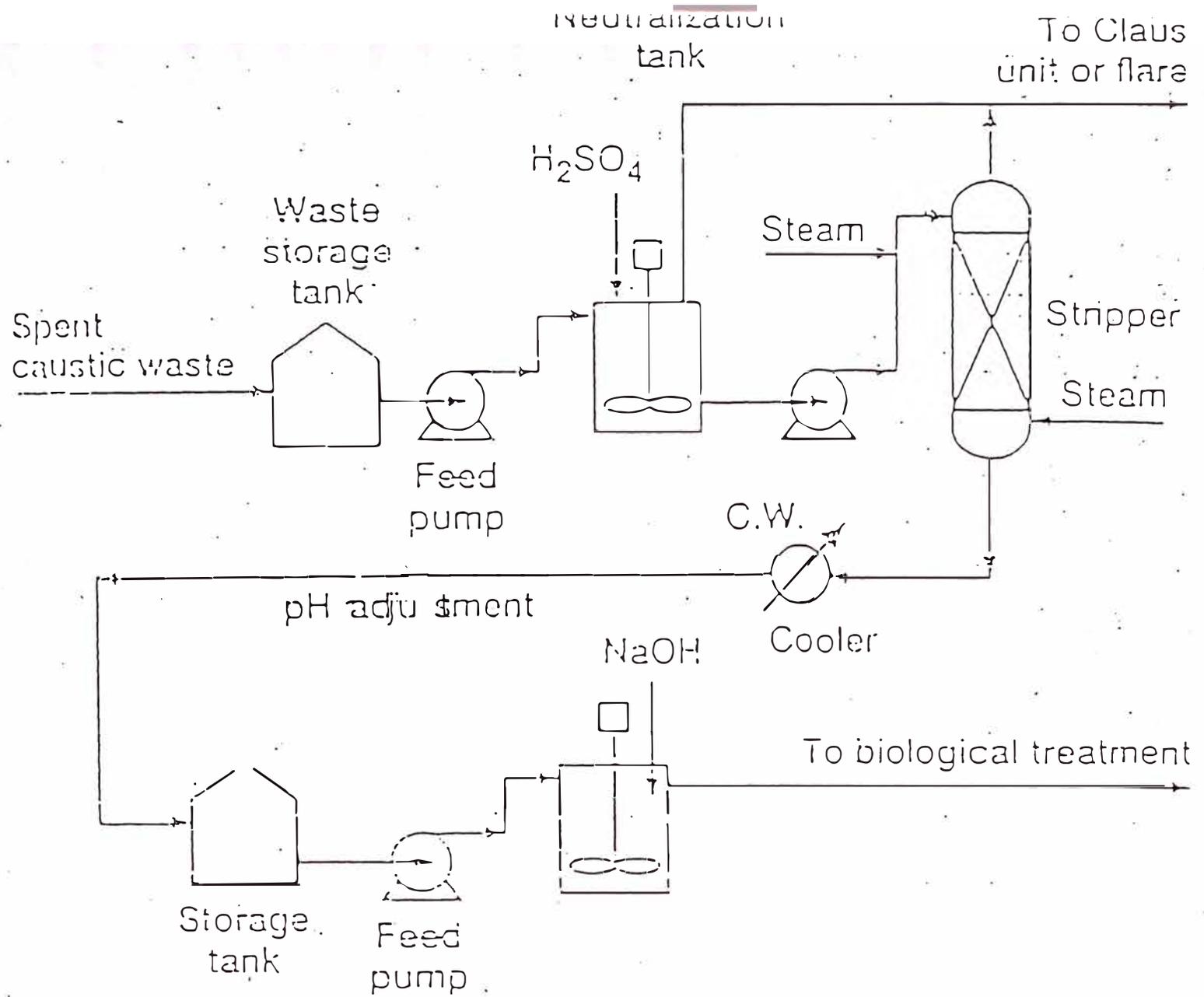


Figura IV.2.-
Diagrama de Flujo Típico Neutralización / Despojamiento con Vapor

Reacciones Químicas de Neutralización



Condiciones de Operación típica de Despojamiento con vapor sin reflujo.

pH de alimentación	5 - 7 (a pH = 5 casi todo el H ₂ S está presente como un gas asociado y puede ser eliminado fácilmente)
Temperatura de alimentación	40 - 110 °C
Temperatura de fondo	100 - 130 °C
Presión de fondo	3 - 20 psig

Ventajas y desventajas del Proceso de Neutralización y Despojamiento sin reflujo

Ventajas:

Este proceso sirve como etapa de pretratamiento a procesos de Oxidación Biológica, reduciendo altamente el contenido de sulfuros en la corriente efluente. La concentración de sulfuros en la corriente de venteo se eleva a niveles adecuados, de tal manera, que esta corriente pueda ser sometida favorablemente a algún tratamiento posterior, tal como la Oxidación Húmeda a alta presión. La reducción del contenido de compuestos tóxicos por agotamiento se muestra en la Tabla-IV.4.

Desventajas:

El efluente de este proceso puede tener aún alta las demandas química y bioquímica de oxígeno (DQO y DBO), porque la mayor porción de los constituyentes orgánicos no son afectados en el proceso de agotamiento. El problema de las suspensiones o emulsiones de aceites puede ser solucionado con un tratamiento del tipo intermedio, después de la operación de neutralización y despojamiento. Para los constituyentes orgánicos miscibles, tal como los fenoles, el tratamiento biológico puede ser recomendable si las condiciones lo permiten.

TABLA IV.4

DESPOJAMIENTO CON VAPOR

REMOCION DE :		
SULFURO DE HIDROGENO AMONIACO FENOLES CIANUROS		
PERFORMANCE DE OPERACION		
	INGRESO (ppm)	FONDOS (ppm)
SULFUROS	100 - 10,000	1 - 3
AMONIACO	50 - 7,000	3 - 10
FENOLES	50 - 500	10 - 50
CIANUROS	0 - 5	0 - 0.5
PROBLEMAS OPERATIVOS		
pH ADECUADO ENSUCIAMIENTO OBSTRUCCION / INUNDACION SOBRECARGA		

Fuente de Información : American Petroleum Institute (API)
Manual on Disposal of Refinery Wastes
Volume on Liquid Waste
Chapter 10: Stripping, Extraction, Adsorption and
Ion Exchange

esumen de las etapas de tratamiento requeridas

Neutralización y Despojamiento con Vapor / Tratamiento de la corriente de venteo (eliminación de sulfuros).

Tratamiento Intermedio de la corriente de fondo.

Tratamiento para eliminación de fenoles (y sulfuros residuales).

IV.2.2. OXIDACION HUMEDA

Este proceso fue desarrollado a mediados de los años 40, para la recuperación de la vainillina (Aceite de Vainilla). En los últimos 30 años, este proceso ha sido ampliamente utilizado en el tratamiento de soluciones cáusticas gastadas.

La oxidación húmeda es una alternativa que reemplaza al método tradicional de oxidación por aireación, el cual requería de un estanque de capacidad suficiente para retener el agua durante varias semanas. Con el método de aireación se ha llegado a conseguir reducciones en el contenido de aceites de 50 a 10 PPM de los efluentes de los separadores gravimétricos (API/CPI), como también en el contenido de sulfuros y fenoles, pero no muy significativas en estos dos últimos como para poder impedir la contaminación, requiriéndose de un sistema de tratamiento posterior.

El proceso de oxidación húmeda es un tipo de oxidación en fase líquida, de compuestos orgánicos e inorgánicos; los contaminantes orgánicos oxidan a CO_2 y H_2O , y los inorgánicos (caso de los sulfuros) a tiosulfatos y/o sulfatos. Es ideal para efluentes líquidos que son relativamente diluidos como para ser incinerados. En la Figura-IV.3 se muestra un diagrama de flujo típico del proceso, y en la Figura-IV.4 se muestra un esquema idealizado del porcentaje de oxidación versus los porcentajes correspondientes a las demandas de oxígeno (DQO, DBO y DTO).

En este proceso, la velocidad de reacción no es muy sensible a la presión, como es con la temperatura. La idea básica es realzar el contacto entre el oxígeno y la solución acuosa conteniendo los contaminantes. La estequiometría para el suministro del oxígeno y la presión necesaria para controlar la evaporación, son parámetros claves.

La inyección de vapor se proporciona cuando sea necesario, para llevar y mantener la alimentación a la temperatura de reacción, especialmente cuando los niveles de sulfuros están por debajo de lo requerido para poder aprovechar el calor de reacción.

Comercialmente, el proceso de oxidación húmeda ha sido desarrollado a baja, mediana y alta presión.

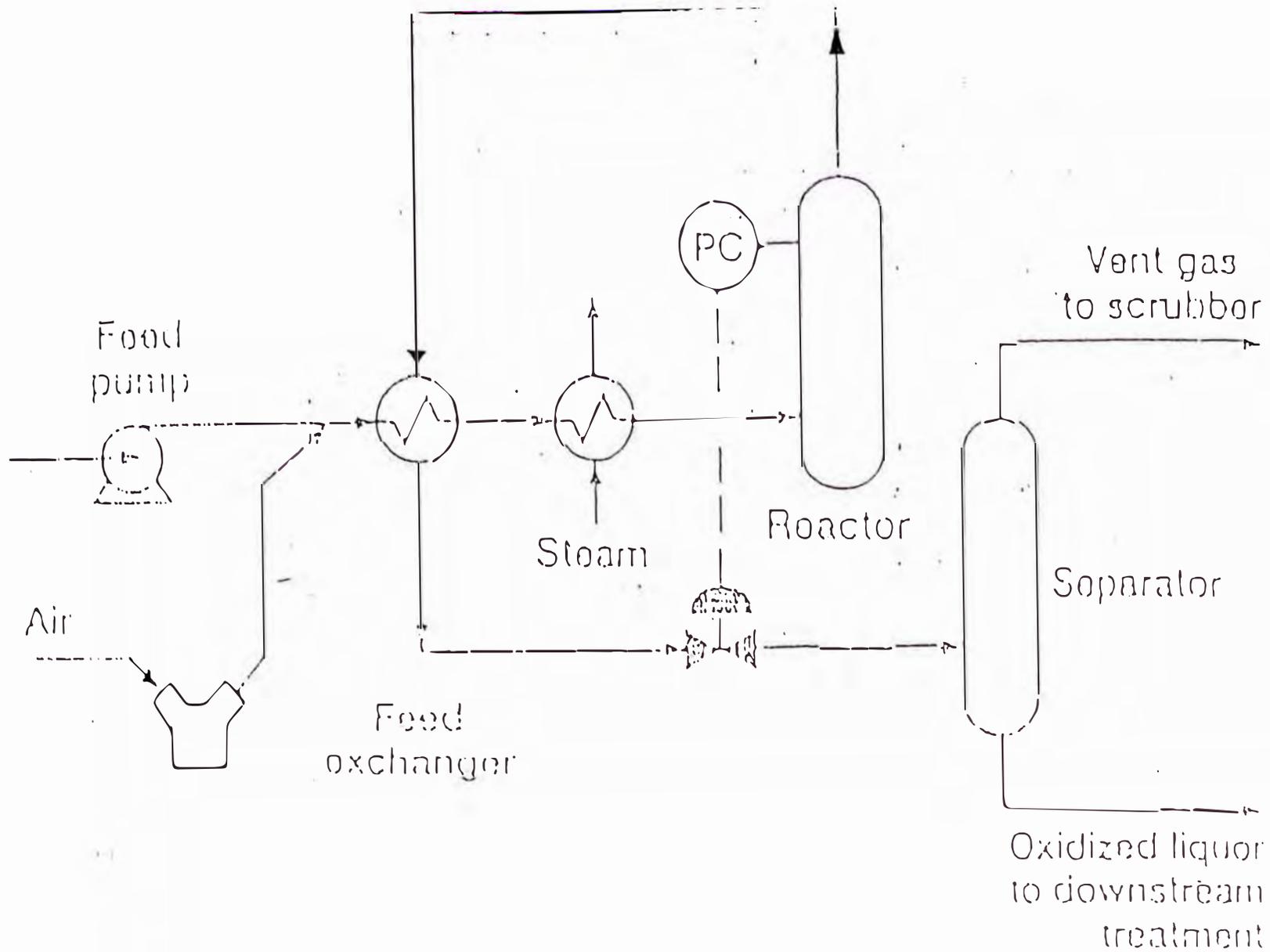


Figura IV.3.-
 Diagrama de Flujo Típico Proceso de Oxidación Húmeda

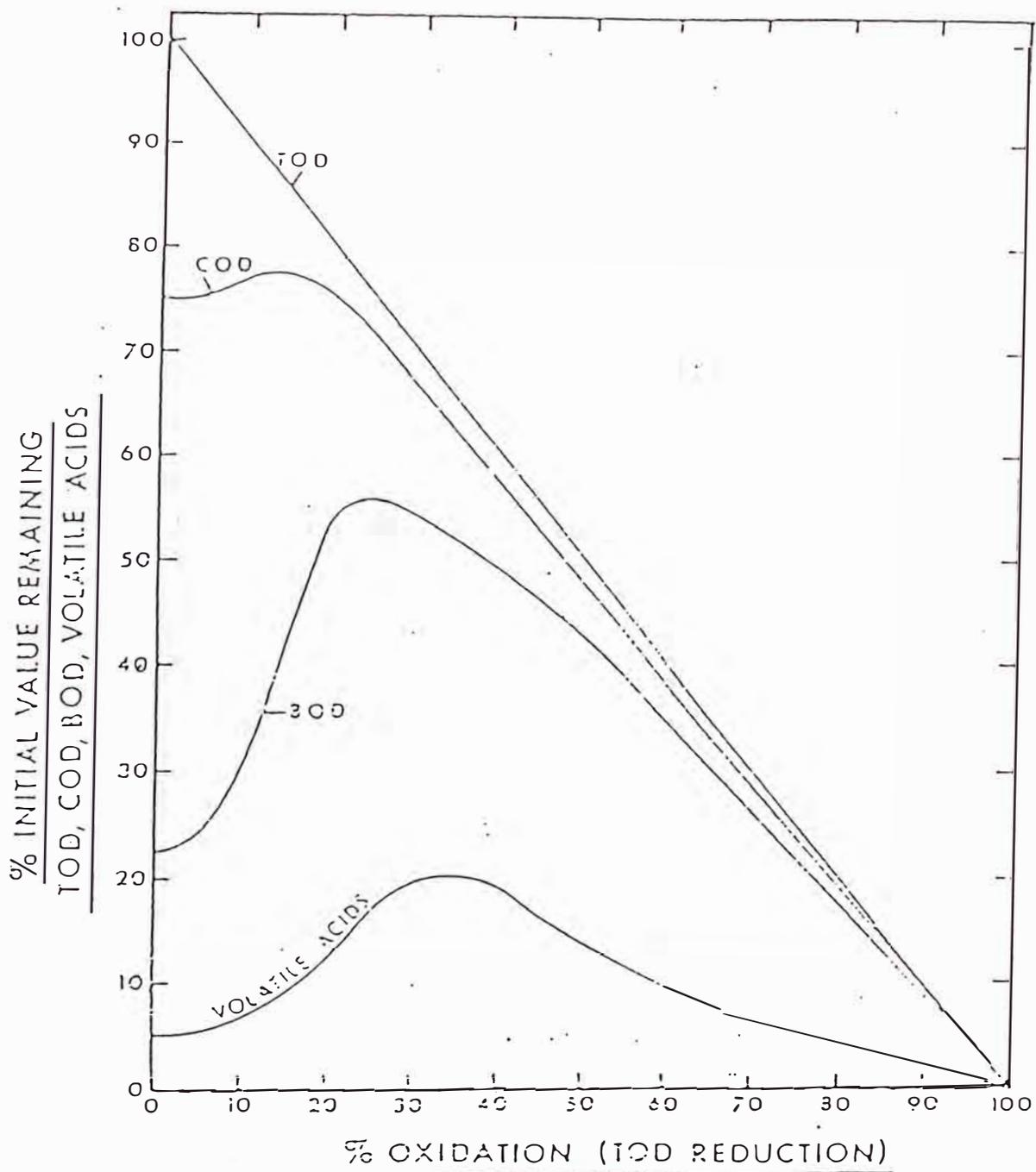


Figure IV.4 COD BOD vs: percentage oxidation (idealized curve).

Fig. IV.4 .- DQO, DBO vs. Porcentaje de Oxidación (curva idealizada)

Oxidación húmeda a baja presión

Presiones y Temperaturas operativas:

De 60 a 105 psig y de 75 a 100 °C

Concentraciones típicas de sulfuros en la carga: De 4000 a 8000 PPM.

pH \geq 13

Tiempo de residencia típico del líquido nominal en el reactor: De 4 a 6 horas.

Grado de conversión:

Sulfuro de sodio a tiosulfato de sodio = 50%

Sulfuro de sodio a sulfato de sodio = 50%

Reacciones Químicas:



Oxidación húmeda a mediana presión

Presiones y Temperaturas operativas:

De 105 a 150 psig y de 100 a 120 °C

Concentraciones típicas de sulfuros en la carga: De 4000 a 8000 PPM

pH \geq 13

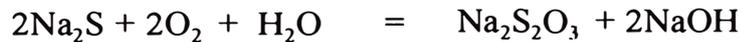
Tiempo de residencia típico del líquido nominal en el reactor: De 2 a 4 horas.

Grado de conversión:

Sulfuro de sodio a tiosulfato de sodio = 30 a 40%

Sulfuro de sodio a sulfato de sodio = 60 a 70%

Reacciones Químicas:



Ventajas y desventajas de los Procesos de Oxidación Húmeda a baja y mediana presión:

Ventajas:

Por la significativa reducción en el contenido de sulfuros de la corriente efluente, los procesos de oxidación húmeda a baja y mediana presión sirven como etapas de pretratamiento a procesos de oxidación biológica.

Desventajas:

Los procesos de oxidación húmeda a baja y mediana presión tienen desventajas y problemas de operación similares. No remueven los compuestos orgánicos, ni alcanzan la completa oxidación de los sulfuros y mercaptanos. La oxidación de los mercaptanos genera el aceite de bisulfuro (RSSR), que para ser extraído requiere de un disolvente especial. Los tiosulfatos presentes en la solución tratada, pueden causar problemas operacionales en un sistema de tratamiento biológico posterior, afectando la fijación del "Sludge" ya que no son fácilmente estabilizados a la forma de sulfatos por el sistema de aireación de la unidad de tratamiento biológico; además, esto causa una DQO residual en el efluente final. La corriente de venteo puede contener H_2S , mercaptanos y algunos otros componentes orgánicos de bajo peso molecular, por lo que tendría que ser dirigida a algún tratamiento posterior.

oxidación húmeda a alta presión

Oxidación moderada:

De 210 a 450 psig y de 177 a 260 °C (350 °F a 500 °F), en este rango la oxidación de los sulfuros y mercaptanos a sulfatos es completa, y la de los compuestos orgánicos es parcial.

Oxidación completa:

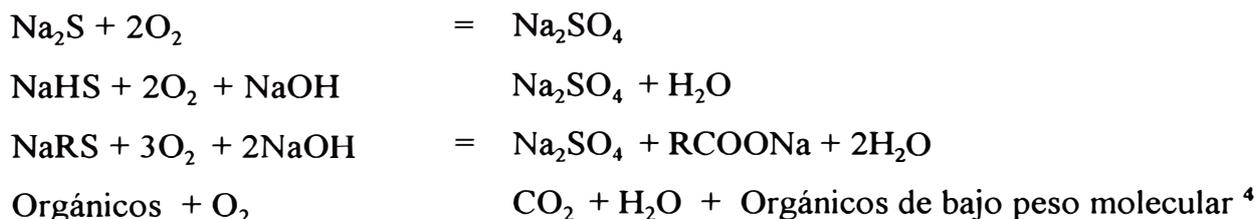
A 315°C (600 °F) y 3000 psig, la oxidación de los compuestos orgánicos es total.

Concentraciones típicas de sulfuros en la carga: De 4000 a 8000 PPM.

pH \geq 13

Tiempo de residencia típico del líquido nominal en el reactor: Alrededor de 1 hora.

Reacciones Químicas:



En la Tabla-IV.5 se muestran los resultados de dos plantas de tratamiento de efluentes cáusticos por oxidación húmeda a alta presión, con carga de 5 m³/hr y con contenido de sulfuros (8000 a 16000 PPM).

⁴ En pequeñas proporciones tales como ácidos carboxílicos y otros componentes del grupo carbonilo, que son fácilmente biodegradables, y que disminuyen con la severidad del proceso.

TABLA IV.5

OXIDACION HUMEDA DE CAUSTICOS GASTADOS DE UNA PLANTA DE PRODUCCION DE ETILENO

TEMPERATURA DEL REACTOR : 200°C
PRESION DEL REACTOR : 27 - 30 BARG
FLUJO : 5 m³/hr

PLANTA A

	INGRESO	SALIDA	% REDUCCION
DQO, ppm	33,084	846	97.40
Na ₂ S, ppm	1,650	ND	
NaHS, ppm	26,290	ND	
AZUFRE DE SULFUROS, ppm	15,718	ND	100.00
MERCAPTANOS, ppm	7,040	0.5	99.99
pH	13.57	12.4	
ACEITES, ppm	168	7	95.80
FENOLES, ppm	287	5.3	98.20

ND : NO DETECTABLE

PLANTA B

	INGRESO	SALIDA	% REDUCCION
DQO, ppm	25,500	1,500	94.00
AZUFRE DE SULFUROS, ppm	8,800	menor que 1	99.99
pH	12.9	12.9	

Fuente de Información (Revista) :

Hydrocarbon Processing, September 1993; pg. 68.

"Proven Technologies Manage Olefin Plant's Spent Caustic"

Ventajas y desventajas del Proceso de Oxidación Húmeda a alta Presión

Ventajas:

Mediante este proceso la oxidación de los sulfuros y mercaptanos a sulfatos se realiza completamente. La oxidación de los materiales orgánicos miscibles y no miscibles (suspensiones) depende de la severidad del proceso; a medida que se va aumentando la severidad del proceso, más de los componentes orgánicos tóxicos no-biodegradables son convertidos a formas biodegradables, hasta la posible total remoción de éstos por oxidación (ver Tabla-IV.6). Los posibles compuestos orgánicos volátiles generados en el gas de venteo (que depende tanto del contenido orgánico en la carga y de la severidad del proceso) pueden ser quemados sin la generación de contaminantes. Los contaminantes residuales tienden a permanecer en la fase acuosa. La Tabla-IV.7 muestra una comparación entre los procesos de oxidación húmeda a baja, mediana y alta presión.

Como se mencionó, el proceso de oxidación húmeda a alta presión puede ser aplicado favorablemente como etapa de tratamiento posterior a la corriente de venteo de la operación de neutralización y despojamiento con vapor, ya que el flujo de carga a tratar es reducido y con una concentración de sulfuros favorablemente elevada. En la Figura-IV.5 se muestra un esquema básico del proceso.

El carácter exotérmico de la reacción de oxidación contribuye a que el proceso tienda a ser térmicamente autosostenible (optimizando la inyección de vapor). En la Figura-IV.6 se muestra los requerimientos de energía versus la DQO equivalente.

TABLA IV.6
REACCIONES DE OXIDACION

Tiempo de duración : 1 hora

COMPUESTO	CONCENTRACION INICIAL gr/Lt	MATERIAL DESTRUIDO %		
		320°C	275°C	275°C / Cu++
ACROLEIN	8.41	> 99.96	> 99.05	-
ACRILONITRILO	8.06	99.91	99.00	99.50
2-CLOROFENOL	12.41	99.86	94.96	99.88
2,4 - DIMETILFENOL	8.22	99.99	99.99	-
2,4 - DINITROTOLUENO	10.00	99.88	99.74	-
1,2 - DIFENILHIDRAZINA	5.00	99.98	99.98	-
4 - NITROFENOL	10.00	99.96	99.60	-
PENTACLOROFENOL	5.00	99.88	81.96	97.30
FENOL	10.00	99.97	99.77	-

Fuente de Información (Revista) : Chemical Engineering Progress, August 1979; pg. 47.
"Wet air oxidation - an alternative to incineration"

TABLA IV.7

COMPARACION ENTRE PROCESOS DE OXIDACION HUMEDA A BAJA, MEDIANA Y ALTA PRESION DE CAUSTICOS GASTADOS

CARACTERISTICAS	OXIDACION HUMEDA BAJA / MEDIANA PRESION	OXIDACION HUMEDA ALTA PRESION
PRESION, BARG	4 - 10	14 - 30
TEMPERATURA, °C	110 - 140	175 - 250
COVERSION DE SULFUROS (S=)	COMPLETA CONVERSION A TIOSULFATOS.	
	CONVERSION PARCIAL A SULFATOS.	COMPLETA CONVERSION A SULFATOS.
SULFUROS (S=) EN EL EFLUENTE	20 - 100 ppm	NO DETECTABLE < 1 ppm
REMOCION DE DQO	ALREDEDOR DEL 60%	SOBRE EL 90%
REMOCION DE ORGANICOS	NADA	REMOCION SUBSTANCIAL
REMOCION DE MERCAPTANOS	OXIDACION PARCIAL PRESENTE EN EL EFLUENTE	OXIDACION COMPLETA NIVELES NO DETECTABLES EN EL EFLUENTE.
DISULFUROS EN EL EFLUENTE	PRESENTE POR LO GENERAL	NIVELES NO DETECTABLES
GASES DE VENDEO	PUEDA CONTENER H ₂ S Y MERCAPTANOS	LIBRE DE H ₂ S Y MERCAPTANOS

Fuente de Información (Revista) : Hydrocarbon Processing, September 1993; pg. 68.

"Proven Technologies Manage Olefin Plant's Spent Caustic"

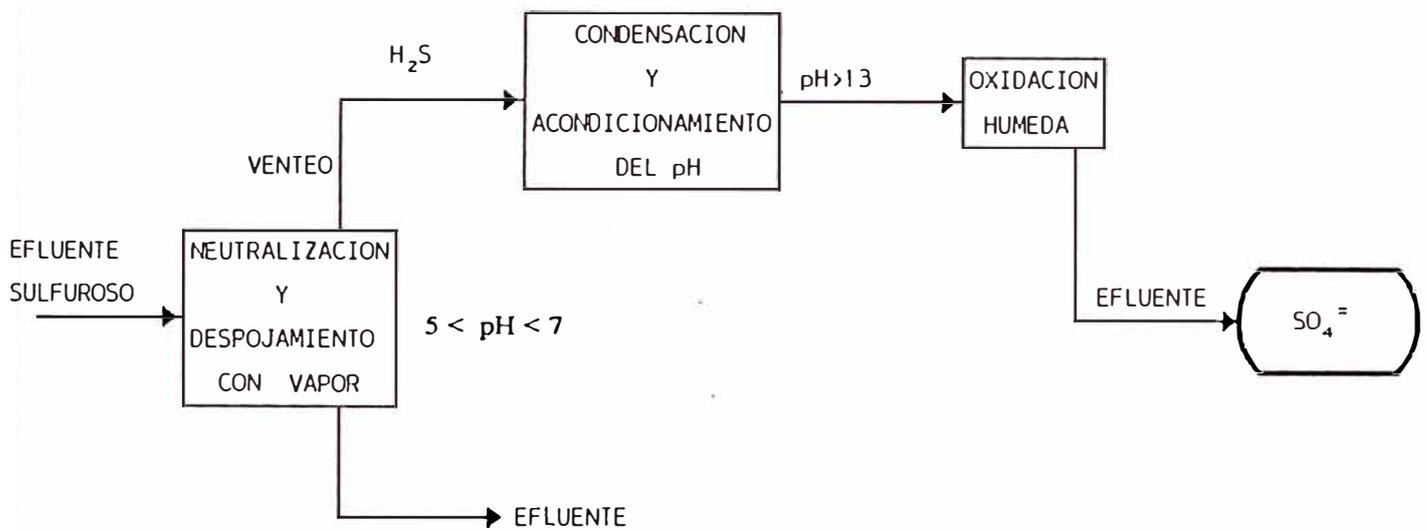


Figura - IV.5

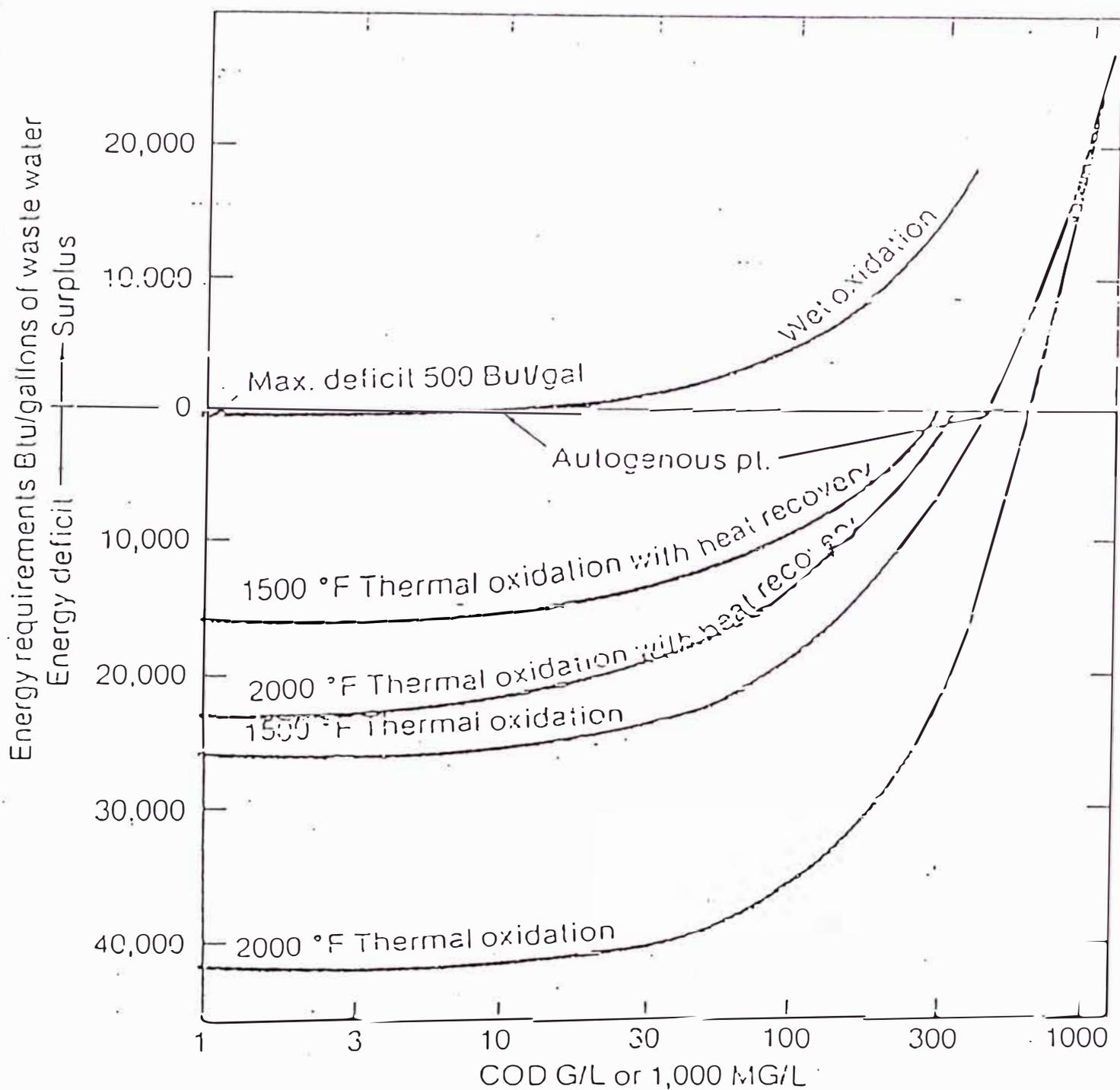


Fig IV.6 Energy needs of wet oxidation and thermal oxidation systems.

Fig. IV.6 .- Requerimiento de Energía : Sistemas de Oxidación Húmeda y Oxidación Termal

Desventajas:

La oxidación húmeda a alta presión, técnicamente, es un proceso efectivo para el tratamiento de efluentes sulfurosos, la desventaja que pudiera presentar sería de carácter económico y estaría sujeta a una evaluación.

Resumen de las etapas de tratamiento requeridas

Neutralización y Despojamiento con Vapor.

Tratamiento de la corriente de venteo por Oxidación Húmeda (eliminación de sulfuros).

Tratamiento Intermedio de la corriente de fondo.

Tratamiento para eliminación de fenoles (y sulfuros residuales).

IV.2.3. INCINERACION TERMAL

La Incineración Termal es un proceso de descomposición térmica donde la fuente de calor está representada por los gases, producto de la combustión de un quemador. Estos gases fluyen por el horno incinerador, donde el efluente líquido es rociado de tal forma de causar alta turbulencia, promoviendo un buen mezclado entre la fases acuosa y gaseosa, dando como resultando una rápida transferencia de masa y calor. Las reacciones de oxidación suceden en la fase vapor.

La aplicación del proceso de incineración termal se realiza de dos maneras:

Incineración Termal a pH altamente alcalino

A pH altamente alcalino ($\text{pH} > 13$), predomina en la carga efluente la existencia de Na_2S , NaHS y NaRS , por lo que la temperatura del horno incinerador debe ser lo bastante alta y controlada para poder volatilizar estos compuestos. Las reacciones de oxidación ocurren a temperaturas de 800 a 1400 °C (1470 a 2550 °F).

El tiempo de residencia en el horno incinerador debe permitir la oxidación completa de los sulfuros y mercaptanos a sulfatos. Los componentes orgánicos son convertidos a CO_2 y H_2O , y los inorgánicos, a sales fundidas. Las sales inorgánicas inertes se disuelven o forman un "Slurry" y son descargadas. La Figura-IV.7 muestra un diagrama de flujo básico del Proceso.

Ventajas y desventajas del Proceso de Incineración Termal a pH altamente alcalino

Ventajas:

La Incineración Termal a pH altamente alcalino, puede ser aplicada favorablemente a la corriente de venteo de la operación de Neutralización y Despojamiento con vapor, debido principalmente a que el flujo de la carga a tratar es más reducido y concentrado que la carga original. En la Figura-IV.8 se muestra un diagrama de flujo típico del proceso.

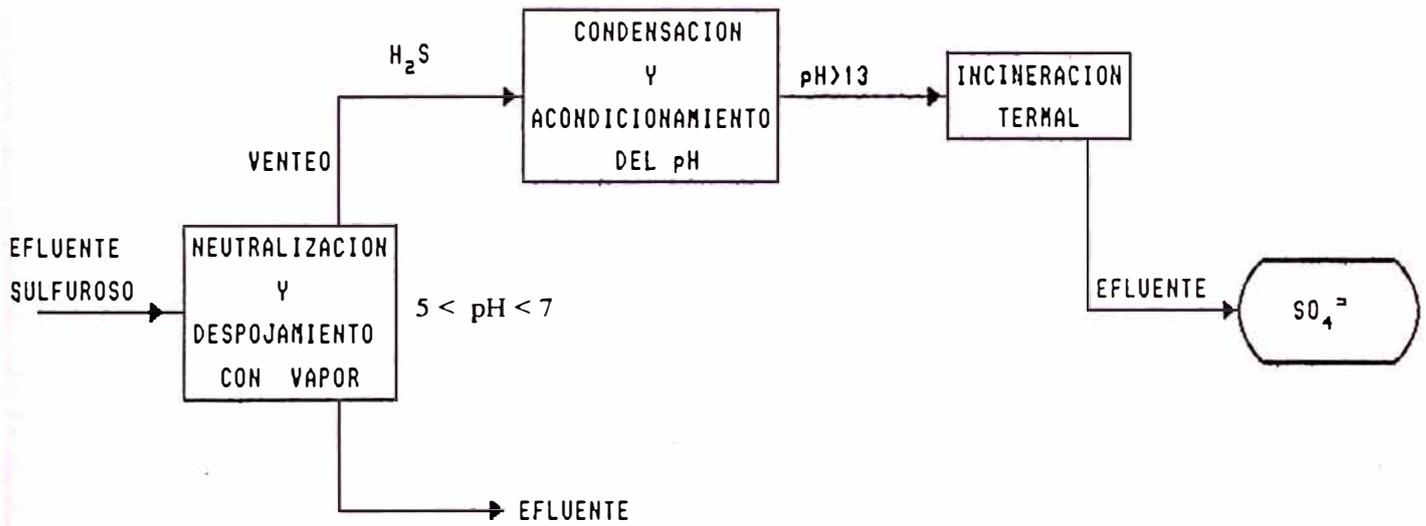


Figura - IV.7

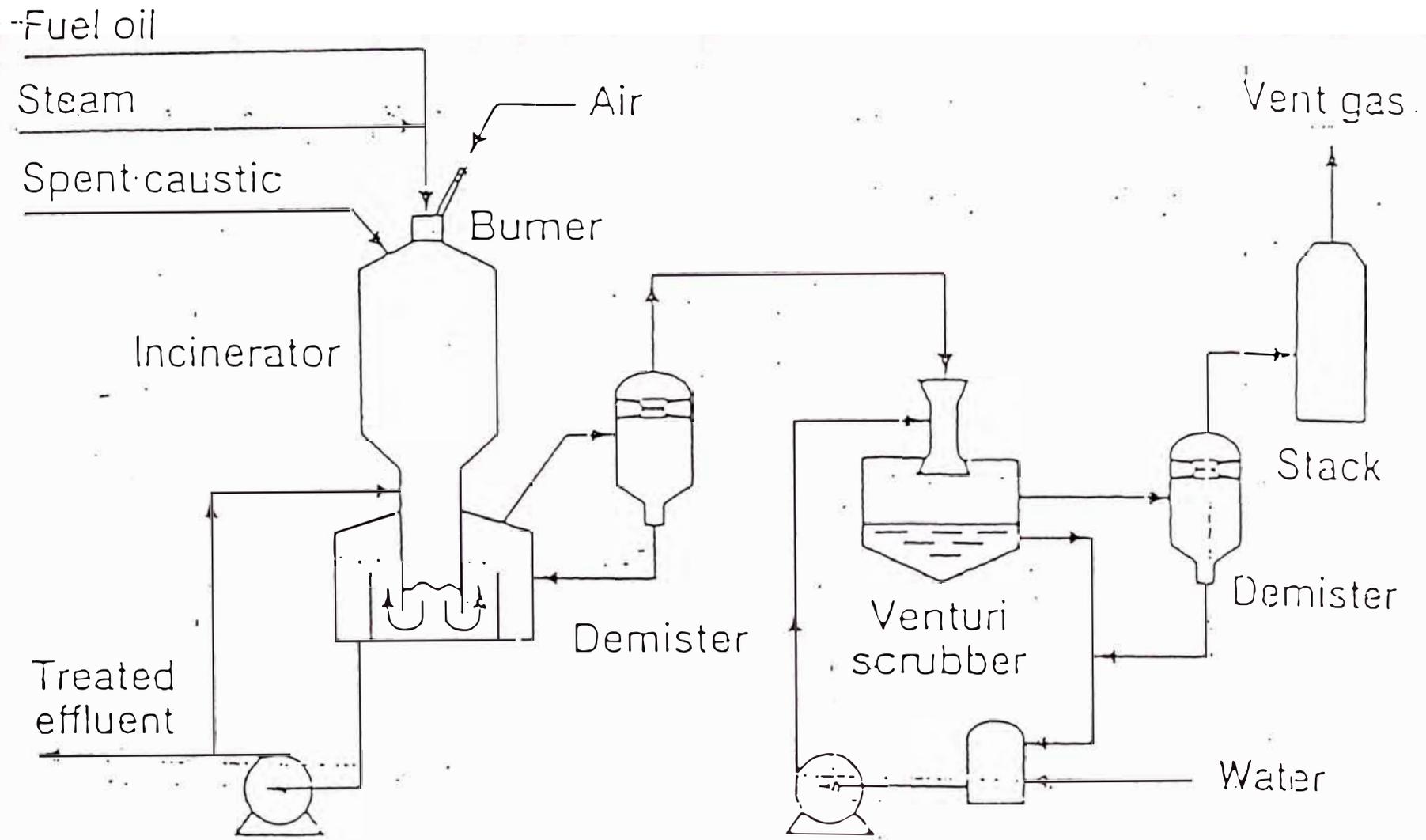


Figura IV.8.-
 Diagrama de Flujo Típico Proceso de Incineración Termal

Fuente de Información: "Proven Technologies Manage Olefin Plant's Spent Caustic"
 Hydrocarbon Processing, September 1993

Desventajas:

La Incineración Termal a pH altamente alcalino, técnicamente, es un proceso efectivo para el tratamiento de efluentes sulfurosos, la desventaja que pudiera presentar sería de carácter económico y estaría sujeta a una evaluación.

Resumen de las etapas de tratamiento requeridas

Neutralización y Despojamiento con Vapor.

Tratamiento de la corriente de venteo por Incineración Termal a pH altamente alcalino (eliminación de sulfuros).

Tratamiento Intermedio de la corriente de fondo.

Tratamiento para eliminación de fenoles (y sulfuros residuales).

Incineración Termal a pH Neutro

A pH neutro ($6 < \text{pH} < 7$) predomina en la carga efluente la existencia del H_2S , por lo que a diferencia de la Incineración Termal a pH altamente alcalino, se obtiene principalmente como producto de la reacción de oxidación el SO_2 (compuesto gaseoso, considerado como altamente tóxico), que requiere de un tratamiento posterior para su eliminación. En las Figuras IV.9a y IV.9b se muestran 2 esquemas básicos, que incluyen el tratamiento posterior del SO_2 . En la Figura IV.10 se detalla algo más sobre el tratamiento del SO_2 .

Ventajas y desventajas del Proceso de Incineración Termal a pH Neutro

Ventajas:

Al igual que la Incineración Termal a pH altamente alcalino, la Incineración Termal a pH neutro puede ser aplicada favorablemente como etapa de tratamiento posterior para la corriente de venteo de la operación de Neutralización y Despojamiento con vapor, debido, principalmente, a que el flujo de la carga de efluente a tratar es más reducido y concentrado que la carga original.

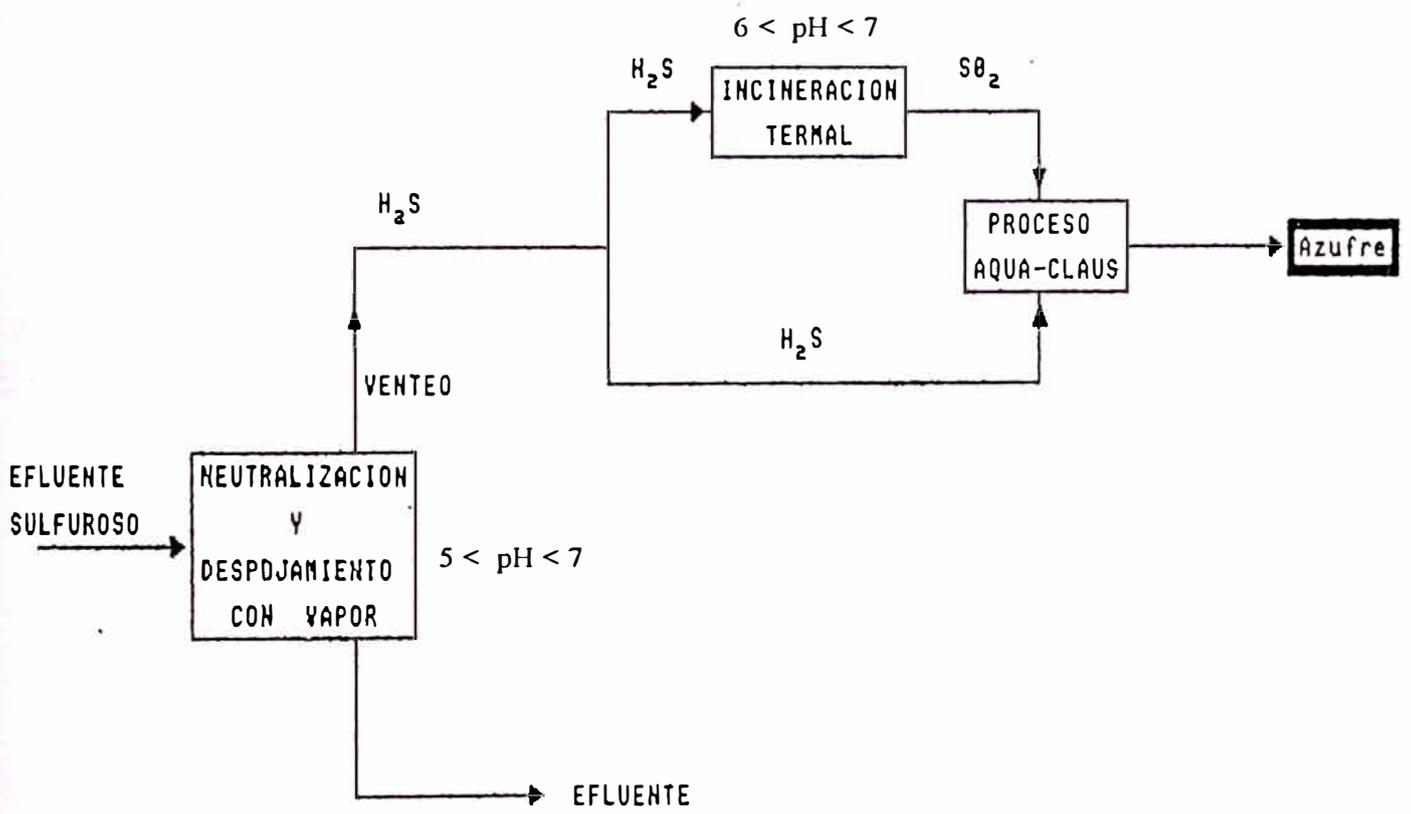


Figura - IV.9a

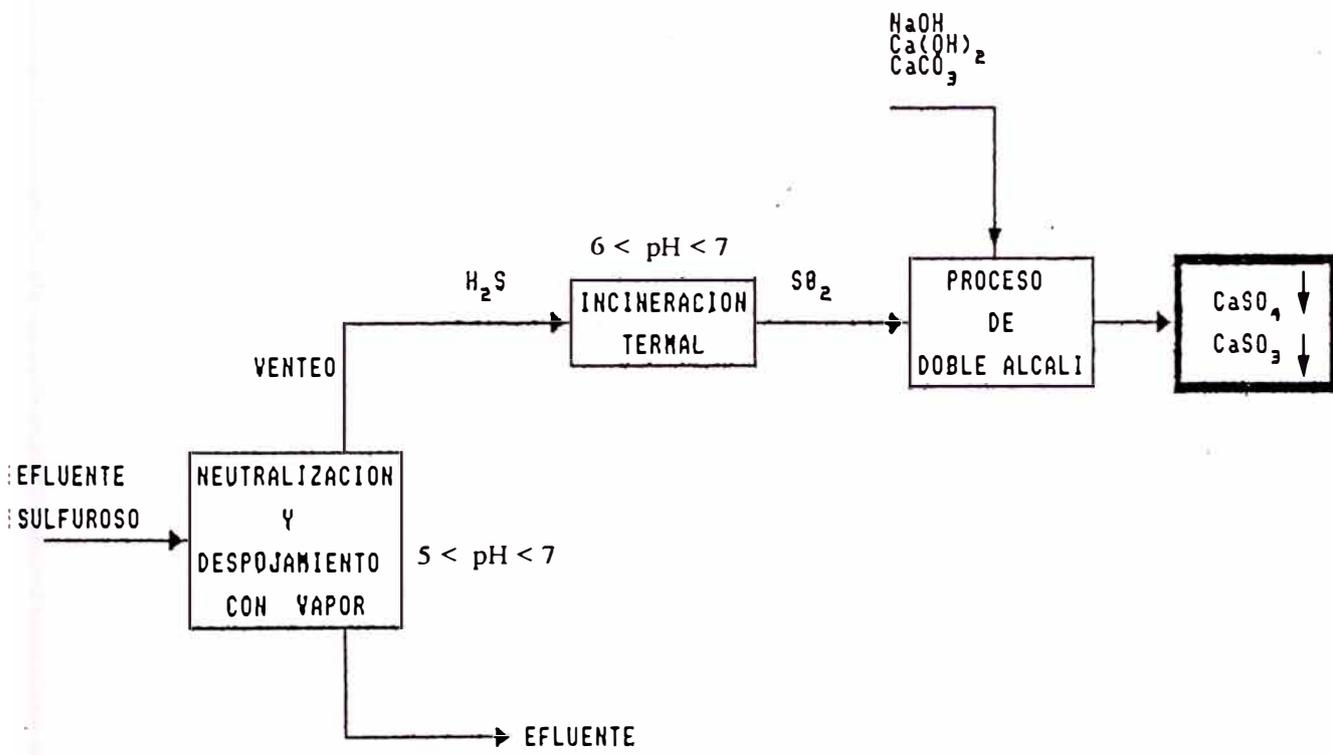
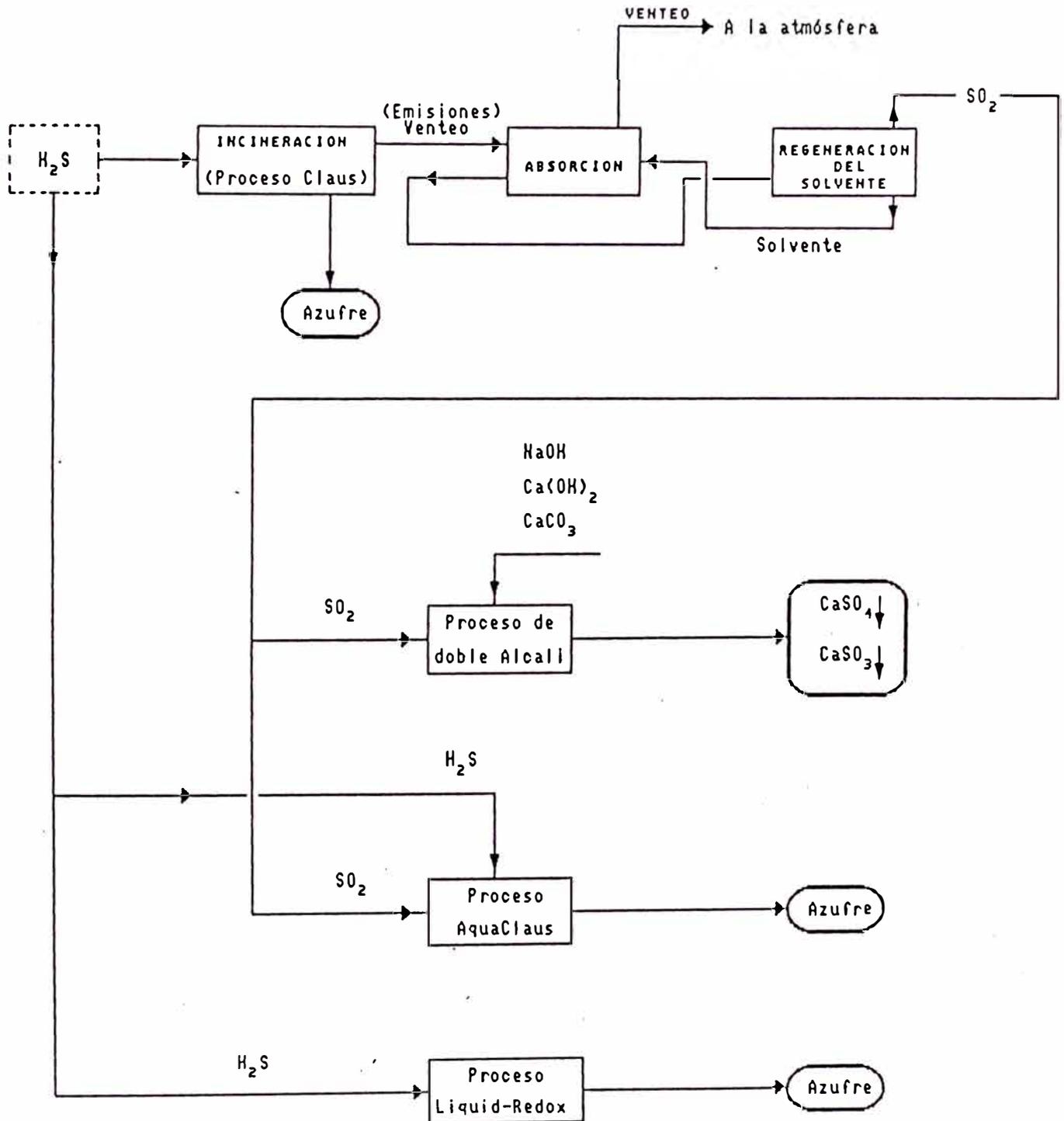


Figura - IV.9b

Figura IV.10

Tratamiento de Emisiones (SO_2)



Desventaja:

La Incineración Termal a pH neutro, técnicamente, es un proceso efectivo para el tratamiento de efluentes sulfurosos/fenólicos, al igual que la Incineración Termal a pH altamente alcalino la desventaja que pudiera presentar sería de carácter económico y estaría sujeta a una evaluación.

Resumen de las etapas de tratamiento requeridas

Neutralización y Despojamiento con Vapor.

Tratamiento de la corriente de venteo por Incineración Termal a pH neutro (eliminación de sulfuros) / Tratamiento para eliminación SO₂ producido.

Tratamiento intermedio de la corriente de fondo.

Tratamiento para eliminación de fenoles (y sulfuros residuales).

IV.2.4. OXIDACION HUMEDA-CATALITICA

Este proceso no ha sido desarrollado comercialmente ya que se encuentra en etapa de desarrollo. Las reacciones que suceden, ocurren a condiciones moderadas de temperatura y presión. El cobre es usado como catalizador, ocurriendo la formación de CuS y Cu_2S . La producción del sulfato se origina desde el tiosulfato, involucrando como producto intermedio al tetrionato. El proceso de oxidación catalítica requiere la recuperación y reciclaje del catalizador. Además, puede ser requerido un tratamiento adicional para el efluente por las trazas posibles del metal.

IV.2.5. OXIDACION "SUPERCRITICAL WATER"

Este proceso tampoco ha sido desarrollado comercialmente ya que se encuentra en etapa de desarrollo. El reactor es operado en condiciones extremas de presión y temperatura (3250 psig y 374°C). A las condiciones supercríticas, el agua se presenta como un fluido gaseoso, en las que las propiedades de solubilidad y de difusividad (del oxígeno y de compuestos orgánicos) son altamente incrementadas, la viscosidad es baja, y la solubilidad de las sales inorgánicas es mínima. Dentro las ventajas que pudiera ofrecer, está la completa destrucción de los contaminantes del efluente, la no producción de NO_x y SO_x , y la no liberación de partículas. Los productos típicos de este proceso son: CO_2 , H_2O , N_2 y sales inorgánicas. Como todos los procesos de extremas condiciones de operación, la desventajas estarían en los altos costos de capital y de operación.

IV.2.6. OXIDACION CON OZONO

El ozono es un gas inestable de color azul, de olor picante. El ozono se forma por acción fotoquímica en la estratósfera, pero al nivel del suelo sólo existe sumamente diluido. Industrialmente, se produce haciendo pasar una corriente de aire o de oxígeno entre dos electrodos sometidos a una diferencia de potencial elevada (hasta 20000 V). El ozono tiene un tiempo de vida de alrededor de 30 minutos, luego del cual se invierte la reacción para dar nuevamente el oxígeno; por tal motivo, para uso industrial debe generarse in situ. La Figura-IV.11 muestra un diagrama de flujo básico del proceso.

El ozono es un potente germicida y fuerte oxidante en reacciones inorgánicas y orgánicas. Se utiliza en la purificación del agua potable, en la preparación de sustancias químicas, en el tratamiento de desechos industriales, en la deodorización del aire y de los gases del alcantarillado, y en la conservación de productos alimenticios en almacenes refrigerados.

Reacciones químicas

Inorgánicas:

En solución, el ozono es un poderoso oxidante, convierte los sulfuros en sulfitos y sulfatos. La oxidación del amoníaco hasta convertirse en ácido nítrico es muy lenta; el ion amonio no es atacado. El ozono puede remover metales que existen en más de un estado de valencia, oxidando el metal de una forma soluble a otra forma insoluble que puede precipitar.

Orgánicas:

Los hidrocarburos saturados, los ácidos alifáticos saturados y sustancias análogas no reaccionan o lo hacen lentamente. El ozono no sirve para oxidar cadenas laterales saturadas. Los grupos que el ozono oxida fácilmente son: -SH, =S, -NH₂, -OH (fenólico) y -CHO. El ozono reacciona fácilmente con los compuestos orgánicos no saturados formando los ozónidos.

Los factores más importantes que deben tenerse en cuenta durante el tratamiento de residuos con ozono son:

Un pH inicial de 12 es deseable ya que la absorción de ozono en este nivel es más rápida. La reacción con ozono en solución es rápida, pero debido a que la concentración típica de ozono en el generador es sólo de 1 a 2 % en peso, se requiere de un tiempo de contacto de alrededor de 30 minutos o más.

El consumo de ozono puede ser incrementado por la presencia de sulfuros, tiosulfatos y complejos orgánicos. Esta demanda puede ser reducida con un adecuado pretratamiento de oxidación de sulfuros.

Los materiales de construcción recomendados son del tipo 304 ó 316 stainless steel.

Toxicidad y seguridad operacional

Por su olor, el ozono se descubre aun en las concentraciones muy débiles de 0.02 a 0.05 PPM en volumen. La exposición prolongada (media hora) a concentraciones algo mayores provoca fuertes tos, y a concentraciones más altas la produce inmediatamente. Otros efectos ocasionados son depresión, cianosis y náuseas. En la práctica, la mayor parte de los investigadores dicen que una persona no puede permanecer largo tiempo y realizar labor útil en concentraciones de ozono por encima de 1 PPM en volumen.

El ozono líquido o en vapor, en concentraciones superiores al 30% en peso, es extremadamente inestable y hace explosión si se pone en contacto con indicios de materia orgánica. Al manipular el ozono líquido es necesario adoptar todas las precauciones que se requieren para manipular el oxígeno líquido, más las precisas para manipular explosivos muy inestables.

Ventajas y desventajas del Proceso de Oxidación con Ozono

Ventajas:

Este proceso sirve de etapa complementaria a otros procesos de tratamiento, especialmente a los de oxidación biológica, removiendo los compuestos fenólicos residuales del efluente final. Para los casos en que la concentración de fenoles se encuentre en un rango de 0.16 a 0.39 PPM en

peso, la concentración resultante a la salida del ozonizador puede llegar a ser menor que 0.003 PPM (3 PPB).

Desventajas:

Debido a que el ozono tiene un tiempo de vida relativamente corto, de alrededor de 30 minutos, y que, luego del cual se invierte la reacción para dar nuevamente el oxígeno, se requiere que su generación sea in situ. Además, debe considerarse que una concentración típica de 1 a 2% en peso de ozono a la salida del generador, requiere de un tiempo de contacto de 30 minutos o más para la reacción de oxidación. Este proceso, por lo antes señalado, e incluyendo la alta seguridad operacional, es considerado altamente costoso para el tratamiento secundario de efluentes líquidos sulfurosos. Su aplicación encuentra mayor atracción para el tratamiento del tipo terciario, en los casos donde la calidad de las aguas efluentes es demasiado exigente.

Resumen de las etapas de tratamiento requeridas

Neutralización y Despojamiento con Vapor.

Tratamiento de la corriente de venteo (eliminación de sulfuros).

Tratamiento intermedio de la corriente de fondo.

Tratamiento para eliminación de fenoles (y sulfuros residuales) por Oxidación Biológica y/o Oxidación Química (con ozono).

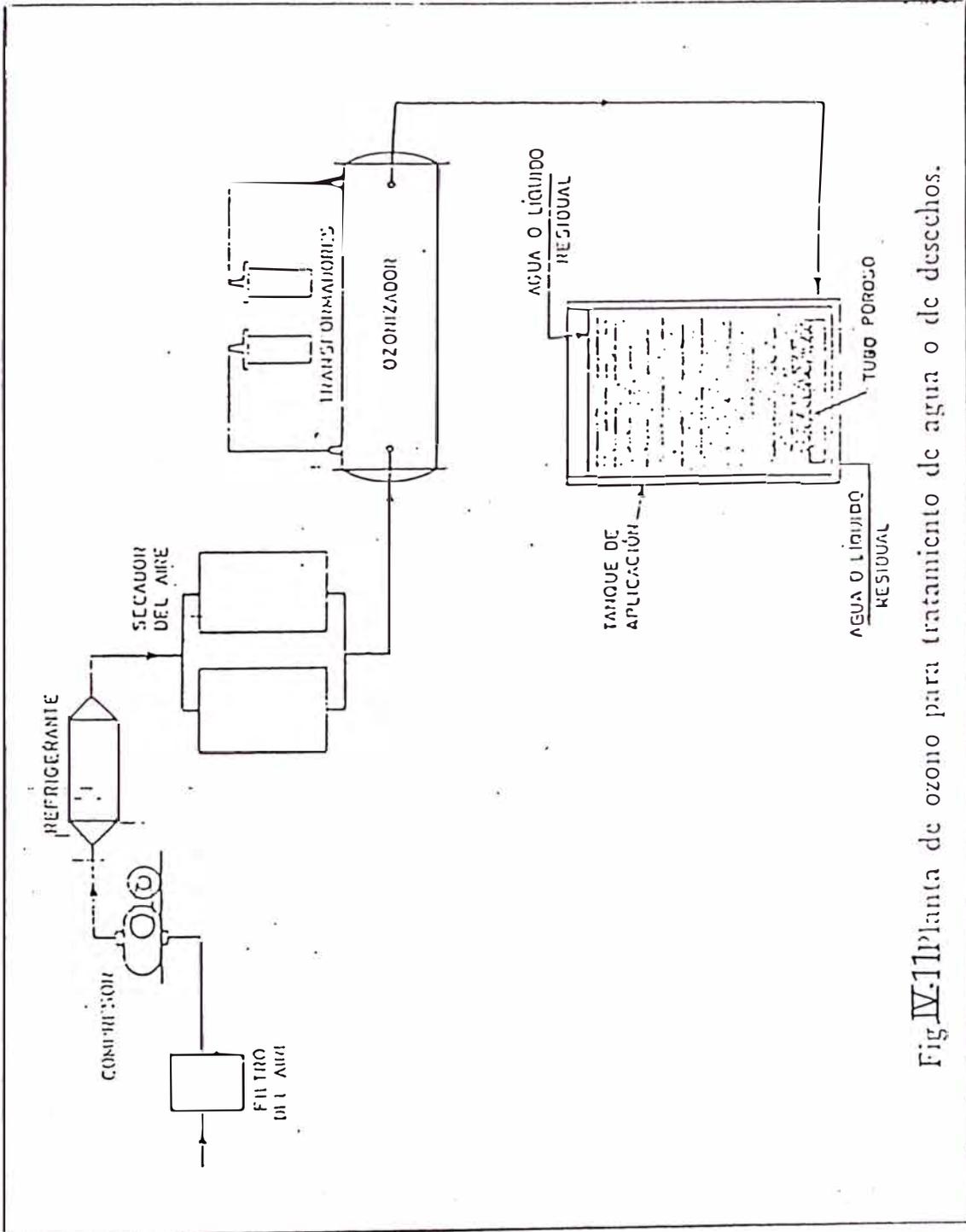


Fig. IV.11 Planta de ozono para tratamiento de agua o de desechos.

IV.2.7. OXIDACION CON PEROXIDO DE HIDROGENO.

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2), es un líquido viscoso, incoloro, con un olor irritante característico y fuerte agente oxidante. Es soluble en agua en todas las proporciones. Puede ser formado a partir de compuestos que contienen el grupo peroxi, como también de mezclar hidrógeno y oxígeno, o agua y oxígeno, ya sea por procesos térmicos, fotoquímicos, electroquímicos, u otros similares.

Comercialmente, ha sido manufacturado por procesos basados en la reacción del peróxido de bario o de sodio con un ácido, por la electrólisis de soluciones de ácido sulfúrico, y por la autooxidación de antraquinonas, alcohol isopropílico y bencenhidrazinas. Se vende en disoluciones acuosas en concentraciones de 3, 27, 35, 50 y 90 % en peso.

El peróxido de hidrógeno se descompone al ser calentado, haciéndolo antes de alcanzar el punto de ebullición. La presencia de impurezas, particularmente los agentes reductores, da lugar a una descomposición rápida. Las disoluciones de peróxido de hidrógeno, completamente libres de impurezas, son estables a la temperatura ambiente. Sin embargo, se añade una cantidad pequeña de un agente estabilizador, tal como el estannato sódico, para ayudar a contrapesar el efecto catalítico de trazas de impurezas de hierro, cobre y otros metales pesados.

La Figura-IV.12 muestra un diagrama de flujo básico del proceso de oxidación de efluentes cáusticos con peróxido de hidrógeno.

El rango de aplicación para la oxidación de sulfuros está en el orden de los 1000 PPM, con reducción a niveles inferiores a 1 PPM.

La oxidación de fenoles tiene su aplicación principal para concentraciones de 500 a 50 PPM, con una reducción de 10 a 1 PPM en el contenido de fenoles. La reacción puede ser catalizada por sulfato de hierro, utilizando hidróxido de calcio o de sodio para el control del pH.

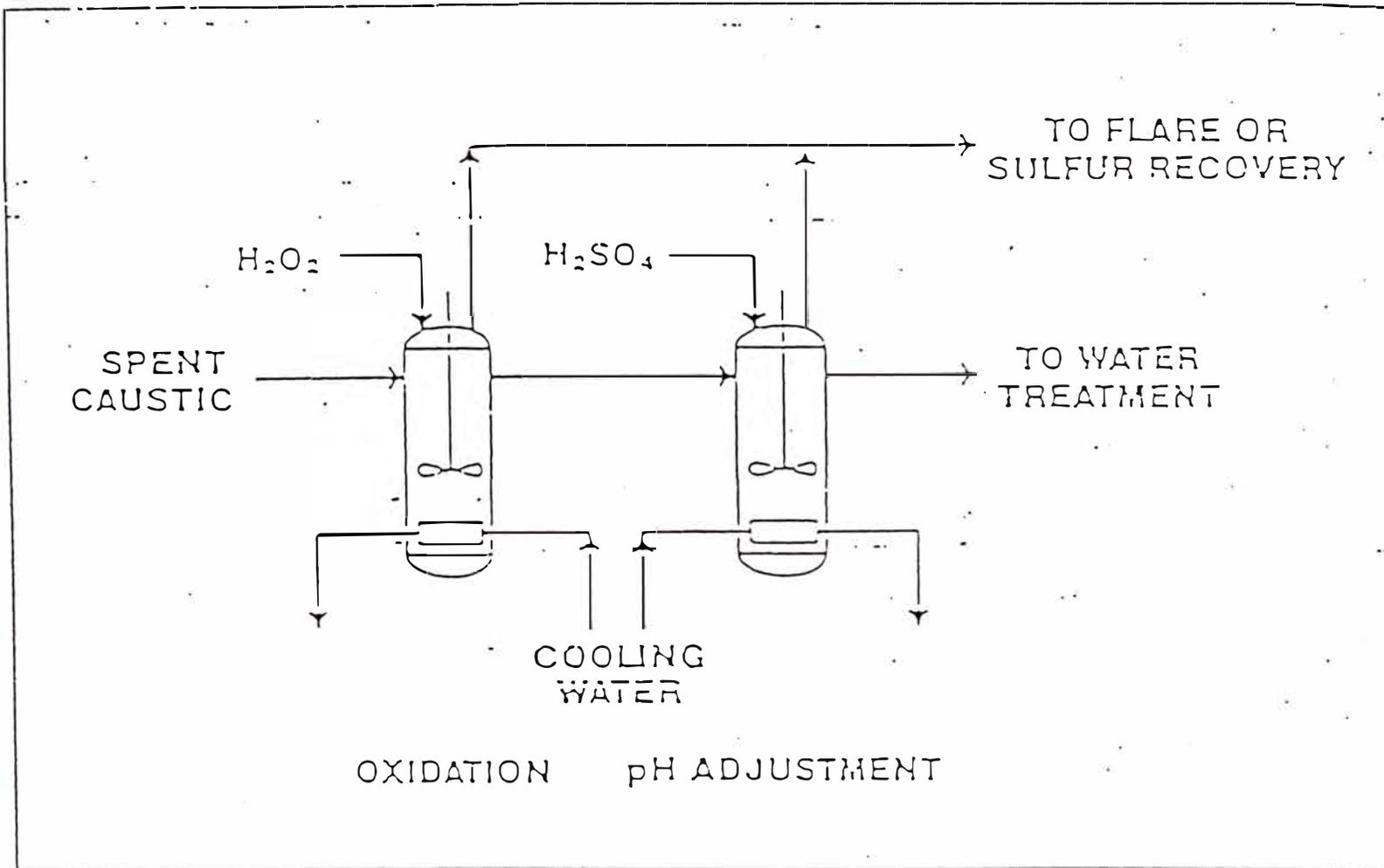
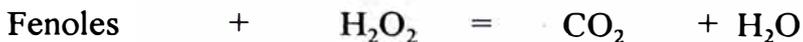
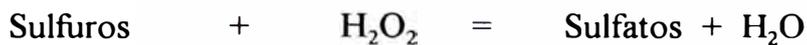


Figura IV.12.-
Oxidación con Peróxido de Hidrógeno

Reacciones químicas



Toxicidad y seguridad operacional

En altas concentraciones, el peróxido de hidrógeno es un material altamente energético y oxidante, el cual debe ser manipulado con extrema seguridad. Produce fuertes irritaciones a la piel, ojos y membranas mucosas. El riesgo de descomposición aumenta con la concentración, de tal manera que el contacto con algún reactivo inorgánico debe ser evitado, debido a que reacciona con violenta explosión. Los recipientes en los que se almacena, los cuales deben estar siempre ventilados, se construyen normalmente de aluminio muy duro, aunque a veces se utiliza vidrio o polietileno para pequeñas cantidades de baja concentración.

Ventajas y desventajas del Proceso de Oxidación con Peróxido de hidrógeno

Ventajas:

Se puede reducir el contenido de sulfuros hasta niveles permisibles menores de 1 PPM. Para el caso de los fenoles se logra una reducción alrededor de 10 a 1 PPM, sirviendo como etapa de pretratamiento para un posterior tratamiento biológico.

Desventajas:

Las desventajas a presentar estarían dependiendo directamente de los altos costos de operación (principalmente por la seguridad operacional).

Resumen de las etapas de tratamiento requeridas

Neutralización y Despojamiento con Vapor.

Tratamiento de la corriente de venteo por Oxidación con peróxido de hidrógeno (eliminación de sulfuros).

Tratamiento Intermedio de la corriente de fondo.

Tratamiento para eliminación de fenoles (y sulfuros residuales).

IV.2.8. OXIDACION POR ELECTRODESTRUCCION

Este proceso se fundamenta en la descomposición electrolítica del agua, con la finalidad de producir compuestos oxidantes tales como el ozono y el peróxido de hidrógeno.

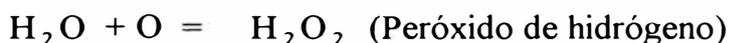
El medio debe ser electrolíticamente adecuado, ya que los líquidos orgánicos no son buenos conductores o que, normalmente son insolubles o muy poco solubles en el electrolito adecuado.

Reacciones químicas

Electrólisis del agua :



Formación de compuestos oxidantes :



Reacciones de oxidación :



Ventajas y desventajas del Proceso de Electrodestrucción

Ventajas:

Similarmente al proceso de oxidación con peróxido de hidrógeno, se puede lograr la reducción del contenido de sulfuros hasta niveles permisibles menores que 1 PPM. La reducción del contenido de fenoles está alrededor 0.01 PPM. La reducción del contenido de aceites dependerá del contenido en la carga, para una carga con contenido de aceites de 10 PPM, se puede lograr una reducción hasta 0.1 PPM.

Desventajas:

Este proceso es considerado altamente costoso para el Tratamiento Secundario de efluentes líquidos sulfurosos. Su aplicación encuentra mayor atracción en el Tratamiento del tipo Terciario (eliminación de sulfuros y fenoles residuales) para los casos donde la calidad de las aguas efluentes es demasiado exigente.

Resumen de las etapas de tratamiento requeridas

Neutralización y Despojamiento con Vapor.

Tratamiento de la corriente de venteo (eliminación de sulfuros).

Tratamiento Intermedio de la corriente de fondo.

Tratamiento para eliminación de fenoles (y sulfuros residuales).

Tratamiento del tipo Terciario (oxidación por electrodestrucción).

IV.2.9. TRATAMIENTO CON SULFATO DE FIERRO.

El objetivo principal de este proceso es la eliminación de los sulfuros, mediante la formación y precipitación del sulfuro de un metal pesado, insoluble en medio acuoso.

La preparación de sulfuros de metales pesados, se realiza pasando sulfuro de hidrógeno a través de la disolución de la sal del metal correspondiente.

El proceso se inicia mediante la neutralización de la corriente efluente con algún medio ácido, hasta un pH alrededor de 7 ; en este nivel de pH, los sulfuros existen principalmente bajo la forma de sulfuro de hidrógeno⁵. El gas sulfuro de hidrógeno que no se solubiliza, se ventea. Luego, se adiciona la sal del metal correspondiente, que para este caso sería el sulfato de hierro; el ion S^{2-} reacciona con el ion metálico para dar el sulfuro metálico correspondiente. Las etapas siguientes son: la floculación, precipitación y filtración. La Figura-IV.13 muestra un diagrama de flujo básico del proceso.

Reacciones químicas

$$T = 25^{\circ}\text{C} , P = 1 \text{ atm}$$



(A pH = 7 predomina la forma H_2S)

Adición de la sal: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



(el contenido de sulfuros puede ser removido hasta el orden de 10^{-5} ppm)

⁵ La saturación de una solución acuosa de H_2S a 25°C y a presión atmosférica es aproximadamente 0.1 M, esta cantidad equivale a 3200 PPM en contenido de sulfuros.

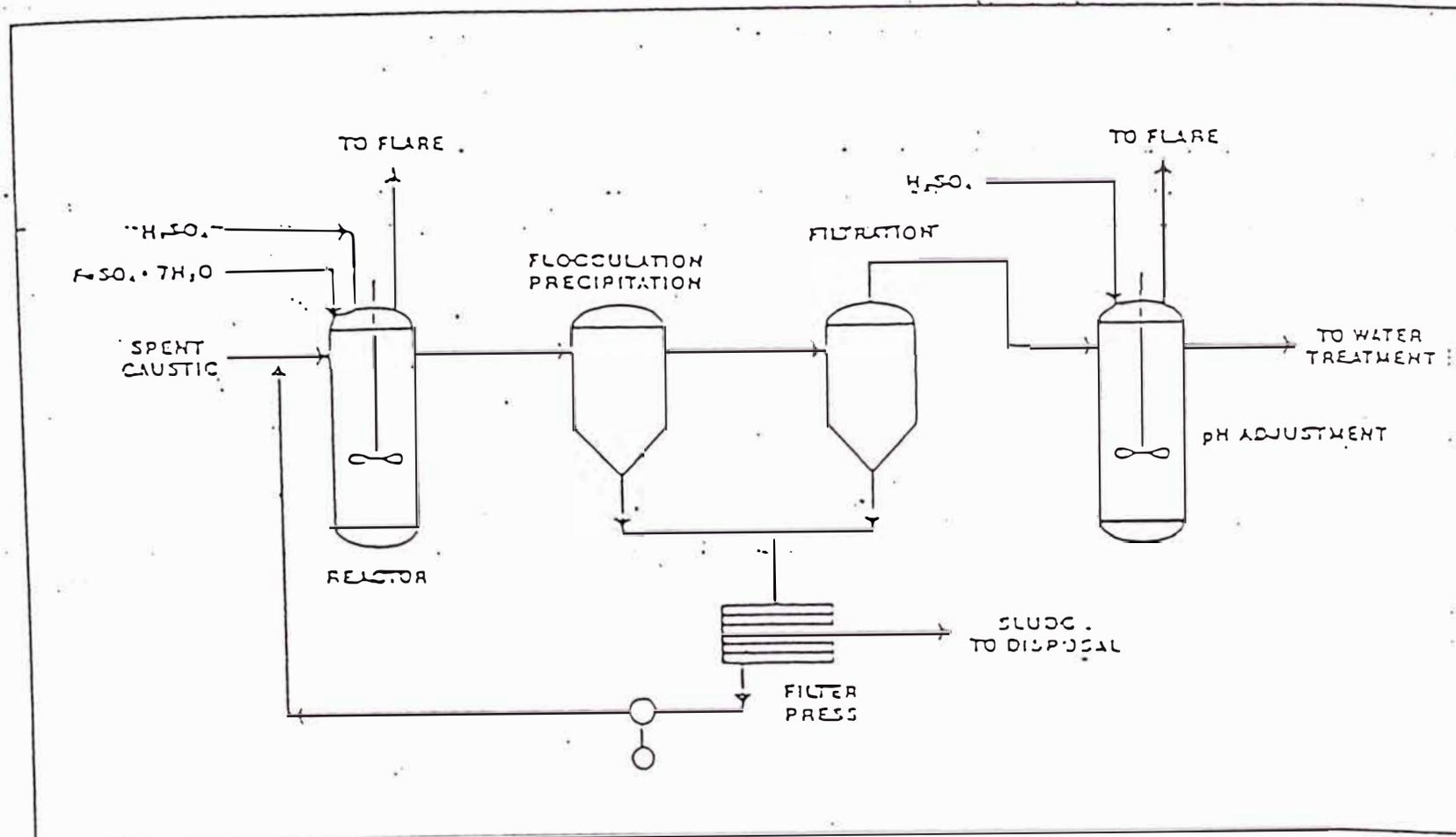


Figura IV.13.-
Tratamiento con Sulfato de Hierro

Fuente de Información: "Common Refinery Wastes and Process Summaries"
Manual API on Disposal of Refinery Wastes
Volume on Liquid Wastes, Chapter 15

Ventajas y desventajas del Tratamiento con sulfato de hierro

Ventajas:

Desde el punto de vista técnico este proceso es eficaz, especialmente, si la concentración de sulfuros en la carga es menor que 3200 ppm.

Desventajas:

La producción del sulfuro metálico generaría el problema de la disposición de este desecho sólido, debido principalmente a que el sulfuro de hierro en condiciones reductoras favorables reacciona exotérmicamente en forma muy violenta. Una adecuada disposición de este desecho sólido, requerirá que el sulfuro metálico cristalice en una de las formas más estables conocidas, como el caso del bisulfuro de hierro (S_2Fe), conocido en la naturaleza con el nombre de pirita.

Resumen de las etapas de tratamiento requeridas

Neutralización y Despojamiento con Vapor.

Tratamiento de la corriente de venteo con sulfato de hierro (eliminación de sulfuros)

/ Disposición del sulfuro metálico.

Tratamiento Intermedio de la corriente de fondo.

Tratamiento para eliminación de fenoles (y sulfuros residuales).

IV.2.10. OXIDACION LIQUID-REDOX.

Este proceso tiene como aplicación principal el tratamiento del H₂S de las corrientes de venteo, realizándose la oxidación catalítica del H₂S en azufre elemental. La reducción en el contenido de sulfuros se lleva hasta niveles inferiores que 10 PPM.

Comercialmente se han desarrollado 6 procesos de recuperación de azufre Liquid-Redox:

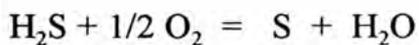
- **Stretford:** Utiliza un catalizador basado en Vanadio para la oxidación del H₂S a azufre elemental, y un catalizador de Antraquinona-Acido Disulfónico (ADA) para la transferencia de oxígeno en el regenerador del catalizador de Vanadio. El Proceso ha estado disponible desde 1959. El desarrollo original la realizó The North Western Gas Board (hoy British Gas PLC).
- **Unisulf:** Al igual que el Proceso Stretford, utiliza un catalizador basado en vanadio; pero, además, la solución contiene tiocianato, ácido carboxílico y un complejo aromático sulfonado. El Proceso Unisulf está bajo la marca de Unocal y ha sido comercializado desde Diciembre de 1985.
- **Sulfolin:** También, al igual que el Proceso Stretford, utiliza un catalizador basado en Vanadio, pero además, la solución contiene compuestos orgánicos nitrogenados. El Proceso Sulfolin está bajo la marca de Linde AG y ha sido comercializado desde Junio de 1985.
- **LO-CAT:** Utiliza un catalizador basado en fierro quelado. El Proceso fue comercializado inicialmente por ARI a fines de los años 70, y desde 1985 ha sido desarrollado y marcado por muchas otras compañías.
- **SulFerox:** También utiliza un catalizador basado en fierro quelado. El Proceso SulFerox está bajo la marca de Shell Oil en conjunto con Dow Chemical, y ha sido comercializado desde 1987.

- **Hiperion:** Utiliza un catalizador basado en fierro quelado en combinación con naftaquinona. El proceso está bajo la marca de Ultrasystems, que ha sido un desarrollo mejorado del Proceso Takahax, el cual es ampliamente usado en Japón. Este proceso es comercializado desde 1986.

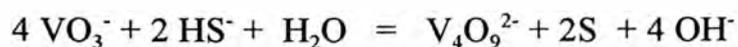
En la Figura-IV.14 se muestra un diagrama de flujo simplificado del Proceso Stretford, y en la Figura-IV.15 se muestra un diagrama de Proceso del Gas Research Institute (GRI) de Chicago, del mismo Proceso Stretford.

Reacciones químicas del Proceso Stretford:

La reacción total es la siguiente:



La reacciones parciales son:



Regeneración del catalizador



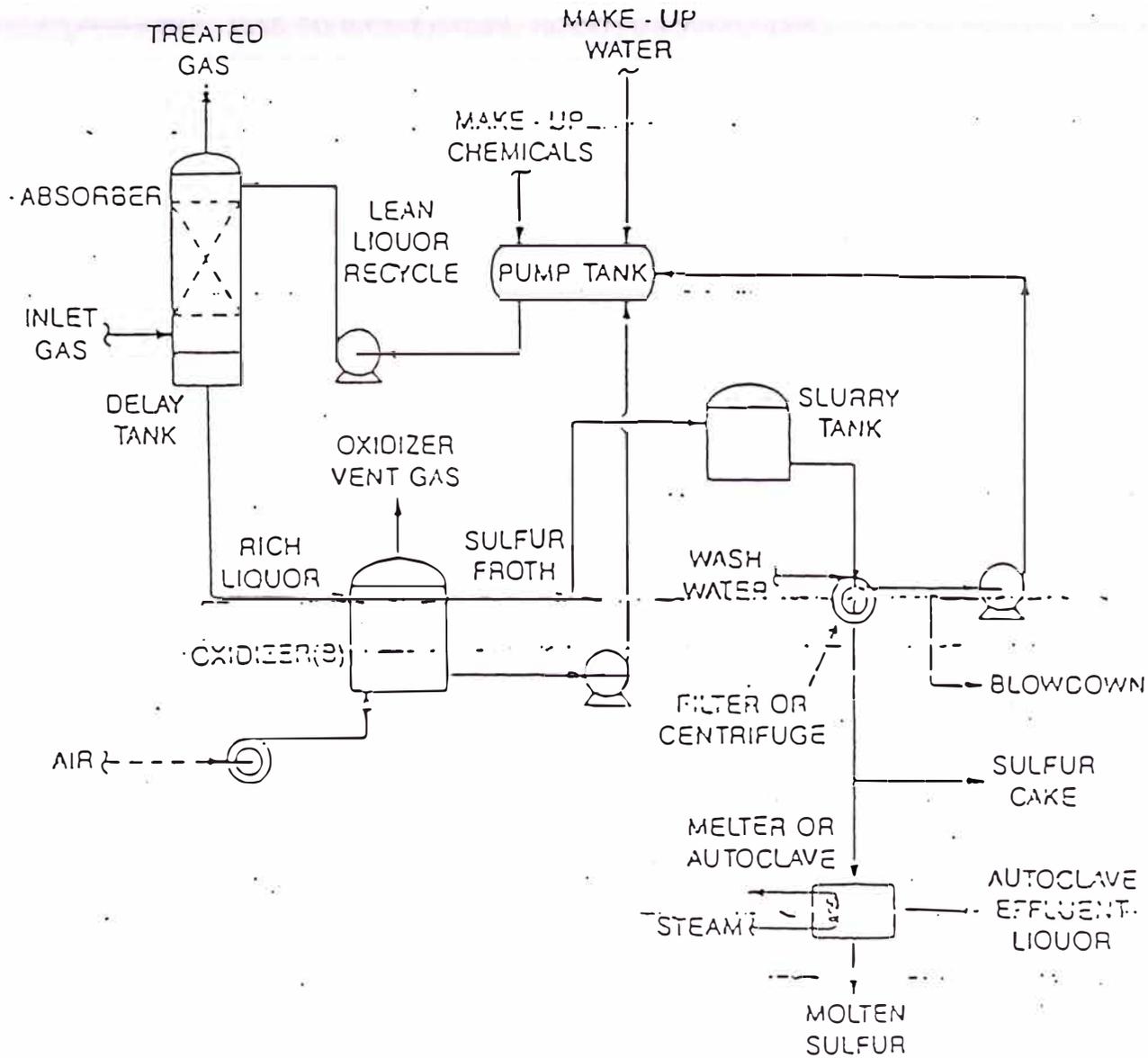


Figura IV.14.-
Diagrama de Flujo Simplificado del Proceso Stretford

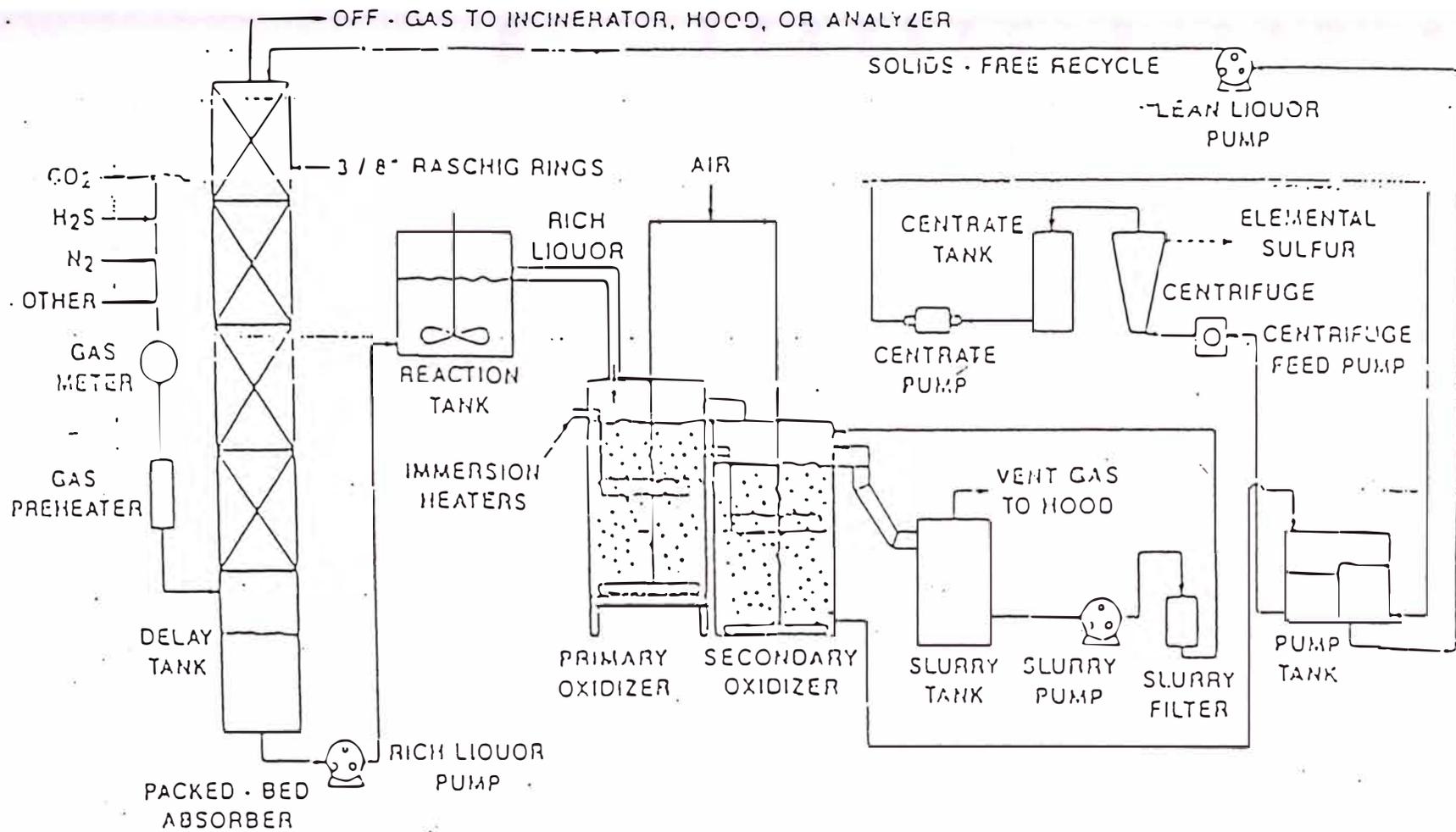


Figura IV.15.-
Diagrama de Proceso del GRI / Unidad Experimental

Fuente de Información: "An Overview of Liquid Redox Sulfur Recovery"
Chemical Engineering, Marzo 1989

Ventajas y desventajas del Proceso Liquid-Redox

Ventajas:

Desde el punto de vista técnico, este proceso es eficaz, especialmente si la concentración de sulfuros en la carga es favorablemente alta, libre de sólidos suspendidos; de tal modo que la recuperación del azufre sea lo más óptimo posible.

Desventajas:

Una parte de los sulfuros son oxidados a tiosulfatos y sulfatos, que generarían excesiva acumulación de sales en la solución recirculante a la salida del oxidador-regenerador, ocasionando una gran reducción de la eficiencia del proceso de oxidación catalítica, por lo que se tendría que descargarse periódicamente la solución recirculante. Esta descarga de la solución conteniendo significantes niveles del catalizador metálico (como el caso del vanadio), ambientalmente no es aceptable, por lo que se requeriría de un tratamiento complementario (Tratamiento Terciario), para la recuperación del catalizador, antes de la correspondiente descarga.

Resumen de las etapas de tratamiento requeridas

Neutralización y Despojamiento con Vapor.

Tratamiento de la corriente de venteo por proceso Liquid-Redox (eliminación de sulfuros)
/ Tratamiento Terciario para la recuperación del catalizador.

Tratamiento Intermedio de la corriente de fondo.

Tratamiento para eliminación de fenoles (y sulfuros residuales).

IV.2.11. OXIDACION BIOLÓGICA

Con la finalidad de remover los restos de sulfuros, fenoles y otros compuestos orgánicos, se presenta el proceso de Oxidación Biológica como una alternativa complementaria a los procesos ya descritos. El efluente conformado por las soluciones cáusticas gastadas, contiene concentraciones de sulfuros y mercáptidos en niveles considerables, de tal modo, que se requiera de un pretratamiento antes de enviar dicho efluente a una Unidad de Tratamiento Biológico (UTB). En la Unidad de Tratamiento Biológico, los sulfuros presentes en la solución, fácilmente, se convierten a tiosulfatos y azufre elemental. Los tiosulfatos contribuyen a elevar la demanda de oxígeno. La oxidación biológica de los tiosulfatos puede promoverse, pero ésta resulta a condiciones de pH bajo, que originaría una gran reducción de la capacidad de tratamiento.

Existen 4 procesos conocidos de Oxidación Biológica:

Lodos Activados (Sludge). (Figura-IV.16)

Filtro Bacteriano (Trickling Filter). (Fig-IV.17)

Pozas de Oxidación (Oxidation Ponds). (Figura-IV.18)

UTB / Torres de Enfriamiento. (Figura-IV.19)

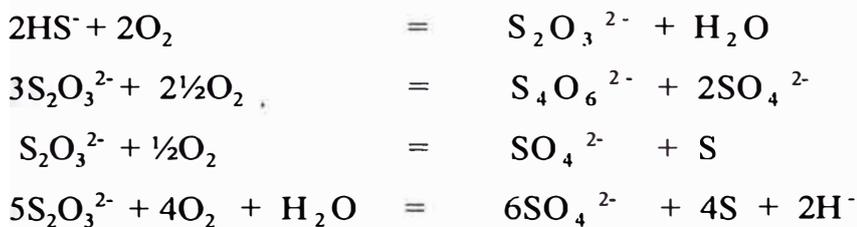
Los niveles permisibles de contaminantes recomendados en la carga de las UTB son:

Sulfuros	=	10 PPM
Fenoles	=	50 PPM
Amoniaco	=	100 PPM
Aceites y grasas	=	25 PPM
Sólidos suspendidos	=	125 PPM
Metales pesados		1 PPM
pH		de 6 a 8

(Fuente de Información: Manual API on Disposal of Refinery Wastes, Volume on Liquid Waste, Chapter 13: Biological Treatment).

Es necesario, por lo tanto, que el pretratamiento sea lo más óptimo posible, para minimizar cualquier impacto sobre estas unidades de tratamiento⁶. En la Tabla-IV.8 se muestran rangos reportados de concentraciones de contaminantes en la carga de alimentación de Unidades de Tratamiento de Biológico de refinerías de petróleo.

Reacciones Químicas:



Tipos de Bacterias:

a) Aeróbicas:

Estas bacterias requieren 10 a 20% de oxígeno, baja temperatura y bastante agua para vivir, son muy comunes y numerosas. No atacan a los hidrocarburos en el interior de la tierra y/o en las filtraciones de hidrocarburos de la superficie. Actúan sólo en ambientes estáticos en la superficie. Operan en los procesos de oxidación bacterial.

b) Anaeróbicas:

Requieren 0% de oxígeno (oxígeno molecular) y nada de agua para vivir. Viven en suelos profundos. Al atacar a los hidrocarburos producen hidrógeno sulfurado, el cual es venenoso. Operan en los procesos de reducción bacterial.

⁶

Aunque los microorganismos tienen enorme capacidad para aclimatarse por sí mismos a rigurosos medios, una vez aclimatados, ellos reaccionan adversamente a rápidos cambios, pero hasta ciertos valores límites soportables. Los fenoles han sido procesados en concentraciones de hasta 1000 PPM, los sulfuros hasta 100 PPM y los iones metálicos han sido manipulados a 10 PPM, pero con una gran disminución en la eficiencia, provocada por los índices inaceptables de mortalidad de la bacterias.

c) **Microaerofilicas:**

Requieren 0.5 a 2% de oxígeno, poca agua para vivir y se alimentan de los carbonos de los hidrocarburos; actúan a temperaturas hasta alrededor de 55°C, pH de 5 a 9.5 y con soluciones salinas. Actúan en la superficie y penetran en los terrenos con filtraciones de hidrocarburos, así como en las pozas de desagüe y decantación de las instalaciones petroleras.

Mecanismos de las Bacterias Aeróbicas:

La degradación por bacterias aeróbicas está sujeta a procesos bioquímicos muy definidos. El metabolismo clave, es la producción de enzimas oxigenadas, las cuales agregan uno o más átomos de oxígeno a las moléculas por degradar.

Los microorganismos que proliferan en presencia de hidrocarburos, producen compuestos polisacáridos o glicolípidos, que pasan al exterior de la pared de las células, disuelven los hidrocarburos (fuente primaria) y los transportan hasta la membrana citoplásmica, donde ocurre la degradación final del compuesto (fuente de energía).

Frecuentemente, ocurre simultáneamente la oxidación de otros compuestos de carbono, junto con la fuente principal de energía (co-metabolismo). Este fenómeno se atribuye al incremento de la actividad de las bacterias (a causa de la presencia de una buena fuente de energía), y a un alto nivel de producción de enzimas (en estos casos, la degradación ocurre mediante las mismas enzimas que producen las bacterias para degradar la fuente primaria).

Los residuos que deja el proceso de degradación, son productos no tóxicos, tales como bióxido de carbono, agua y ácidos grasos.

De los varios componentes del petróleo, los n-alcanos y los n-alquilaromáticos (C_{10} a C_{20}) son menos tóxicos y más degradables. Los C_5 a C_9 pueden exhibir toxicidad que disuelve la membrana de los microbios, pero son también degradables en bajas concentraciones. Los hidrocarburos aromáticos correspondientes se degradan en relación inversa al número de enlaces. Los alcanos y los alquilaromáticos de más de C_{22} son de baja toxicidad, pero, la poca solubilidad en agua y, el estado sólido a la temperatura de alrededor 35°C, disminuyen su biodegradabilidad.

El grado de actividad de los microorganismos dependen de los siguientes factores:

- Concentración de contaminantes: Si es muy alta puede resultar tóxica para los microorganismos.
- La cantidad y el tipo de microorganismo.
- Característica del medio: Niveles de acidez o alcalinidad adecuados.
- Nutrientes adecuados: La biodegradación se entorpece, si los microorganismos carecen de los nutrientes que requieren para el metabolismo (tales como carbono, nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, oxígeno, nitratos, etc). Se recomienda una relación de nutrientes carbono/nitrógeno/fósforo de 100/5/1.
- Solubilidad: Las bacterias sólo pueden consumir materiales solubles.
- Oxigenación: El oxígeno que consumen las bacterias primero debe disolverse en el agua, por lo cual debe disponerse de un sistema de aireación adecuado.
- Temperatura: La temperatura afecta las tasas del metabolismo de las bacterias. Por lo tanto, debe determinarse la temperatura óptima en la cual ocurre la máxima actividad.

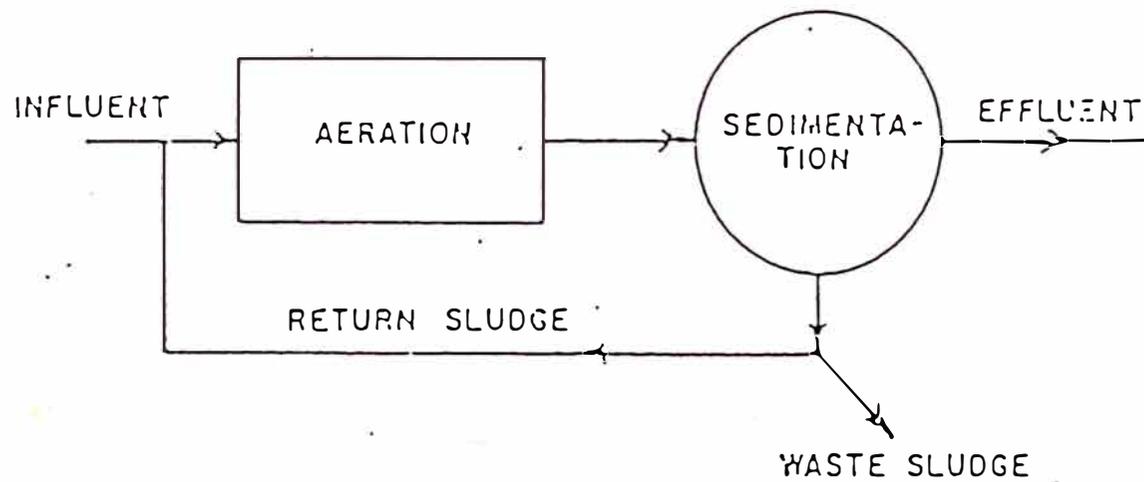


Figura IV.16.-
Proceso de Lodos Activados Convensional

Fuente de Información: "Biological Treatment"
Manual API on Disposal of Refinery Wastes
Volume on Liquid Wastes, Chapter 13

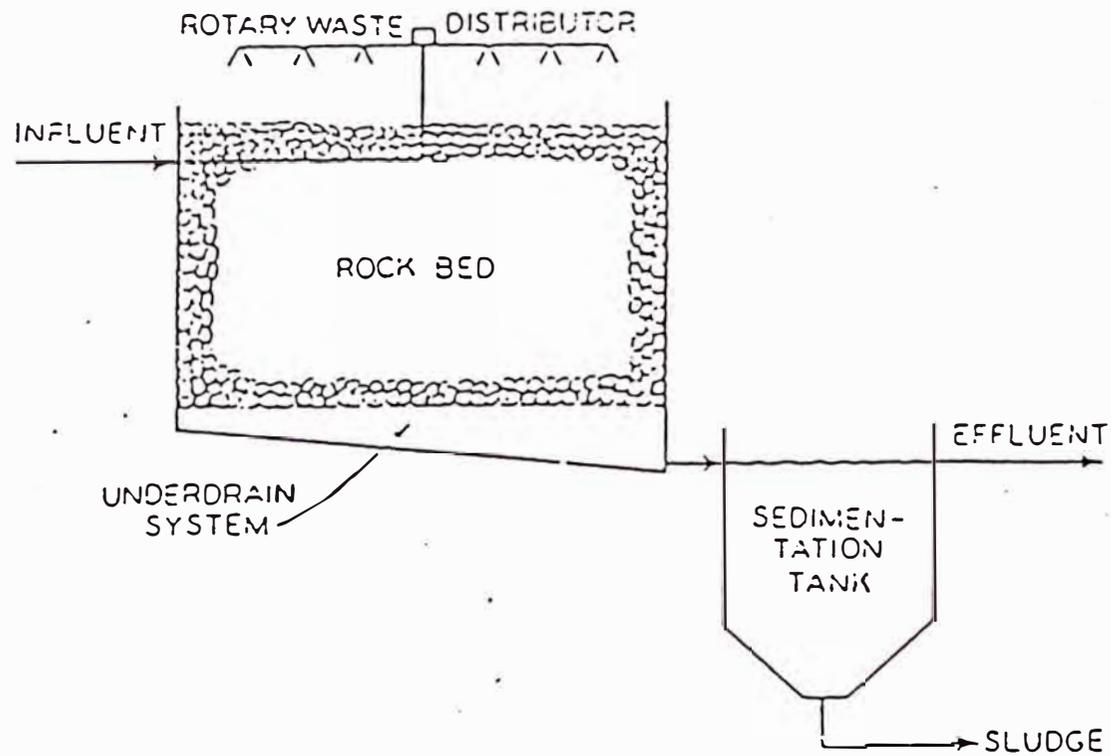


Figura IV.17.-
Partes Esenciales de una Planta de Filtro Bacteriano

Fuente de Información: "Biological Treatment"
Manual API on Disposal of Refinery Wastes
Volume on Liquid Wastes, Chapter 13

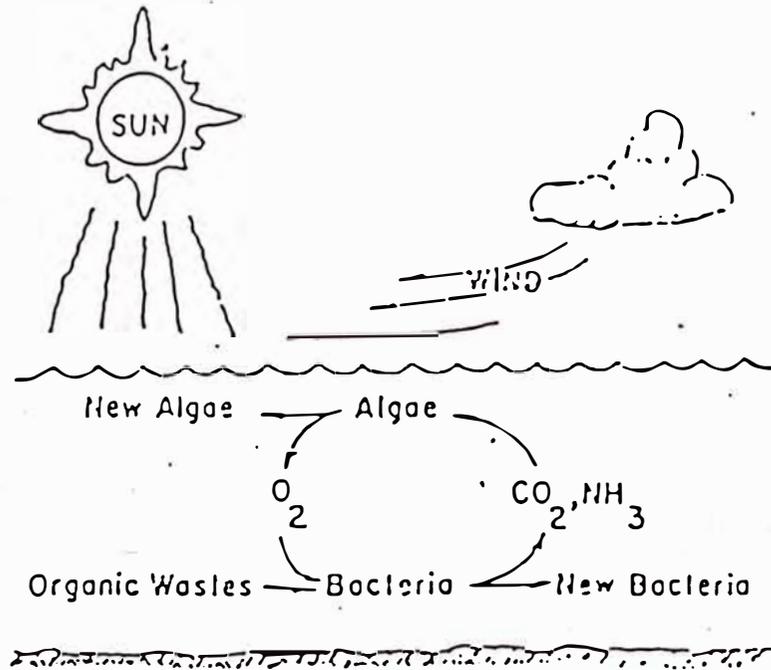


Figura IV.18.-
Sistema Pcza de Oxidación Biológica

Fuente de Información: "Biological Treatment"
Manual API on Disposal of Refinery Wastes
Volume on Liquid Wastes, Chapter 13

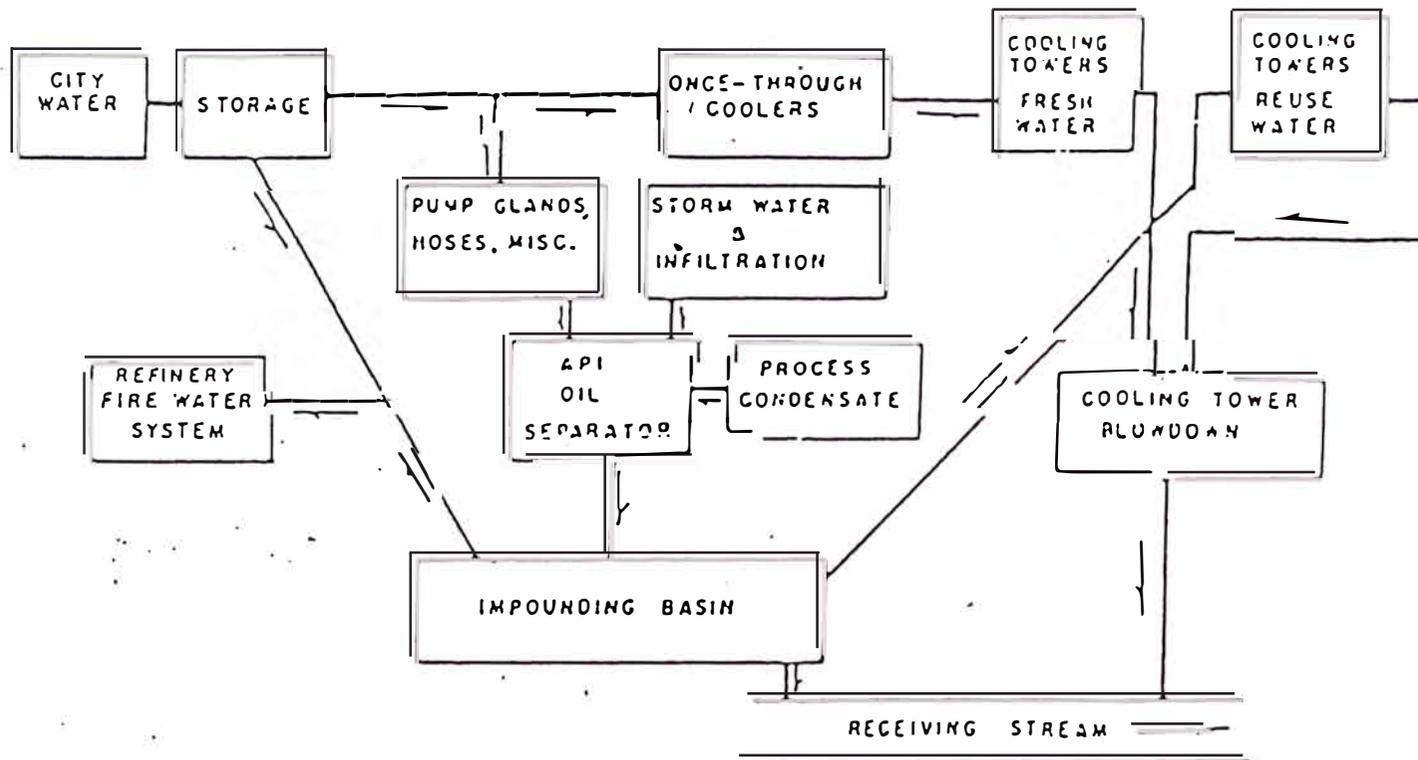


Figura IV.19.-
 Tratamiento Biológico Empleando Torres de Enfriamiento

Fuente de Información: "Biological Treatment"
 Manual API on Disposal of Refinery Wastes
 Volume on Liquid Wastes, Chapter 13

TABLA IV.8**CARACTERISTICAS DE LA CARGA DE ALIMENTACION EN UNIDADES DE TRATAMIENTO BIOLÓGICO DE REFINERIAS DE PETRÓLEO**

		RANGOS REPORTADOS
CLORUROS	ppm	200 - 960
DQO	ppm	140 - 640
DBO5	ppm	97 - 280
SOLIDOS SUSPENDIDOS	ppm	80 - 450
ALCALINIDAD	ppm , CaCO ₃	77 - 210
NITROGENO AMONICAL	ppm	56 - 120
ACEITES	ppm	23 - 130
FOSFATOS	ppm	20 - 97
SULFUROS	ppm	1.3 - 38
FENOLES	ppm	7.6 - 61
CROMO	ppm	0.3 - 0.7
TEMPERATURA	°F	69 - 100
pH		7.1 - 9.5

Fuente de Información : American Petroleum Institute (API)
Manual on Disposal of Refinery wastes
Volume on Liquid Waste
Chapter 13 : Biological Treatment

PROCESO DE OXIDACION BIOLÓGICA RECOMENDADO PARA REFINERIA LA PAMPILLA

El proceso de oxidación biológica que se recomienda para el efluente líquido de Refinería La Pampilla, es del tipo que emplea bacterias aeróbicas. Para lo cual, se requiere que el sistema disponga de un medio de aireación adecuado. Una de las innovaciones en el Tratamiento Biológico Aeróbico, es el uso de Torres de Enfriamiento. Las Torres de Enfriamiento, no sólo, son capaces de transferir grandes cantidades de calor, también transfieren considerables cantidades de oxígeno.

El uso de Torres de Enfriamiento como complemento en el Tratamiento Biológico de efluentes líquidos, merece tenerse en cuenta. Un estudio detallado determinaría la eficiencia del sistema (oxidación biológica aeróbica de sulfuros y fenoles/transferencia de oxígeno).

En las Tablas IV.9 y IV.10 se muestran los resultados de algunos casos donde se han empleado torres de enfriamiento.

En el capítulo siguiente se muestra el esquema del Sistema de Tratamiento Biológico.

Resumen de las etapas de tratamiento requeridas

Neutralización y Despojamiento con Vapor.

Tratamiento de la corriente de venteo (eliminación de sulfuros)

Tratamiento intermedio de la corriente de fondo.

Tratamiento por oxidación biológica para eliminación de fenoles (y sulfuros residuales).

TABLA IV.9

DATOS DE OPERACION PROMEDIO DE 2 SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES EMPLEANDO TORRES DE ENFRIAMIENTO

		REFINERIA A		REFINERIA B	
		INGRESO	SALIDA	INGRESO	SALIDA
FLUJO	Gln / Min	2500	700
TEMPERATURA	°F	70	75	77	80
ACEITES	ppm	30	30	30	20
SULFUROS	ppm	0	0
FENOLES	ppm	12	0.09	3	0.06
DBO	ppm	158	111	30	15
DQO	ppm	327	231
SOLIDOS SUSPENDIDO	ppm	28	100
ALCALINIDAD	ppm	150	75
CLORUROS	ppm	1300	3200
pH		7.5	7	9.2	7.3

Fuente de Información : American Petroleum Institute (API)
 Manual on Disposal of Refinery wastes
 Volume on Liquid Waste
 Chapter 13 : Biological Treatment

TABLA IV.10

SISTEMA DE TRATAMIENTO BIOLÓGICO / TORRES DE ENFRIAMIENTO RESULTADOS DE PRUEBA

FLUJO DE CIRCULACION	Gln/Min	30,000
AGUA DE REPOSICION (MAKEUP)		
AGUA FRESCA	Gln/Min	700
CARGA EFLUENTE	Gln/Min	150
AGUA DE PURGA (BLOWDOWN)	Gln/Min	250

		EFLUENTE	BLOWDOWN
FENOLES	ppm	216	0.2
SULFUROS	ppm	17	NADA
CLORUROS	ppm	5.3	37
SULFATOS	ppm	5	115
SOLIDOS DISUELTOS	ppm	40	490
AMONIACO	ppm	360
pH		9.6	6.5

Fuente de Información : American Petroleum Institute (API)
Manual on Disposal of Refinery wastes
Volume on Liquid Waste
Chapter 13 : Biological Treatment

IV.2.12. PROCESOS DE SEPARACION PARA LA ELIMINACION DE FENOLES

Extracción Líquido-Líquido

La extracción líquido-líquido es un proceso de separación donde se desarrolla la transferencia de uno o más componentes específicos de una fase líquida a otra. Para el caso del tratamiento de efluentes líquidos, el efluente representaría una de las fases líquidas, los componentes fenólicos representarían a los componentes a transferir y el solvente representaría la otra fase líquida.

El diseño de un sistema de extracción de fenoles requerirá del conocimiento de la cantidad y tipo de compuestos fenólicos presentes en la corriente efluente y del coeficiente de distribución del sistema K_D .

$$K_D = (\text{ppm de fenoles en el solvente})/(\text{ppm de fenoles en agua})$$

Los siguientes datos son valores de K_D para diferentes sistemas agua-compuestos fenólicos-hidrocarburos solventes: (Fuente de Información: Manual API on Disposal of Refinery wastes, Volume on Liquid Wastes, Chapter 10, pg. 27)

Solvente	Fenol	Cresoles	Xilenoles
Benceno.....	2.75	8.50	13.30
Benceno/Tolueno.....	2.30	7.30	12.00
Olefinas.....	1.20	3.80	8.10
Parafinas.....	0.34	1.70	6.00

Los solventes usados en la industria para la extracción de fenoles, por lo general, comprenden a los solventes ricos en aromáticos, y a otros compuestos orgánicos tales como el tricresil fosfato, la piridina, la quinolina, aminas inmiscibles, entre otros.

Los procesos de extracción líquido-líquido tienen aplicaciones comerciales para efluentes con contenido de fenoles en un rango de 10 a 40000 PPM. La mayor reducción alcanzada del contenido de fenoles está alrededor de 1 PPM. La relación en volumen solvente-agua en estas aplicaciones se encuentran en el rango de 1:1 a 10:1.

La Figura-IV.20 muestra un diagrama de flujo típico de un proceso comercial de extracción de compuestos fenólicos. La Figura-IV.21 muestra una típica curva de extracción de fenoles.

Ventajas y desventajas del Proceso de Extracción líquido-líquido

Ventajas:

Este proceso es recomendado para el tratamiento de efluentes líquidos con alto contenido de fenoles, porque hace posible la recuperación y aprovechamiento de estos compuestos. Para lograr una mayor reducción del contenido de fenoles a niveles permisibles recomendados (menores que 0.04 PPM), se requiere de un tratamiento posterior (Tratamiento Biológico).

Desventajas:

Considerando que los niveles permisibles recomendados para el contenido de fenoles en los efluentes líquidos deben ser menores que 0.04 PPM, este proceso no es aplicable para efluentes líquidos con contenido de fenoles menores que 1 PPM (caso de Refinería La Pampilla).

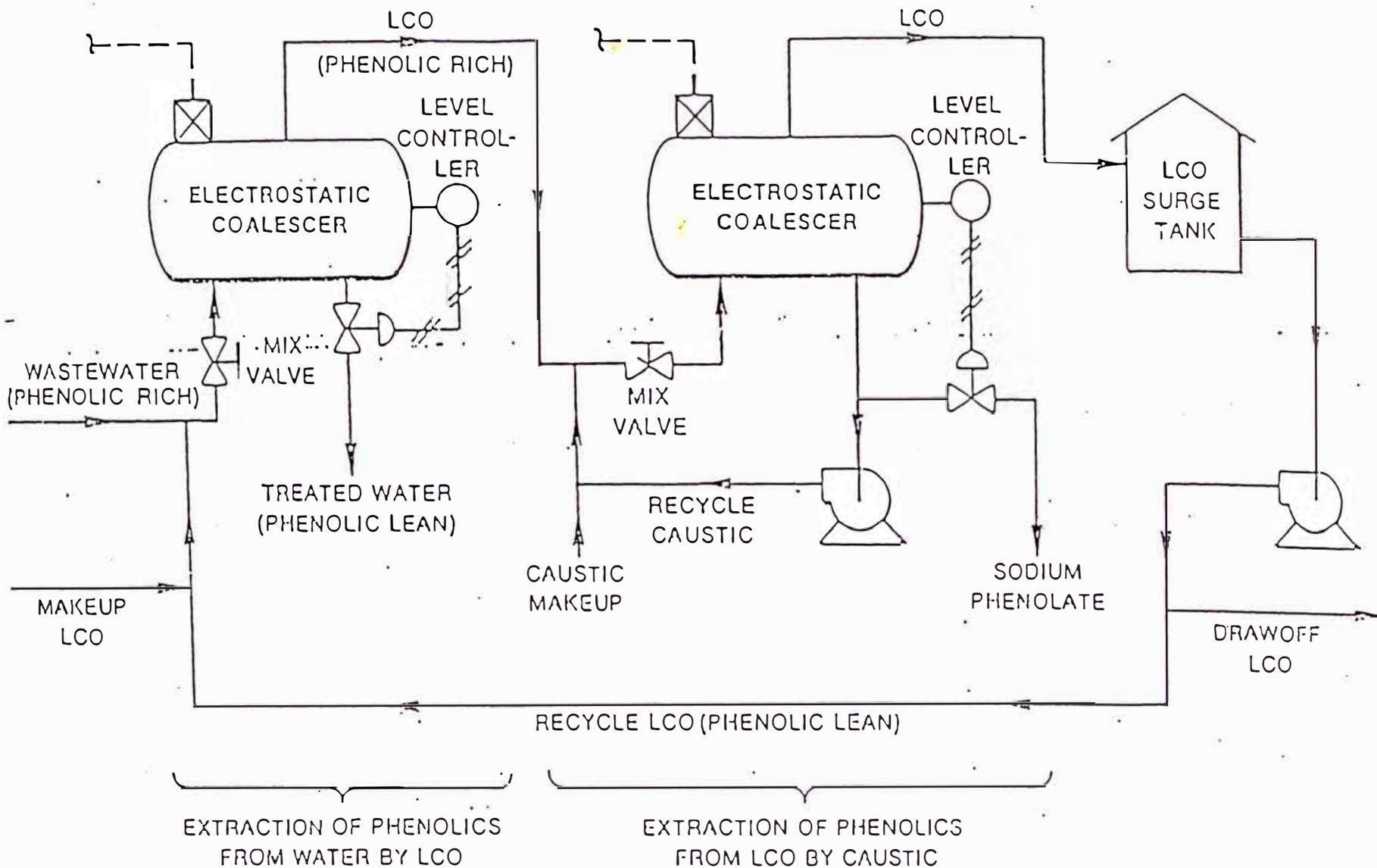


Figura IV.20.-
 Diagrama de Flujo Típico de un Proceso Comercial de Extracción de Fenoles

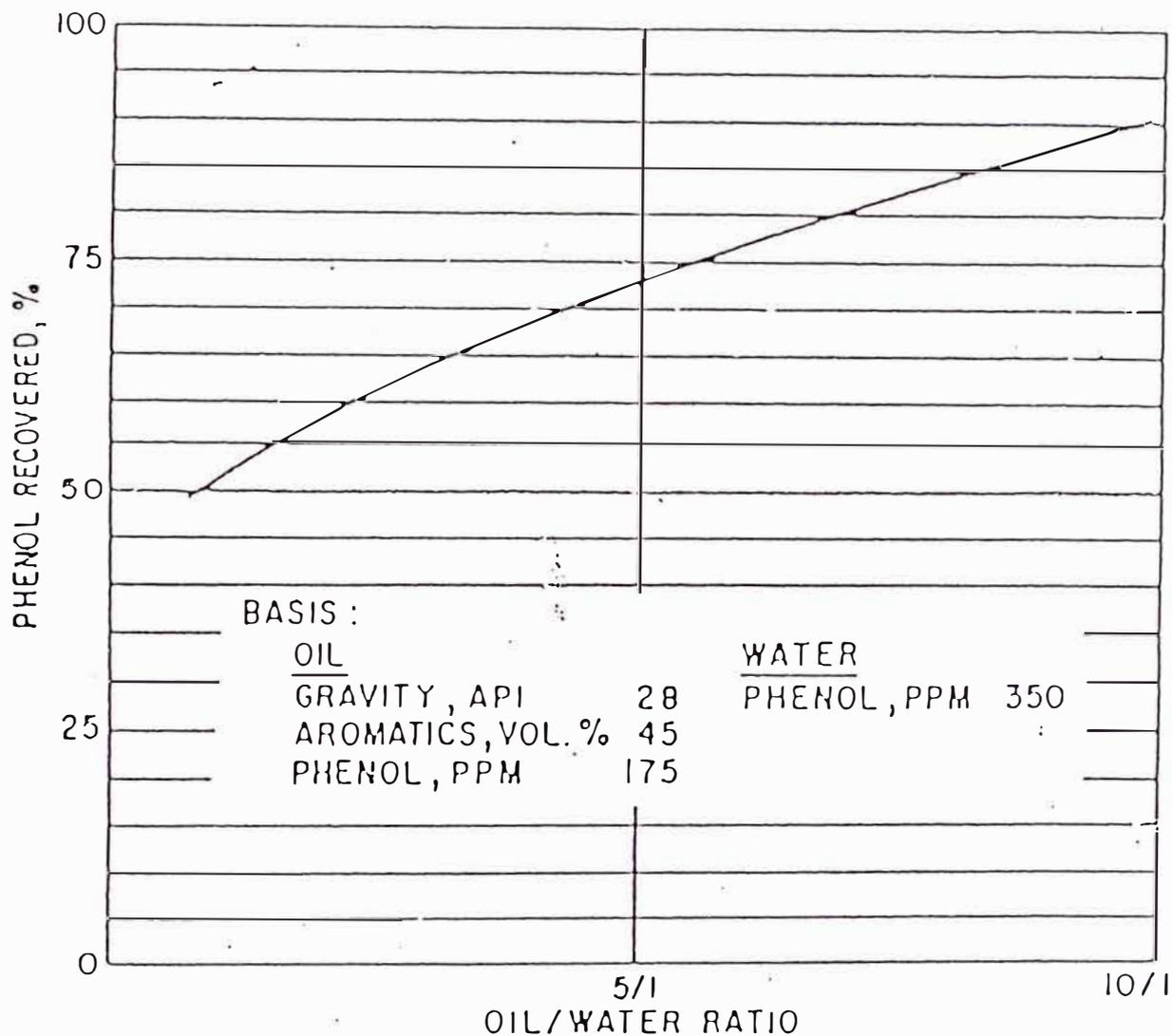


Fig. IV.21 Shows the percent phenol recovered versus the oil/water ratio.

Fig. IV.21 .- Recuperación de Fenol vs. Razón aceite/agua

Adsorción

La adsorción es un proceso de separación donde se aprovecha la capacidad especial de ciertos sólidos para hacer que sustancias específicas de una mezcla (sea gaseosa o líquida) se concentren en la superficie de los mismos; lográndose, de esta manera, la separación de algún componente en particular. Las fuerzas de adhesión son del tipo de "Van der Waals", que es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y de la sustancia adsorbida, fenómeno fácilmente reversible.

Tipos de adsorbentes utilizados para la separación de fenoles:

Adsorbentes poliméricos tipo resinas, y

Adsorbentes de carbón activado

Adsorbentes poliméricos tipo resinas

Son perlas esféricas porosas, 0.5 mm de diámetro; cada perla es un conjunto de microesferas o poros de 50 a 100 Angstrom de diámetro. El material es sintético, fabricado de monómeros polimerizables de dos tipos principales. Los fabricados a partir de compuestos aromáticos insaturados como estireno y divinilbenceno, son útiles para la adsorción de orgánicos no polares a partir de soluciones acuosas. Los fabricados a partir de ésteres acrílicos son adecuados para solutos más polares (como los fenoles) a partir de soluciones acuosas; se regeneran por lixiviación con alcoholes o cetonas de bajo peso molecular.

Los procesos de adsorción con adsorbentes poliméricos tipo resinas tienen aplicaciones comerciales para efluentes con contenido de fenoles en un rango de 10 a 50000 PPM. La mayor reducción alcanzada del contenido de fenoles está en el rango de 0.1 a 1 PPM.

La Figura-IV.22 muestra un diagrama de flujo típico de un proceso comercial de adsorción de compuestos fenólicos con adsorbentes poliméricos tipo resinas.

La Tabla-IV.11 muestra una comparación típica entre los diversos procesos de separación de compuestos fenólicos.

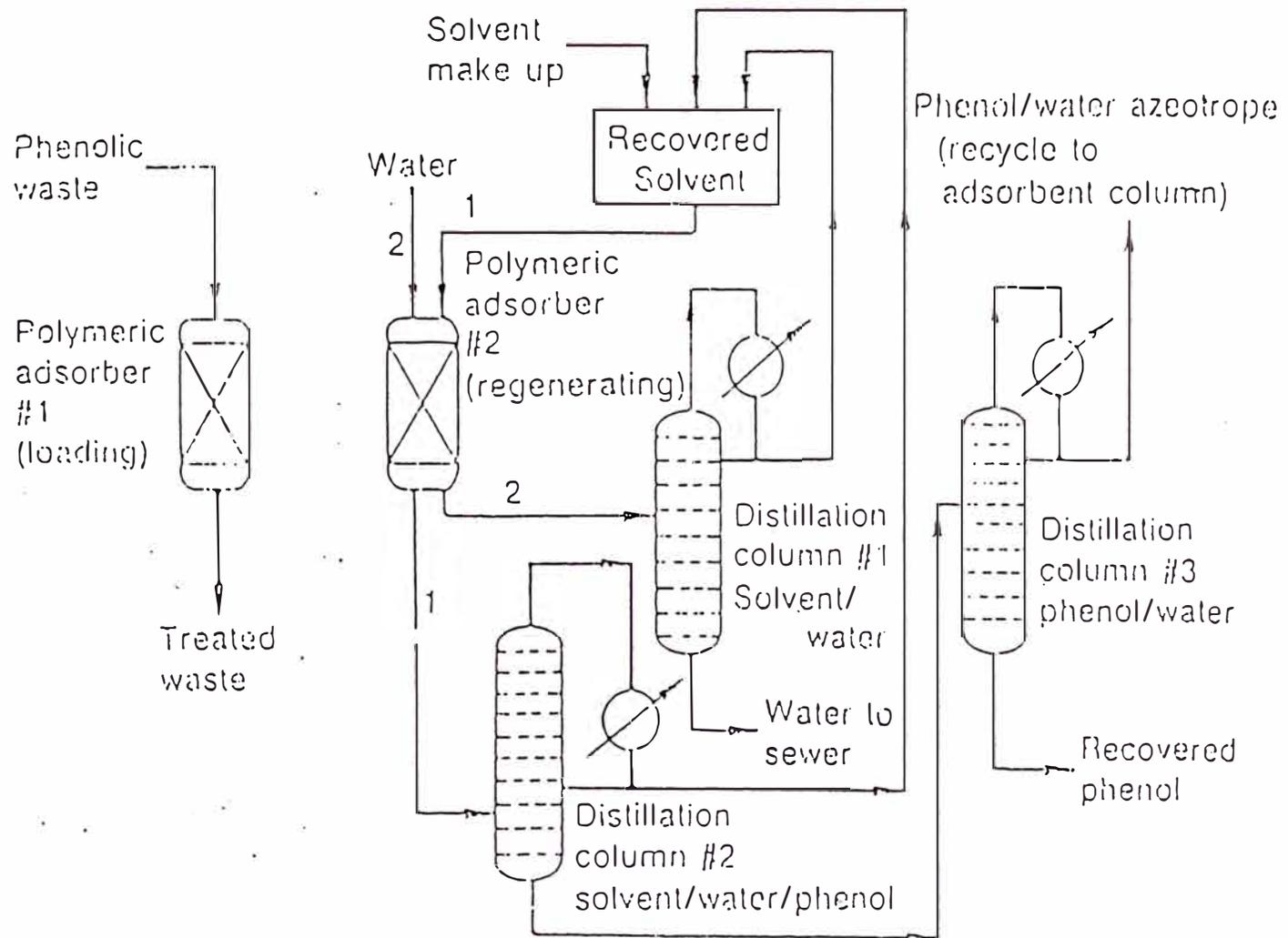


Figura IV.22.-
Diagrama de Flujo Típico de un Proceso Comercial de Adsorción de Fenoles
con Adsorbentes Poliméricos Tipo Resinas

TABLA IV.11

**COMPARACION ENTRE DIVERSOS PROCESOS
DE REMOCION DE COMPUESTOS FENOLICOS**

PROCESO	LIMITACIONES	VENTAJAS USANDO ADSORBENTES POLIMERICOS
OXIDACION BIOLÓGICA	DESTRUCCION DE COMPUESTOS FENOLICOS (NO RECUPERACION).	COMPUESTOS FENOLICOS PUEDEN SER RECUPERADOS PARA REUSO.
	LA PLANTA DE TRATAMIENTO OCUPA UNA AREA EXTENSA.	REDUCCION DE LA CARGA A PLANTA DE TRATAMIENTO BIOLÓGICO.
	EFECTO TOXICO DE COMPUESTOS FENOLICOS EN LAS BACTERIAS.	REMOCION DE COMPUESTOS FENOLICOS TOXICOS.
INCINERACION	DESTRUCCION DE COMPUESTOS FENOLICOS (NO RECUPERACION).	COMPUESTOS FENOLICOS PUEDEN SER RECUPERADOS PARA REUSO.
	ALTO COSTO DE ENERGIA.	SISTEMA DE BAJO COSTO DE ENERGIA.
EXTRACCION CON SOLVENTE	NIVEL DE REMOCION LIMITADO.	BAJO NIVEL DE FENOLICOS EN EFLUENTE TRATADO.
	FUGA Y PERDIDA DE SOLVENTE.	LAS RESINAS SON SOLIDOS.
ADSORCION CON CARBON ACTIVADO	PROCESOS DE REGENERACION LIMITADOS.	EL SOLVENTE ES FLEXIBLE Y EFICIENTE CON REGENERACION DISPONIBLE.
	POSIBILIDAD DE RUPTURA DEL CARBON.	LA MATRIZ DE LA RESINA ES MUY DURABLE.
DESPOJAMIENTO CON VAPOR	NIVEL DE REMOCION LIMITADO.	BAJO NIVEL DE FENOLICOS EN EFLUENTE TRATADO. INFERIOR REQUERIMIENTO DE ENERGIA.

Fuente de Información (Revista) : "Plant uses prove phenol recovery with resins"
Hydrocarbon Processing, November 1978; pg. 269

Ventajas y desventajas del Proceso de adsorción con adsorbentes poliméricos tipo resinas

Ventajas:

Este proceso es recomendado para el tratamiento de efluentes líquidos con alto contenido de fenoles, de tal manera que sea posible la recuperación y aprovechamiento de estos compuestos. Se mencionó que la mayor reducción alcanzada del contenido de fenoles oscila alrededor de 0.1 a 1 ppm. Para lograr una mayor reducción a los niveles permisibles recomendados (menores que 0.04 PPM), se requiere de un tratamiento posterior (Tratamiento Biológico).

Desventajas:

Considerando que los niveles permisibles recomendados para el contenido de fenoles en los efluentes líquidos deben ser menores que 0.04 PPM, este proceso no es aplicable para efluentes líquidos con contenido de fenoles menores que 1 PPM (caso de Refinería La Pampilla).

Adsorbentes de carbón activado

El carbón activado puede ser usado para tratar efluentes líquidos de refinerías, bajo las formas siguientes:

Por contacto en una columna de tratamiento (carbón activado granular)

Por adición directa a un sistema de lodos activados (carbón activado pulverizado)

El carbón activado granular se prepara con lignita o con carbón bituminoso. El carbón activado granular preparado con lignita, tiene una densidad de 22 lbs/ft³, con diámetro de poros de 20 a 500 Angstrom, es utilizado, preferentemente, para efluentes de refinería con predominante contenido de moléculas grandes. El carbón activado granular preparado con carbón bituminoso, tiene una densidad de 25-26 lbs/ft³, con diámetro de poros menor que 20 Angstrom, es utilizado, preferentemente, para efluentes de refinería con predominante contenido de moléculas pequeñas. Para la aplicación de la separación de fenoles, se prefiere el carbón activado granular preparado con lignita, con diámetro de poros de 50 a 100 Angstrom.

Los procesos de adsorción con carbón activado tienen aplicaciones comerciales para el tratamiento del efluente del convencional tratamiento secundario (oxidación biológica) que, por lo general, tiene un contenido de fenoles en un rango de 0.01 a 2 ppm.

Las referencias (publicaciones) ambientales recomiendan que el contenido de fenoles sea inferior a 0.04 ppm para el efluente líquido de las refinerías. Por lo tanto, una de las maneras de reducir los vestigios restantes de fenoles hasta los niveles recomendados es mediante el uso del carbón activado.

La Figura-IV.23 muestra un diagrama de flujo típico de un proceso de adsorción con carbón activado. La Figura-IV.24 muestra el perfil de concentración dentro de la columna empacada de carbón activado para varios tiempos, se ilustra el movimiento descendente del perfil de concentración que existe dentro de la zona de adsorción, mostrándose la ubicación inicial de la zona de adsorción en el tope de la columna y la desaparición completa de esta zona en el fondo de la columna. La regeneración del carbón activado está limitada a un tiempo de vida útil muy crítico que oscila entre 6 a 18 meses (el carbón es propenso a la ruptura física).

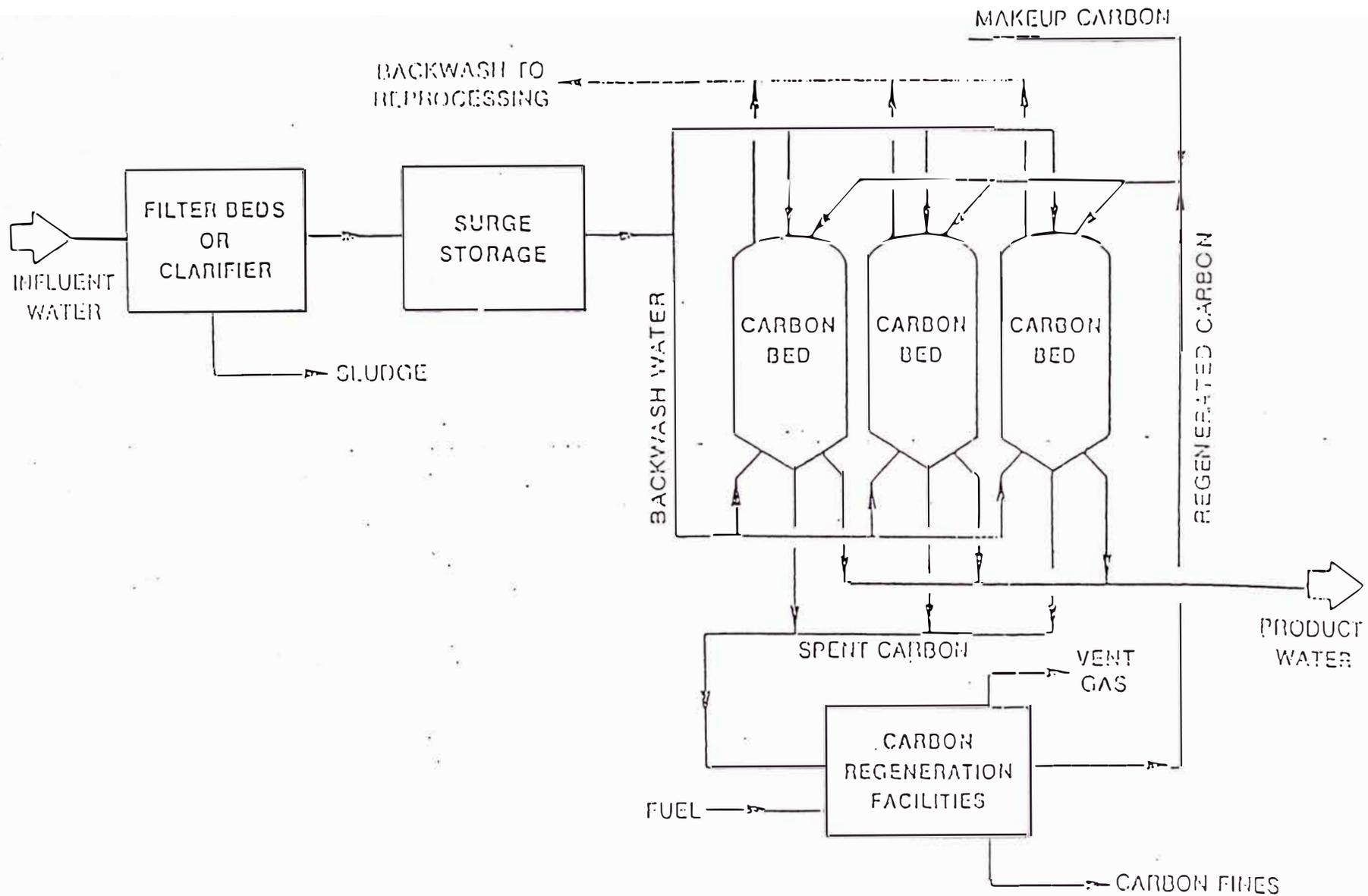


Figura IV.23.-
Diagrama de Flujo Típico de un Proceso de Adsorción de Fenoles
con Carbón Activado

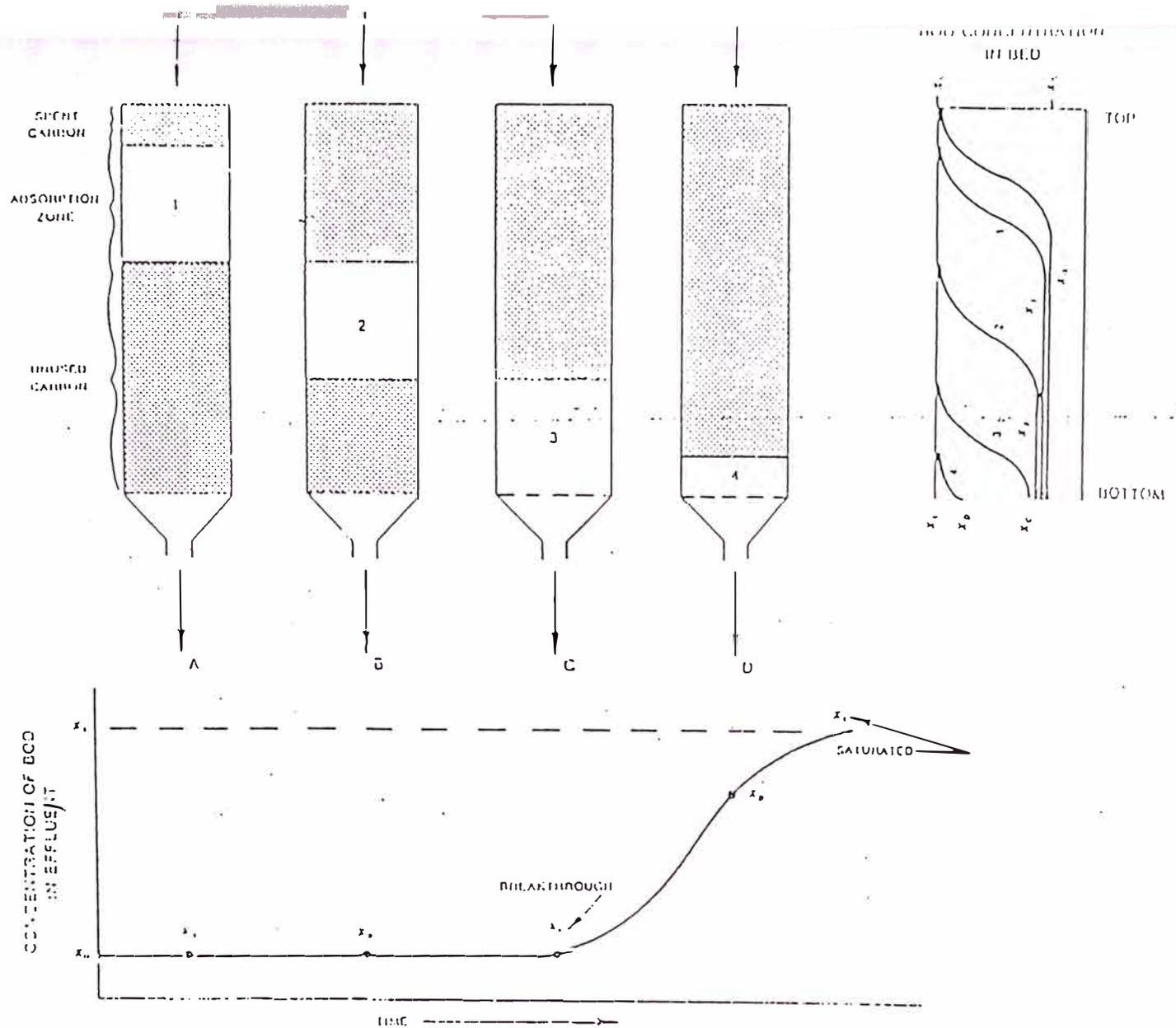


Figura IV.24.-
 Perfil de Concentración dentro de la Columna Empacada
 de Carbón Activado para Varios Tiempos

Fuente de Información: "Stripping, Extraction, Adsorption and Ion Exchange"
 Manual API on Disposal of Refinery Wastes
 Volume on Liquid Wastes, Chapter 10

Para la regeneración del carbón activado granular, se han desarrollado los siguientes procesos:

Regeneración con soda cáustica.

Regeneración con solvente.

Regeneración con vapor.

Regeneración termal.

Regeneración por oxidación química.

Regeneración biológica.

Ventajas y desventajas del Proceso de adsorción con carbón activado

Ventajas:

El tratamiento con carbón activado, técnicamente, es muy ventajoso para la separación de fenoles residuales del efluente líquido de los procesos de Tratamiento Biológico convencionales. En la actualidad, las tecnologías de tratamiento biológico desarrolladas, incorporan básicamente los procesos de adsorción con carbón activado.

Desventajas:

El proceso de adsorción con carbón activado como parte del sistema de tratamiento biológico, no representa desventaja alguna, más bien, aumenta la eficiencia del tratamiento.

CAPITULO V

PLANTEAMIENTO DE ESQUEMAS "SISTEMA DE TRATAMIENTO INTEGRAL DE EFLUENTES LIQUIDOS DE REFINERIA LA PAMPILLA"

V.1. GENERALIDADES

El problema del contenido de aceites se ha visto en el capítulo III (Tratamiento Intermedio), sólo queda por resolver el problema de los contenidos de sulfuros y fenoles. El Sistema de Tratamiento a proponer como parte de un Sistema de Tratamiento Integral, ha sido escogido de un grupo de esquemas seleccionados en el presente capítulo, cuyas etapas o procesos de tratamiento que conforman se han estudiado en el Capítulo IV (Estudios de Procesos de Tratamiento de Efluentes Líquidos Sulfurosos/Fenólicos). La forma de selección de estos esquemas ha sido básicamente cualitativa, tomándose como base las ventajas y desventajas descritas en el mencionado capítulo. En la Tabla V.1 se resume la comparación entre los procesos de tratamiento de efluentes sulfurosos/fenólicos.

Un Sistema de Tratamiento adecuado para efluentes de aguas sulfurosas/fenólicas, sería aquel sistema que remueva los contaminantes en mención hasta los niveles permisibles, pero que los costos, en general, sean compatibles con los logros de la Refinería. La selección final del esquema de tratamiento se realiza en el Capítulo VI (Evaluación económica integral de los esquemas planteados).

V.2 ESQUEMAS PLANTEADOS

En el Capítulo III se consideró que plantear un Sistema de Tratamiento Intermedio adecuado, requeriría que las diferentes corrientes de desagües, tendrían que ser reagrupadas convenientemente (en torno del contenido de sulfuros). Para lo cual, se consideró reagrupar las diferentes corrientes de desagües en 4 principales grupos:

TABLA V.1

COMPARACION ENTRE LOS PROCESOS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES SULFUROSOS / FENOLICOS

PROCESO	VENTAJAS	DESVENTAJAS Y/O LIMITACIONES
Neutralización y Despojamiento con vapor	Pretratamiento para otros procesos.	La mayor parte de los constituyentes orgánicos tales como las suspensiones o emulsiones de aceite y los compuestos fenólicos disueltos no son afectados.
Oxidación Húmeda a Alta Presión	Reducción significativa del contenido de sulfuros.	
Incineración Termal	Reducción significativa del contenido de sulfuros.	
Oxidación con Ozono	Complemento a otros procesos para la remoción final de sulfuros y fenoles. (TRATAMIENTO TERCIARIO)	Alto riesgo operacional.
Oxidación con Peróxido de Hidrógeno	Reducción significativa del contenido de sulfuros.	Alto riesgo operacional.
Oxidación por Electrodestrucción	Complemento a otros procesos para la remoción final de sulfuros y fenoles. (TRATAMIENTO TERCIARIO)	
Tratamiento con Sulfato de Hierro	Reducción significativa del contenido de sulfuros.	Requiere adecuada disposición de los desechos sólidos.
Oxidación Liquid-Redox	Reducción significativa del contenido de sulfuros.	Descarga periódica de solución con alto contenido de catalizador metálico ambientalmente no aceptable (como el caso del vanadio). Se requiere tratamiento complementario tipo terciario.
Oxidación Biológica	Reducción significativa del contenido de sulfuros y fenoles hasta niveles permisibles recomendados.	
Separación de Fenoles por Extracción (Extracción Líquido-Líquido)	Recomendado para la recuperación de fenoles de efluentes con alto contenido.	
Separación de Fenoles por Adsorción (Con Adsorbentes Poliméricos)	Recomendado para la recuperación de fenoles de efluentes con alto contenido.	
Separación de Fenoles por Adsorción (Con Carbón Activado)	Reducción significativa del contenido de fenoles hasta niveles permisibles recomendados. En la actualidad las tecnologías del Tratamiento Biológico, incorporan básicamente a los procesos de adsorción con carbón activado.	

- Efluente de aguas aceitosas no sulfurosas (Corriente 1).
- Efluente de aguas aceitosas sulfurosas (Corriente 2).
- Efluente químico de servicios industriales (Corriente 3).
- Efluente sanitario (Corriente 4).

En este Capítulo se plantean 3 esquemas globales: (Ver Cuadros V.1, V.2 y V.3)

Los 3 esquemas, mantienen separadas a las corrientes 1 y 2, hasta después del correspondiente Tratamiento Intermedio. La corriente 2, pasa primero por tratamiento para la eliminación de sulfuros. Pero en los casos de emergencia, la corriente 2 tendría que pasar primero por una etapa de coalescencia, para recuperar el aceite libre que se encuentre en exceso

En los 3 esquemas, el tratamiento para eliminación de sulfuros de la corriente 2 se realiza en dos etapas:

Primera etapa: Neutralización y Despojamiento con vapor.

Los parámetros de diseño de la operación de despojamiento con vapor están dentro del siguiente rango:

Sulfuros en la carga:	de 50 a 500 ppm, con un porcentaje de remoción de 98 a 99%
Fenoles en la carga:	de 1 a 70 ppm, con un porcentaje de remoción de 10 a 55%
pH de alimentación:	5 - 7
Temperatura de alimentación:	110 - 200 °F
Temperatura de fondos:	215 - 240 °F
Presión de fondos:	6 - 11 Psig
N° de platos:	4 - 6
Vapor de despojamiento ⁷ :	0.35 - 1.15 Lb/gln de alimentación

⁷ Este valor no incluye el vapor de calentamiento requerido para llevar la alimentación hasta la temperatura de fondos.

Para efectos de cálculo se ha considerado el mayor valor en el vapor de despojamiento:

$$1.15 \text{ Lb/gln } (303.8 \text{ Lb/m}^3)$$

Para una alimentación (F1) de 19 m³/hr la carga de vapor de despojamiento es:

$$= 303.8 \text{ Lb/m}^3 * 19 \text{ m}^3/\text{hr} = 5772.06 \text{ Lb/hr } (2618.16 \text{ Kg/hr})$$

La posterior condensación del vapor de despojamiento (venteo) genera una corriente (F2) equivalente a 2.62 m³/hr.

Una corriente de alimentación con un contenido de sulfuros (C1) de 250 ppm, y con una remoción del 98%, genera una corriente de venteo condensada con un contenido de sulfuros (C2) igual a: $C2 = (0.98 * C1 * F1) / F2 = 1777 \text{ ppm}$

El contenido de sulfuros en la corriente de fondo será igual a 5 ppm.

Segunda etapa: Tratamiento de la corriente de venteo.

El tratamiento de la corriente de venteo condensada puede realizarse por cualquiera de los siguientes procesos de eliminación de sulfuros:

Oxidación Húmeda (Figura V.1), Esquema-I.

Incineración Termal (Figura V.2), Esquema-II.

Tratamiento con Sulfato de Fierro (Figura V.3), Esquema-III.

Luego de pasar por el correspondiente Tratamiento Intermedio, las corrientes 1 y 2 se unen, y la corriente resultante es dirigida hacia Tratamiento Secundario (Oxidación Biológica) para la eliminación de fenoles (y de sulfuros residuales).

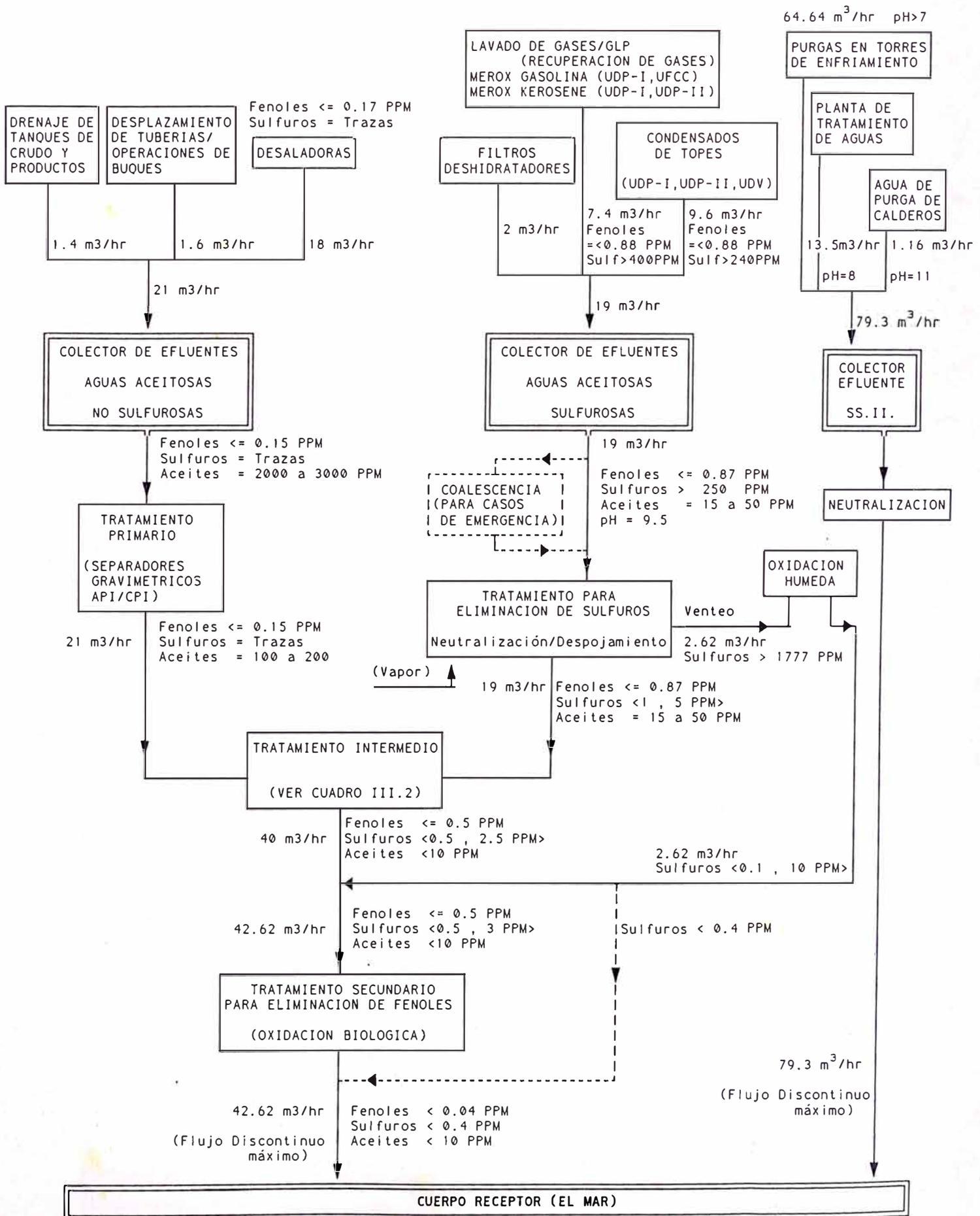
El Tratamiento de Oxidación Biológica recomendado, se mencionó en el Capítulo IV (Pozas de Oxidación/Torre de Enfriamiento). En el Cuadro V.4 se muestra el esquema del Sistema de Tratamiento Biológico.

La corriente del efluente químico (de Servicios Industriales), por no contener ninguno de los contaminantes considerados (aceites, sulfuros y fenoles), es descargada directamente al mar, previo control del pH por neutralización.

Con respecto a la corriente del efluente sanitario, se debe continuar con el envío a los pozos sépticos, para la correspondiente remoción de la fase sólida. La fase líquida de este efluente se considera que debe ser descargada directamente al colector público, para lo cual se debe coordinar con la entidad sanitaria respectiva.

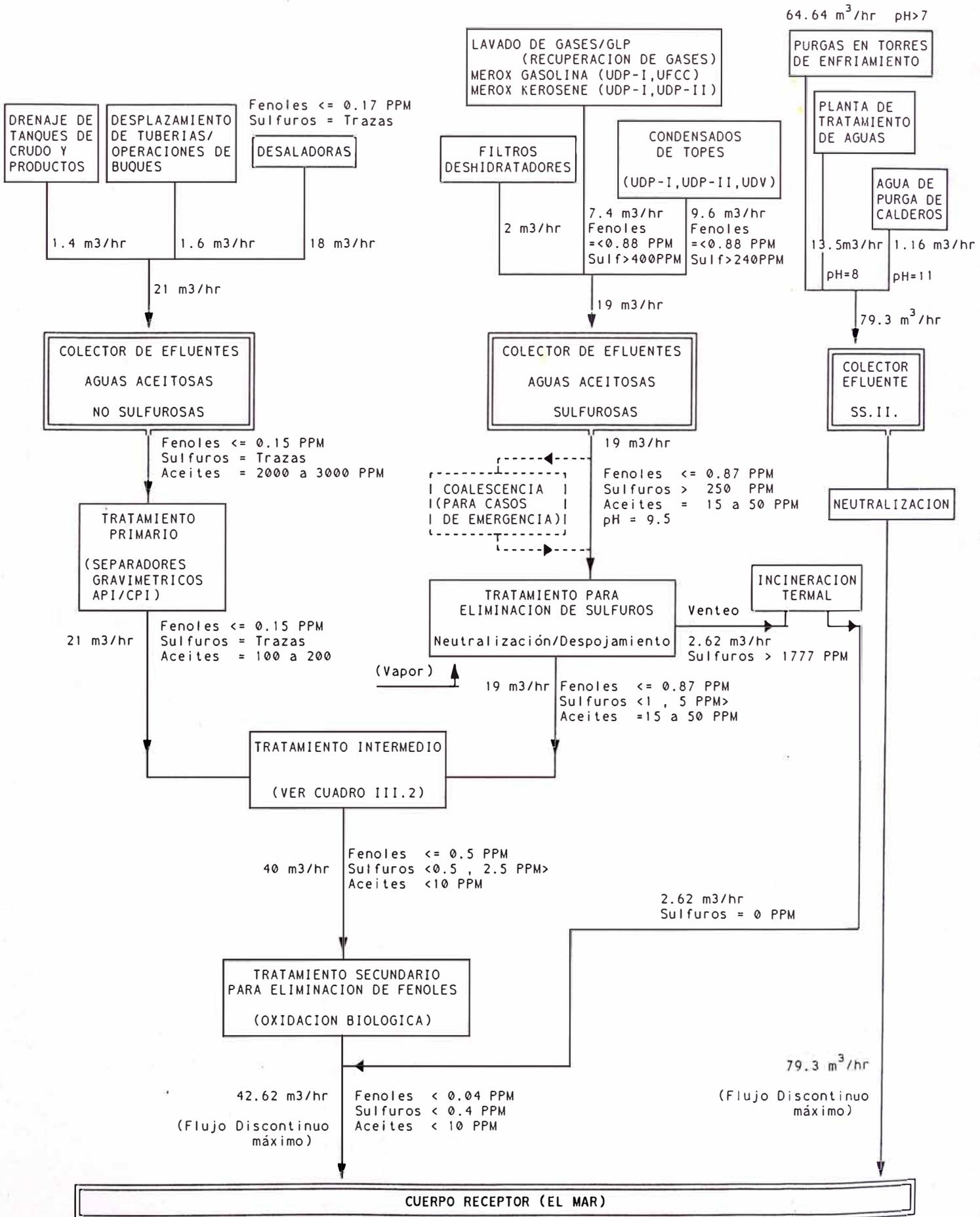
CUADRO V.1

TRATAMIENTO DE EFLUENTES LIQUIDOS REFINERIA LA PAMPILLA (ESQUEMA-I)



CUADRO V.2

TRATAMIENTO DE EFLUENTES LIQUIDOS REFINERIA LA PAMPILLA (ESQUEMA-II)



CUADRO V.3

TRATAMIENTO DE EFLUENTES LIQUIDOS REFINERIA LA PAMPILLA (ESQUEMA-III)

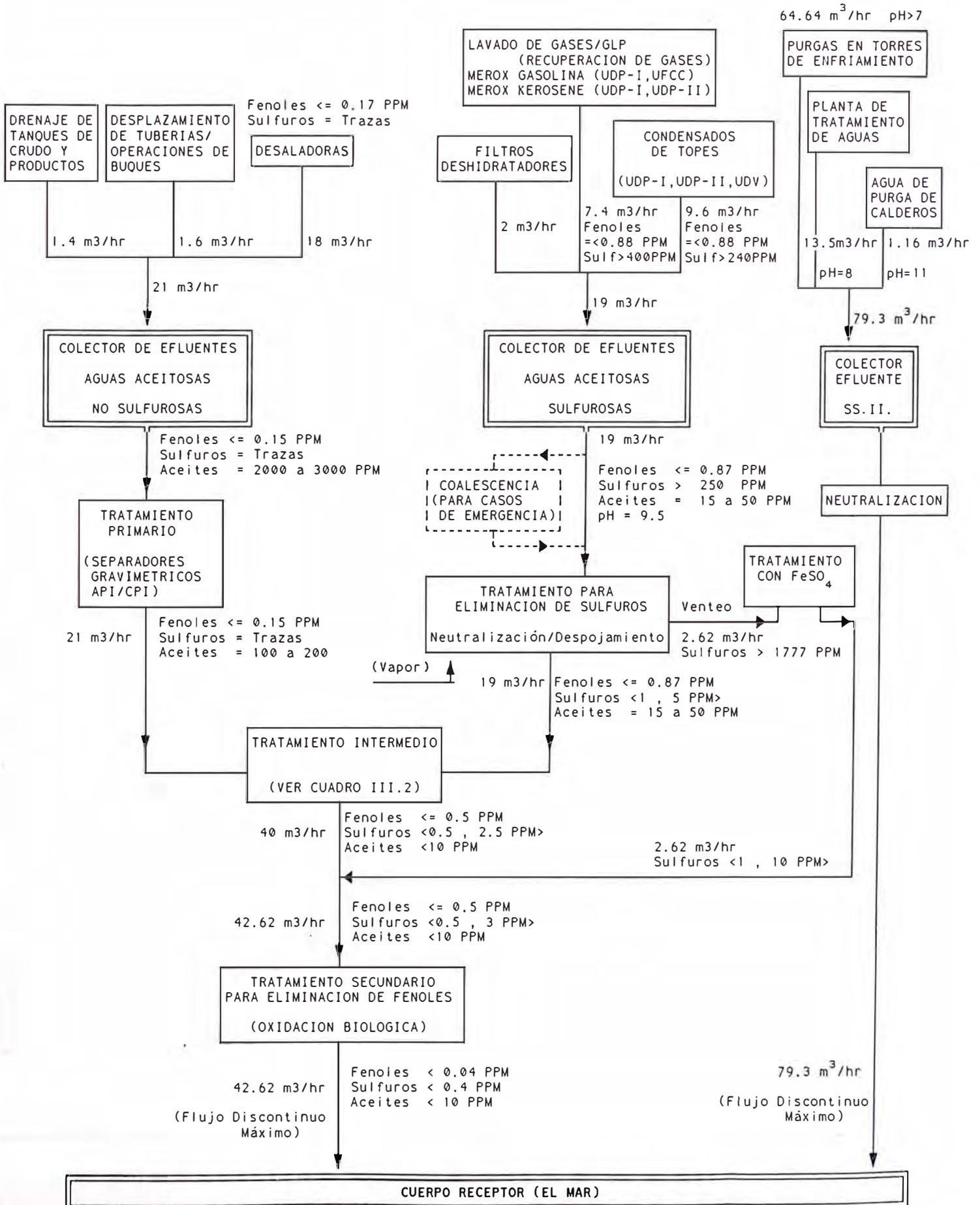


FIGURA V.1 Eliminación de Sulfuros (ESQUEMA I)

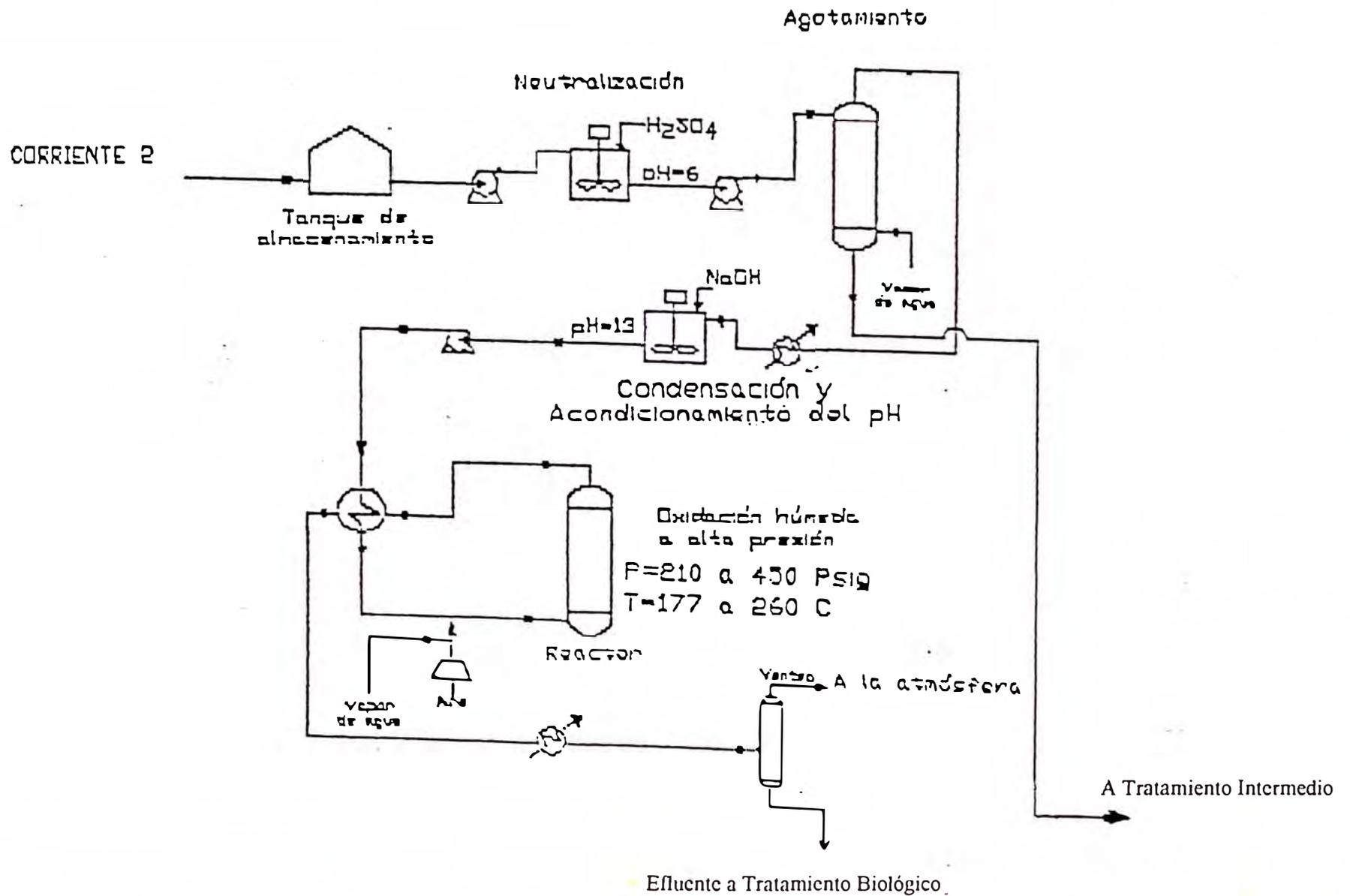


FIGURA V.2 : Eliminacion de Sulfuros

(ESQUEMA II)

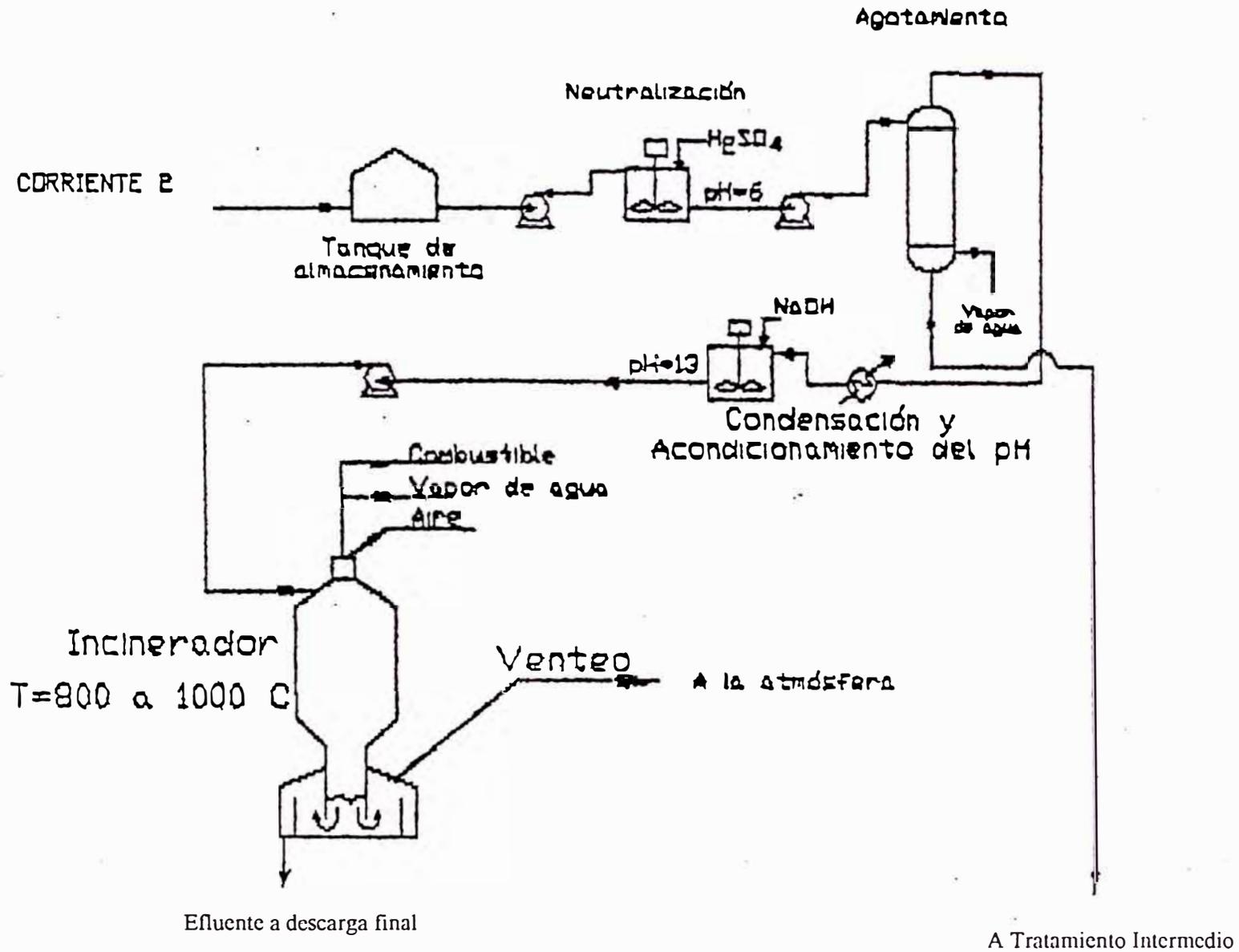
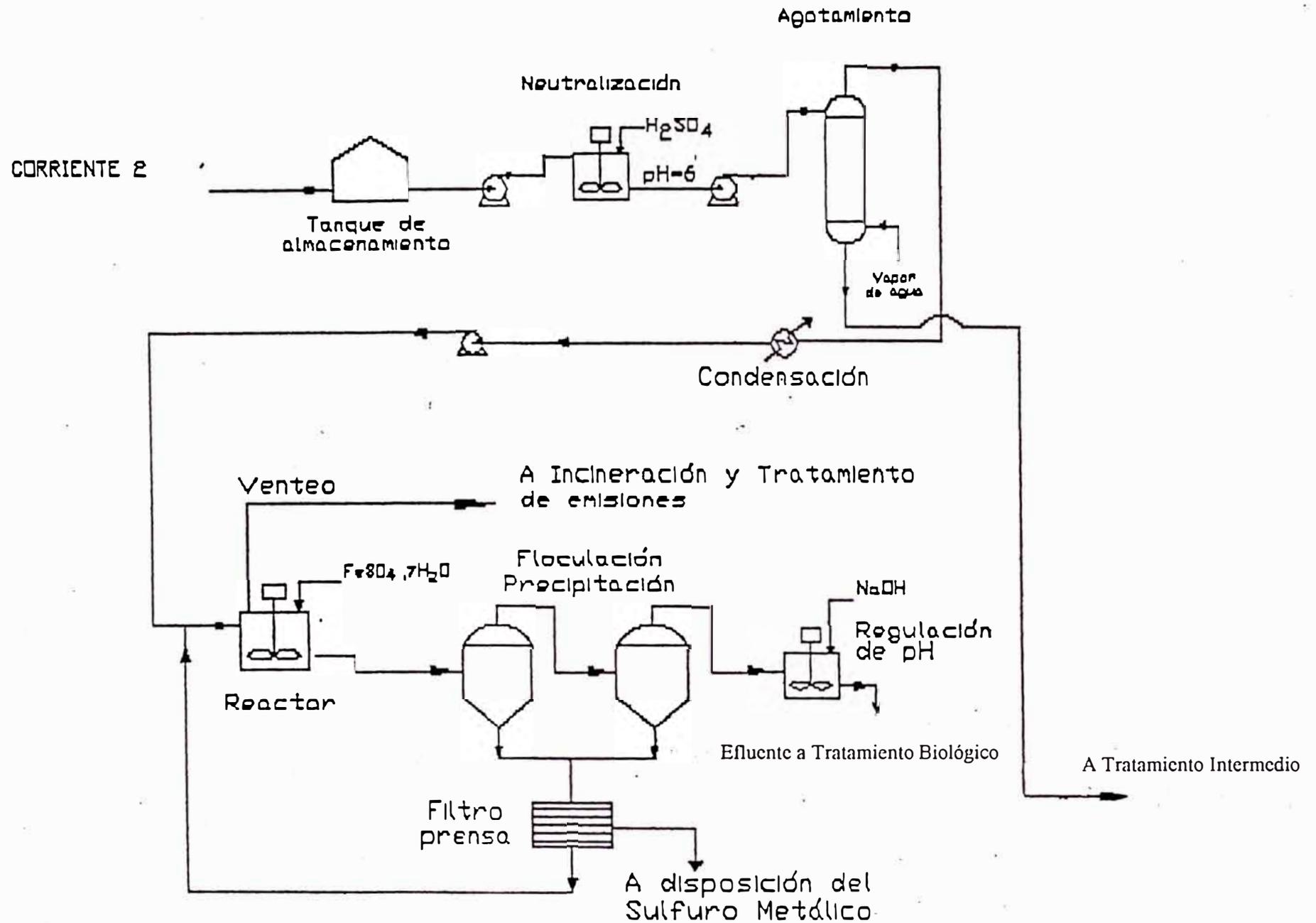


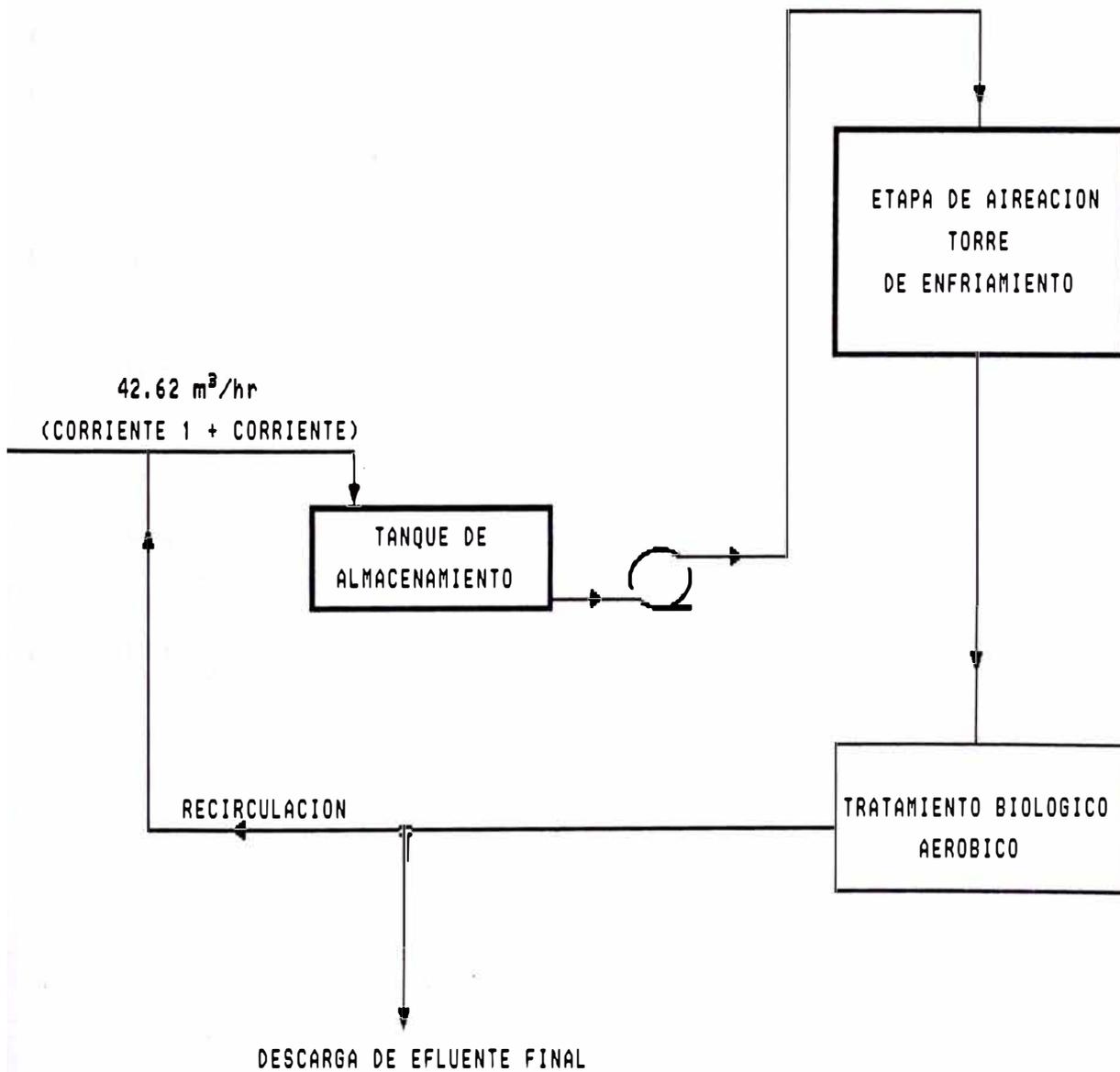
FIGURA V.3 | Eliminación de Sulfuros

(ESQUEMA III)



CUADRO-V. 4

SISTEMA DE TRATAMIENTO BIOLÓGICO



CAPITULO VI

EVALUACION ECONOMICA Y SELECCION DEL ESQUEMA PROYECTO "SISTEMA DE TRATAMIENTO INTEGRAL DE EFLUENTES LIQUIDOS DE REFINERIA LA PAMPILLA"

VI.1. GENERALIDADES

El desarrollo de la evaluación económica y selección del Esquema Proyecto, se sustenta en la actual Legislación Ambiental en materia de Hidrocarburos, representada por el D.S. N° 046-93-EM "Reglamento para la Protección Ambiental en las Actividades de Hidrocarburos" y su modificación D.S. N° 009-95-EM.

Para el desarrollo de este Capítulo se ha considerado la siguiente secuencia:

Determinación de la Inversión Total y Costo Operativo Anual para cada esquema planteado.

Selección del Esquema Proyecto.

Rentabilidad del Proyecto.

VI.2 DETERMINACION DE LA INVERSION TOTAL Y COSTO OPERATIVO ANUAL PARA CADA ESQUEMA PLANTEADO

La inversión total de cada esquema está determinada por la suma de las inversiones parciales por cada proceso de tratamiento. Para cada proceso de tratamiento, su inversión está representada por la suma del Costo de Instalación Total + Contingencias. Las Contingencias representan el 25% del Costo de Instalación Total.

El Costo de Instalación Total incluye los Costos de Equipos y Materiales, Fletes, Embalajes y Seguros, Aranceles e Impuestos y Costos por Construcción.

El Costo Operativo Anual de cada esquema está determinado por la suma de los Costos Operativos parciales por cada proceso de tratamiento. Estos costos involucran lo siguiente: Labor de Operación, Electricidad, Combustible, Reactivos Químicos y Mantenimiento.

Las Tablas VI.1, VI.2 y VI.3 muestran, en forma detallada, la determinación de la Inversión Total y el Costo Operativo Anual para cada esquema planteado. En la Tabla VI.4 se muestra la determinación de la Inversión Total y el Costo Operativo Anual para el Sistema de Tratamiento de Agua de Lastre.

TABLA - VI.1

EVALUACION ECONOMICA DETERMINACION DE LA INVERSION TOTAL Y COSTO OPERATIVO ANUAL SISTEMA DE TRATAMIENTO INTERMEDIO

	COALESCENCIA (1)	FLOCULACION	FLOTACION (2)	
	Corriente 2 (Caso de Emergencia)	Corriente 2	Corriente 1	Corriente 2
CARGA (M3/hr)		19	21	19
ACEITES (PPM) (En la carga)	> 50	<15 , 50>	<100 , 200>	<15 , 50>
ACEITES (PPM) (En la salida)	<15 , 50>		<10	<10
COSTO DE INSTALACION TOTAL (M\$) (3)	280	100	520	
CONTINGENCIAS (M\$)	70	25	130	
INVERSION TOTAL (M\$)	350	125	650	
COSTO DE OPERACION ANUAL (M\$) (4)	25	20	35	

(1) Esta etapa la constituye el Sistema de Flotación para casos de emergencia, incluye las instalaciones complementarias (Tanque de Recepción, Tuberías, Bombas, etc.)

(2) Están incluidos los costos para las corrientes 1 y 2.

(3) Incluye Costos de Equipos y Materiales, Fletes, Embalaje, Seguros, Aranceles y Costos por Construcción.

(4) Involucra lo siguiente: Labor de Operación, Electricidad, Combustible, Reactivos químicos y Mantenimiento.

NOTA : LAS CIFRAS INDICADAS NO INCLUYEN I.G.V.

Fuente de Información :

- Evaluation of Effluent Treatment System for Petroperu Pampilla Refinery
Petro-Canada International Management Services Calgary, 1994.
- Environmental Evaluation of the facilities of Petroperu S.A. , CEPRI - PETROPERU, 1994.

TABLA - VI.2

EVALUACION ECONOMICA DETERMINACION DE LA INVERSION TOTAL Y COSTO OPERATIVO ANUAL SISTEMA DE TRATAMIENTO PARA ELIMINACION DE SULFUROS Y FENOLES

	NEUTRALIZACION	DESPOJAMIENTO CON VAPOR	OXIDACION HUMEDA	INCINERACION TERMAL	TRATAMIENTO CON FeSO ₄	TRATAMIENTO BIOLOGICO
	CORRIENTE 2	CORRIENTE 2	VENTEO CORRIENTE 2	VENTEO CORRIENTE 2	VENTEO CORRIENTE 2	CORRIENTE 1 + CORRIENTE 2
CARGA (M3/hr)	19	19	2.62	2.62	2.62	42.62
ACEITES (PPM) En la carga	< 15 , 50>	< 15 , 50>				<= 10
SULFUROS (PPM) En la carga	<= 250	<= 250	<= 1777	<= 1777	<= 1777	<0.5 a 3 >
SULFUROS (PPM) En la salida		< 1 a 5 >	< 0.1 a 10 >	0	< 1 a 10 >	< 0.4
FENOLES (PPM) En la carga	<= 0.87	<= 0.87				0.5 <=
FENOLES (PPM) En la salida		<= 0.87				< 0.04
COSTO DE INSTALACION TOTAL (M\$) (1)	100	480	680	680	720	1000
CONTINGENCIAS (M\$)	25	120	170	170	180	250
INVERSION TOTAL (M\$)	125	600	850	850	900	1250
COSTO DE OPERACION ANUAL (M\$) (2)	30	110	80	120	85	110

(1) Incluye Costos de Equipos y Materiales, Fletes, Embalaje, Seguros, Aranceles y Costos por Construcción.

(2) Involucra lo siguiente: Labor de Operación, Reactivos Químicos, Electricidad, Combustible y Mantenimiento.

Dentro de los cuales están incluidos los costos por generación de Vapor de Agua, Inyección de Aire y Agua de Enfriamiento.

NOTA : LAS CIFRAS INDICADAS NO INCLUYEN I.G.V.

Fuente de Información :

- Evaluation of Effluent Treatment System for Petroperu Pampilla Refinery
Petro-Canada International Management Services Calgary, 1994.
- Environmental Evaluation of the facilities of Petroperu S.A. , CEPRI - PETROPERU, 1994.
- Hydrocarbon Processing (Revista) : Environmental Processes '93, August 1993.

TABLA - VI.3

**EVALUACION ECONOMICA
DETERMINACION DE LA INVERSION TOTAL Y COSTO OPERATIVO ANUAL
ESQUEMAS: I, II y III**

TRATAMIENTO INTERMEDIO : Efluente de aguas aceitosas no sulfurosas (Corriente 1)

	INVERSION (M\$)	COSTO OPERATIVO ANUAL (M\$)
FLOTACION (*)	A = 650	A1 = 35

TRATAMIENTO INTERMEDIO : Efluente de aguas aceitosas sulfurosas (Corriente 2)

	INVERSION (M\$)	COSTO OPER. ANUAL (M\$)
COLESCENCIA	Bo = 350	Bo1 = 25
FLOCULACION	B = 125	B1 = 20
FLOTACION (*)		

(*) Están incluidos los costos para las corrientes 1 y 2.

TRATAMIENTO PARA ELIMINACION DE SULFUROS (Corriente 2)

	NEUTRALIZACION	DESPOJAMIENTO CON VAPOR
INVERSION (M\$)	C = 125	D = 600
COSTO OPERATIVO ANUAL (M\$)	C1 = 30	D1 = 110

	OXIDACION HUMEDA	INCINERACION TERMAL	TRATAMIENTO CON FeSO4
INVERSION (M\$)	E = 850	F = 850	G = 900
COSTO OPERATIVO ANUAL (M\$)	E1 = 80	F1 = 120	G1 = 85

TRATAMIENTO SECUNDARIO : Eliminación de Fenoles y Sulfuro Residual (Corriente 1 + Corriente 2)

	TRATAMIENTO BIOLÓGICO
INVERSION (M\$)	H = 1,250
COSTO OPERATIVO ANUAL (M\$)	H1 = 110

	ESQUEMA - I	ESQUEMA - II	ESQUEMA - III
INVERSION SISTEMA TOTAL (M\$)	A+Bo+B+C+D+E+H = 3,950	A+Bo+B+C+D+F+H = 3,950	A+Bo+B+C+D+G+H = 4,000
COSTO OPER. ANUAL SIST. TOTAL (M\$)	A1+Bo1+B1+C1+D1+E1+H1 = 410	A1+Bo1+B1+C1+D1+F1+H1 = 450	A1+Bo1+B1+C1+D1+G1+H1 = 415

TABLA - VI.4

**EVALUACION ECONOMICA
DETERMINACION DE LA INVERSION TOTAL Y COSTO OPERATIVO ANUAL
SISTEMA DE TRATAMIENTO DE AGUA DE LASTRE**

	TANQUES DE RECEPCION	FLOCULACION	FLOTACION	OTROS
VOLUMEN DESCARGADO EN (M3)	7,573			
CARGA (M3/hr)	1,262	79	79	
ACEITES (PPM) (En la carga)	500 a 1000	100 a 200	100 a 200	
ACEITES (PPM) (En la salida)	100 a 200		< 10	
COSTO DE INSTALACION TOTAL (M\$) (1)	600	300	950	250
CONTINGENCIAS (M\$)	150	75	238	63
INVERSION TOTAL (M\$)	750	375	1,188	313
COSTO DE OPERACION ANUAL (M\$) (2)		11	9	

INVERSION TOTAL (M\$)	2,625
COSTO DE OPERACION ANUAL (M\$) (2)	20

(1) Incluye Costos de Equipos y Materiales, Fletes, Embalaje, Seguros, Aranceles y Costos por Construcción.

(2) Involucra lo siguiente: Labor de Operación, Electricidad, Combustible, Reactivos químicos y Mantenimiento.

NOTA : LAS CIFRAS INDICADAS NO INCLUYEN I.G.V.

Fuente de Información :

- Evaluation of Effluent Treatment System for Petroperu Pampilla Refinery
Petro-Canada International Management Services Calgary, 1994.
- Environmental Evaluation of the facilities of Petroperu S.A. , CEPRI - PETROPERU, 1994.
- Comentarios al Presupuesto de Inversiones de Refinería La Pampilla 1994 :
Mejoras en el Sistema de Tratamiento de Agua de Lastre

VI.3 SELECCION DEL ESQUEMA PROYECTO

Cualquiera de los esquemas planteados generaría los mismos ingresos. Por lo tanto, el esquema más conveniente sería el que represente menor inversión y costo operativo anual. En la Figura-VI.1 se muestra un Diagrama de Flujo del Análisis Económico.

Los resultados que se muestran en los cuadros de determinación de la inversión total y costo operativo anual de los esquemas planteados, indican que los esquemas I y II son los de menor inversión. De estos dos esquemas, el Esquema-I es el de menor costo operativo anual.

Por lo tanto, el esquema seleccionado es el Esquema-I.

En la Tabla VI.5, se muestra la Inversión Total y el Costo Operativo Anual del Sistema de Tratamiento Integral seleccionado.

FIGURA - VI.1

DIAGRAMA DE FLUJO ANALISIS ECONOMICO

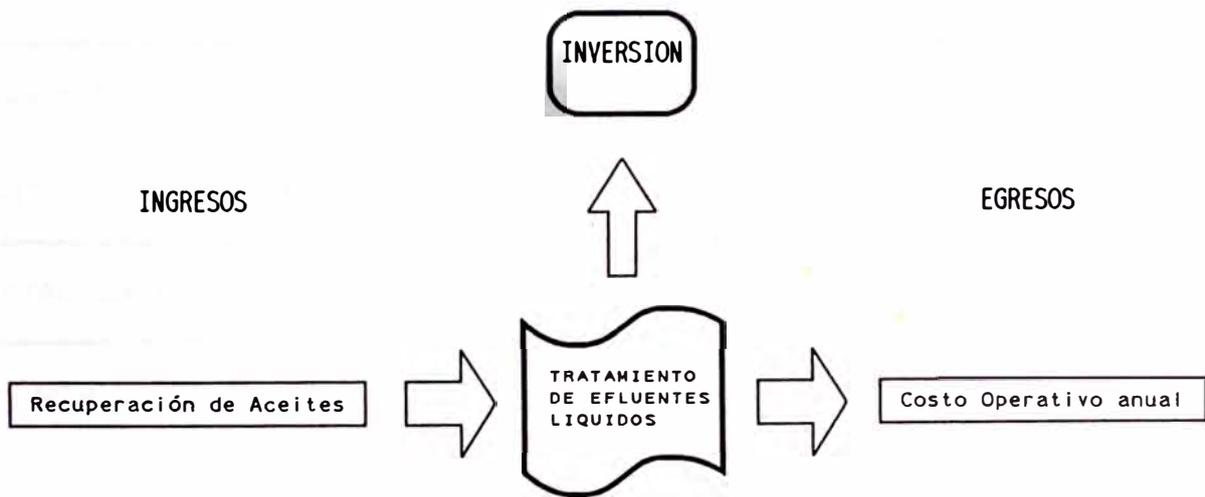


TABLA - VI.5

INVERSION TOTAL Y COSTO OPERATIVO ANUAL SISTEMA DE TRATAMIENTO INTEGRAL DE EFLUENTES LIQUIDOS REFINERIA LA PAMPILLA

	INVERSION (M\$)	COSTO OPERATIVO ANUAL (M\$)
ESQUEMA I	3,950	410
SIST. TRAT. AGUA DE LASTRE	2,625	20
TOTAL SIST. TRAT. INTEGRAL (*)	6,575	430

(*) NO INCLUYE I.G.V.

VI.4. RENTABILIDAD DEL PROYECTO

ESQUEMA SELECCIONADO: Esquema-I

TIEMPO DE VIDA UTIL DEL PROYECTO: 20 años

INVERSION

La Inversión Total del Sistema Integral de Tratamiento de efluentes líquidos es de MUS\$ 6,575.00.

INGRESOS

Por recuperación de Aceite de slop.

Aceite recuperado anual por Tratamiento Integral de efluentes líquidos:

Por Tratamiento Intermedio de efluentes líquidos de refinería: 244.3 Bls/año

Por Tratamiento de Agua de Lastre: 2,709 Bls/año

Total: 2,953.3 Bls/año

Considerando un valor promedio de US\$ 18.00/Bl, se obtiene un ingreso por recuperación de aceites de **US\$ 53,158.86/año.**

EGRESOS

El Costo Operativo Anual del Sistema Integral de Tratamiento de efluentes líquidos es de **MUS\$ 430.00**.

En la Tablas VI.6 se resume los Ingresos y Egresos en el período de 20 años.

TABLA VI.6

RENTABILIDAD DEL PROYECTO

MUS\$

Año	Inversión	Ingresos	Egresos	Flujo de Fondos
	6,575.00			(6,575.00)
1		53.16	430.00	(376.84)
2		53.16	430.00	(376.84)
3		53.16	430.00	(376.84)
4		53.16	430.00	(376.84)
5		53.16	430.00	(376.84)
6		53.16	430.00	(376.84)
7		53.16	430.00	(376.84)
8		53.16	430.00	(376.84)
9		53.16	430.00	(376.84)
10		53.16	430.00	(376.84)
11		53.16	430.00	(376.84)
12		53.16	430.00	(376.84)
13		53.16	430.00	(376.84)
14		53.16	430.00	(376.84)
15		53.16	430.00	(376.84)
16		53.16	430.00	(376.84)
17		53.16	430.00	(376.84)
18		53.16	430.00	(376.84)
19		53.16	430.00	(376.84)
20		53.16	430.00	(376.84)

Conclusión : Proyecto con beneficio económico intangible.

CONCLUSIONES

- La refinería La Pampilla cumple con los límites permisibles establecidos para los efluentes líquidos. Para lo cual, sólo dispone de un Sistema de Tratamiento Primario para efluentes de aguas aceitosas (separadores gravimétricos / pozas de sedimentación). Este sistema de tratamiento es parcialmente aceptable, ya que las mencionadas pozas de sedimentación, ambientalmente no son permitidas. Con respecto de los contenidos de sulfuros y fenoles, se está sobrepasando los niveles permisibles recomendados por ARPEL. Para el desarrollo de la Tesis, se ha enfocado, el problema de contaminación por el efluente líquido, considerando como parámetros contaminantes a los contenidos de aceites, sulfuros y fenoles.
- Para la elaboración de los esquemas de tratamiento, ha sido necesario, redistribuir las diferentes corrientes de desagües que conforman el efluente líquido total de la refinería.

Se ha considerado agrupar las diferentes corrientes de desagües de la siguiente forma:

- Efluentes de aguas aceitosas no sulfurosas (Corriente 1)
- Efluentes de aguas aceitosas sulfurosas (Corriente 2)
- Efluente químico de servicios industriales (Corriente 3)
- Efluente sanitario (Corriente 4)

Todas las corrientes son recepcionadas en sus respectivos colectores; las cargas a tratamiento son del tipo discontinuo (en lotes).

- Se ha seleccionado el Esquema I, con las siguientes etapas:
 - **Corriente 1** : Tratamiento Primario
 - **Corriente 1** : Tratamiento Intermedio
 - **Corriente 2** : Pretratamiento (eliminación de sulfuros)
 - **Corriente 2** : Tratamiento Intermedio
 - **Corriente 1 + Corriente 2** : Tratamiento Secundario (eliminación de fenoles)
- **Tratamiento Intermedio del efluente de aguas aceitosas no sulfurosas (Corriente 1)**
La carga a tratar, ha pasado primero por Tratamiento Primario (Separadores API/CPI). La emulsión aceite-agua formada en la Corriente 1 es del tipo metaestable (exige sólo rompimiento

físico). El Tratamiento Intermedio es realizado en una etapa (Sistema de flotación de presurización del reciclo).

- **Pretratamiento de eliminación de sulfuros del efluente de aguas aceitosas sulfurosas (Corriente 2)**

Se realiza en 2 etapas:

- Neutralización y Despojamiento con Vapor.
- Oxidación de los sulfuros despojados.

La operación de despojamiento, genera 2 corrientes: la primera, es la corriente de fondo con un contenido bajo de sulfuros; la segunda, es la corriente de tope o de ventco, con un contenido alto de sulfuros y menor flujo. La corriente de ventco queda favorablemente condicionada para un posterior tratamiento de oxidación de sulfuros (Proceso de Oxidación Húmeda a Alta Presión). La corriente de fondo pasa a Tratamiento Intermedio.

- **Tratamiento Intermedio del efluente de aguas aceitosas sulfurosas (Corriente 2) :**

La corriente a tratar en esta etapa es la corriente de fondo de la operación de despojamiento con vapor. La emulsión aceite-agua formada en la Corriente 2 es del tipo estable (exige rompimiento físico-químico). El Tratamiento Intermedio es realizado en dos etapas (Sistema de Floculación/Flotación). La etapa de Flotación (Sistema de flotación de presurización del reciclo), separa el aceite libre formado en la etapa de Floculación.

Para los casos de emergencia, donde la cantidad total de aceite (involucrada en la corriente 2) es muy considerable, una etapa de Coalescencia es requerida, antes de la etapa de Neutralización y Despojamiento. Para estos casos, la Corriente 2 es direccionada inicialmente hacia la etapa de Flotación, para reducir sólo el exceso de aceite libre. Después de esta etapa la Corriente 2 continúa con su recorrido establecido.

Las etapas de Flotación de las corrientes 1 y 2 son parcialmente compartidas en la presurización del reciclo. Esto implica menores gastos de inversión y operativos.

- **Tratamiento Secundario de Oxidación de Biológica de fenoles (y de sulfuros residuales) (Corriente 1 + corriente 2)**

A pesar de que el Tratamiento Biológico requiere lapsos de tiempo más largos que otros procesos, es un medio muy atractivo (proceso natural), eficaz y ecológicamente aceptable para

eliminar residuos tóxicos. Además, como los contenidos de los contaminantes, considerados (aceites, sulfuros y fenoles) y no considerados (amoníaco, sales y elementos metálicos) del efluente a tratar, están dentro de los límites recomendados para las unidades de Tratamiento Biológico, se puede predecir una alta eficiencia en la biodegradación. El tratamiento de Oxidación Biológica / Torres de Enfriamiento, es considerado como una de las innovaciones dentro del campo del Tratamiento Biológico.

- **Efluente Químico de Servicios Industriales (Corriente 3)**

Este efluente no contiene los contaminantes en cuestión (aceites, sulfuros y fenoles), descargándose directamente al mar, previo control y manejo del pH.

- **Efluente Sanitario (Corriente 4)**

Se debe continuar con el envío a los pozos sépticos para la remoción de la fase sólida, la fase líquida resultante deberá ser descargada directamente al Colector Público (previa gestión y coordinación con la autoridad sanitaria).

- **Rentabilidad del Proyecto.**

El desarrollo del proyecto se sustenta en la nueva Legislación Ambiental en materia de Hidrocarburos, ya que por sí mismo el proyecto no es rentable.

La evaluación de proyectos de protección ambiental puede realizarse con la ayuda de análisis de costo-beneficio, pero sujeto a la utilidad, satisfacción o bienestar que las personas atribuyen a la calidad del medio ambiente que muchas veces es despreciado. Puede estimarse mediante técnicas adecuadas y mejor aún, considerarse desde un inicio en los estudios costo-beneficio de los proyectos, conformando los ahorros que pudiese obtenerse ya sea por la recuperación o reutilización de los elementos contaminantes, o por un mejor uso o conservación de la energía.

Por último, decimos que la filosofía de la protección ambiental ha evolucionado más allá del tratamiento de los residuos, a tal punto de reducir los costos hasta el mínimo mediante la producción mínima posible de residuos, para lo cual se requiere tanto de la optimización de los procesos, como de la implementación de muestreos y controles más estrictos en todos los lugares necesarios, de tal manera que todas las mejoras o tratamientos a realizar, se mantengan optimizados.

RECOMENDACIONES

- Los estudios y recomendaciones en Sistemas de Tratamiento Primario e Intermedio son típicos. Considerar para el caso de la etapa de Floculación, el uso de floculantes biodegradables; y para la etapa de Flotación evaluar la utilización de los sistemas modulares, por la versatilidad en su uso y disposición.
- Para el caso del tratamiento de eliminación de sulfuros por oxidación (Oxidación Húmeda a Alta Presión), ya que no se requiere oxidar compuestos orgánicos, se recomienda trabajar con el menor valor del rango recomendado para la presión y temperatura (210 Psig , 177°C), siempre con un pH mayor o igual que 13.
- Para el caso del tratamiento de eliminación de fenoles (Tratamiento Biológico), se incide en los siguientes puntos:
 - Oxigenación: Debido a que el oxígeno que consumen las bacterias debe primero disolverse en el líquido efluente, es importante mantener en óptimas condiciones el sistema de aireación artificial (Torres de Enfriamiento).
 - Nutrientes: Mantener siempre la relación recomendada de nutrientes carbono/nitrógeno/fósforo en 100 : 5: 1.
 - Temperatura: Se debe mantener optimizada la temperatura en función de la tasa metabólica, de tal manera que los organismos se mantengan siempre en su máxima actividad.
- Como punto final, se recomienda desarrollar y mantener actualizados todos los programas de protección ambiental que sean necesarios, a tal punto de lograr una correcta interrelación entre el manejo ambiental y la labor operativa en la planta, de tal manera, de estar en la capacidad de detectar posibles situaciones que comprometan al medio ambiente, tomando inmediatamente las medidas correctivas necesarias para minimizar cualquier daño (esto forma parte de la filosofía de la producción mínima posible de residuos).

ANEXO - I
LIMITES LEGALES PARA RESIDUOS LIQUIDOS, SOLIDOS Y GASEOSOS
VIGENTES A 1996

I. ANTECEDENTES

El 24 de Julio de 1969 se promulgó la "Ley General de Aguas" con Decreto Ley 17752 que fue reglamentado con los Decretos Supremos 261-69-AP y 41-70-A.

Posteriormente, el Reglamento de la Ley General de Aguas fue modificado por el Decreto Supremo 007-83-SA emitido el 17 de mayo de 1983.

Este reglamento norma la calidad del cuerpo receptor mas no propiamente la calidad del líquido efluente. La autoridad sanitaria otorga permisos de vertimientos.

De otra parte, el Convenio MARPOL 73/78 suscrito por el Perú impone a las naves y terminales, dentro de las 12 millas marinas, no descargar aguas con un contenido mayor a 15 ppm de aceites y grasas.

Mediante la Ley 26221 se promulgó la Ley Orgánica que norma las actividades de Hidrocarburos en el territorio nacional. Esta, en su artículo 87, faculta al Ministerio de Energía y Minas a dictar el Reglamento del Medio Ambiente para actividades de Hidrocarburos.

II. SITUACION ACTUAL

El 10 de Noviembre de 1993 se promulgó el Reglamento para la Protección Ambiental en las actividades de Hidrocarburos mediante D.S. N° 046-93-EM (modificado el 13-05-95 con D.S. N° 009-95-EM). Al respecto, este reglamento establece que "las personas naturales y jurídicas relacionadas con las actividades de Hidrocarburos son responsables por las emisiones, vertimientos y disposiciones de desechos al ambiente que se produzcan como resultado de los procesos efectuados en sus instalaciones. A este efecto, es su obligación evitar que aquellos elementos y/o sustancias que por sus concentraciones puedan tener efectos adversos en el

ambiente, sobrepasen los límites establecidos. En los casos en que el efecto acumulativo de los vertimientos de dos o más personas naturales o jurídicas dé lugar a que la calidad de un cuerpo receptor supere los límites establecidos en los estándares y todavía no se cuente con estándares de emisión de la Dirección General de Asuntos Ambientales del Ministerio de Energía y Minas; esta Dirección, con carácter prioritario, definirá los estándares de emisión permitidos para cada instalación involucrada".

Siendo los lineamientos para cada uno de los tipos de residuos los siguientes:

Residuos Líquidos

Los desechos líquidos y aguas residuales deberán ser tratados antes de su descarga hacia algún cuerpo de agua, de tal manera, que se cumpla con los límites establecidos tanto para el efluente líquido (R.D. N° 030-96-EM/DGAA) como para el cuerpo receptor (Ley General de Aguas).

La clasificación de la calidad de los cuerpos de agua en general (Terrestres o Marítimos) del país dado por el D.S.007-83-SA y que modifica la clasificación dada por los Decretos Supremos 261-69-AP y 41-70-A, es la siguiente:

- I. Aguas de abastecimiento doméstico con simple desinfección.
- II. Aguas de abastecimiento doméstico con tratamiento equivalente a procesos combinados de mezcla y coagulación, sedimentación, filtración y cloración, aprobados por el Ministerio de Salud.
- III. Aguas para riego de vegetales de consumo crudo y bebida de animales.
- IV. Aguas de zonas recreativas de contacto primario (baños y similares).
- V. Aguas de zonas de pesca de mariscos bivalvos.
- VI. Aguas de zonas de preservación de fauna acuática y pesca recreativa o comercial.

En la Tabla-A.1, se muestra los límites establecidos para el efluente líquido (R.D. N° 030-96-EM/DGAA). En la Tabla-A.2, se muestra los límites establecidos para el cuerpo receptor (Ley General de Aguas).

El artículo 45° del D.S. 046-93-EM, hace mención que las refinerías con terminales marítimos deberán contar con sistemas de recepción y tratamiento de agua de lastre, de conformidad con lo estipulado en el convenio MARPOL 73/78.

Residuos Sólidos

Los desechos sólidos orgánicos serán procesados utilizando rellenos sanitarios, incineradores, biodegradación u otros métodos ambientalmente aceptados.

Los desechos sólidos inorgánicos deberán ser reciclados o trasladados y enterrados en un relleno sanitario.

Al no haber aún estándares establecidos, el Reglamento dispone identificar el residuo con un número de lista tomado de la Tabla-A.3, o de no encontrarse se le dará un "nombre" por el que ya se le conoce y una pequeña descripción, reportándose bajo el formato mostrado en la Tabla-A.4.

Residuos Gaseosos

En la Tabla-A.5, se muestra las concentraciones máximas aceptables de contaminantes en el aire. En la Tabla-A.6, se muestra el programa de monitoreo de emisiones gaseosas, el cual servirá para obtener información para la elaboración de los estándares de emisión.

TABLA - A.1

NIVELES MAXIMOS PERMISIBLES DE EMISION DE EFLUENTES
 LIQUIDOS PARA LAS ACTIVIDADES DE HIDROCARBUROS

PARAMETRO	VALOR EN CUALQUIER MOMENTO	VALOR PROMEDIO ANUAL
pH	Mayor que 5.5 y Menor que 9	Mayor que 5.5 y Menor que 9
Acidos y Grasas (mg/l) para vertimientos en el mar	50	30
Acidos y Grasas (mg/l) para vertimientos en aguas continentales	30	20
Boro (mg/l)	50	30
Pbomo (mg/l)	0.4	0.2

TABLA - A.2

I. LIMITES BACTERIOLOGICOS (*)
(Valores en N.M.P./100 ml)

USOS

	I	II	III	IV	V	VI
Coliforme totales	8.8	20000	5000	5000	1000	20000
Coliforme Fecales	0	4000	1000	1000	200	4000

(*) Entendidos como valor máximo en 80% de 5 ó más muestras mensuales.

II. LIMITES DE DEMANDA BIOQUIMICA DE OXIGENO (D.B.O.), 5 DIAS, 20°C
Y OXIGENO DISUELTO (O.D.) (Valores en mg/lt)

USOS

	I	II	III	IV	V	VI
D.B.O.	5	5	15	10	10	10
O.D.	3	3	3	3	5	4

III. LIMITES DE SUSTANCIAS POTENCIALMENTE PELIGROSAS (Valores en mg/m³ = 0.001 mg/lt)

USOS (2)

	I	II	III	IV	V	VI
SELENIO	10	10	50		5	10
MERCURIO	2	2	10		0.1	0.2
PCB	1	1	1+		2	2
ESTERES ESTALATOS	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3
CADMIO	10	10	50		0.2	4
CROMO	50	50	1000		50	50
NIQUEL	2	2	1+		2	1+
COBRE	1000	1000	500		10	*
PLOMO	50	50	100		10	30
ZINC	5000	5000	25000		20	**
CIANUROS (CN)	200	200	1+		5	6
FENOLES	0.5	1	1+		1	100
SULFUROS	1	2	1+		2	2
ARSENICO	100	100	200		10	50
NITRATOS (N)	10	10	100		N.A.	N.A.

NOTAS:

* : Pruebas de 98 horas LC50 multiplicadas por 0.1

** : Pruebas de 96 horas multiplicadas por 0.02

LC50: Dosis letal para provocar 50% de muertes o inmovilización de la especie del BIO ENSAYO.

1+ : Valores a ser determinados. En caso de sospechar su presencia se aplicará los valores de la columna V provisionalmente.

(2) : Para el uso de aguas IV no es aplicable.

N.A.: Valor no aplicable.

PESTICIDAS.- Para cada uso se aplicará como límite, los criterios de calidad de aguas establecidas por el Environmental Protection Agency de los Estados Unidos de Norteamérica.

IV. LIMITES DE SUSTANCIAS O PARAMETROS POTENCIALMENTE PERJUDICIALES (Valores en mg/lt)
(Aplicables en los usos I,II,III,IV,V)

		I y II	III	IV
M.E.H.	(1)	1.5	0.5	0.2
S.A.A.M.	(2)	0.5	1.0	0.5
C.A.E.	(3)	1.5	5.0	5.0
C.C.E.	(4)	0.3	1.0	1.0

(1) Material Extractable en Hexano (Grasa principalmente).

(2) Sustancias activas de azul de Metileno (Detergentes principalmente).

(3) Extracto de columna de carbón activo por alcohol (Según método de flujo lento).

(4) Extracto de columna de carbón activo por cloroforno (Según método de flujo lento).

Respecto a la Temperatura, el Ministerio de Salud determinará en cada caso, las máximas Temperaturas para exposiciones cortas y de promedio semanal.

El pH para todos los usos está entre 6 y 9.

TABLA - A.3

RESIDUOS INDUSTRIALES		
ACEITOSOS	1	ACEITE RESIDUAL (ACEITE MINERAL CON 10% DE AGUA Y SEDIMENTOS).
	2	EMULSIONES DE ACEITE RESIDUAL
	3	OTROS RESIDUOS ACEITOSOS (SEDIMENTOS DE LA LIMPIEZA DE TANQUES, RESIDUOS DE BARCOS, RESIDUOS DE PREPARADOS DE ACEITE Y PETROLEO)
QUIMICOS ORGANICOS	4	RESIDUOS CON CONTENIDO DE PCB
	5	RESIDUOS CON CONTENIDO DE ISOCIANUROS
	6	RESIDUOS CON CONTENIDO DE FENOL O FORMOL
	7	SOLVENTES RESIDUALES ORGANICOS CON CONTENIDO DE HALOGENO, AZUFRE Y NITROGENO
	8	OTROS SOLVENTES RESIDUALES (TREMENTINA, GASOLINA BLANCA, TNER, XILENO, BENCENO, CETONAS, ETC.)
	9	ACIDOS ORGANICOS (ACETICO, ETC.)
	10	OTROS RESIDUOS ORGANICOS (RESIDUOS DE DESTILACION DE PINTURA, BARNIZ ETC.)
QUIMICOS INORGANICOS	11	RESIDUOS CON CONTENIDO DE CIANURO
	12	ACIDOS INORGANICOS (ACIDO SULFURICO, ACIDO NITRICO, ETC.)
	13	OTROS RESIDUOS INORGANICOS (LIQUIDOS DE BAÑOS DE ACIDO, BAÑOS DE GALVANIZACION. LIQUIDOS DE LA INDUSTRIA GRAFICA Y FOTOGRAFIA, SALES Y OTROS COMPUESTOS INORGANICOS.)
	14	RESIDUOS CON CONTENIDO DE ARSENICO
	15	RESIDUOS CON MATERIALES OXIDANTES
	16	ALCALIS (AMONIACO, SODA CAUSTICA, ETC.)

TABLA - A.3 (Continuación)

METALES	17	METALES EN GENERAL (MERCURIO, ALUMINIO ETC.)
	18	COMPUESTOS METALICOS (DE ZINC, DE PLOMO, DE FIERRO, ETC.)
	19	OXIDOS METALICOS
	20	RESIDUOS CON CONTENIDO DE COMPUESTOS DE METALES..
DIVERSOS	21	RESIDUOS CON CONTENIDOS DE PLAGUICIDAS
	22	RESIDUOS CON CONTENIDOS DE PRODUCTOS FARMACUTICOS
	23	RESIDUOS CON CONTENIDOS DE QUIMICOS DE LABORATORIO
	24	RESIDUOS CON CONTENIDO DE ASBESTO
	25	MATERIALES POLIMERICOS (R/SINAS EPOXI. LATEX, PLASTICO, ETC.)
	26	MATERIALES FILTRADOS, TRATAMIENTO DE LODOS Y BASURA CONTAMINADA..
	27	JABONES, PAPELES, TPAPOS, ETC.
	28	BASURA CONTAMINADA
	29	MATERIALES FILTRADOS Y LODOS O RELAVES
	30	EFLUENTES DE LAS CAMARAS DE SEDIMENTACION.

TABLA - A.5

Concentración Máxima aceptable de Contaminantes en el Aire

PARAMETRO	LIMITES RECOMENDADOS
<i>Contaminantes Convencionales</i>	
<i>Partículas, promedio 24h</i>	$120 \mu\text{g}/\text{m}^3$
<i>Monóxido de Carbono, promedio 1h / 8h</i>	$35\text{mg}/\text{m}^3 / 15\text{mg}/\text{m}^3$
<i>Gases Acidos</i>	
<i>Acido sulfhídrico (H₂S), promedio 1h</i>	$30 \mu\text{g}/\text{m}^3$
<i>Dióxido de Azufre (SO₂), promedio 24h</i>	$300 \mu\text{g}/\text{m}^3$
<i>Oxidos de Nitrógeno (NO_x), promedio 24h</i>	$200 \mu\text{g}/\text{m}^3$
<i>Compuestos Orgánicos</i>	
<i>Hidrocarburos, promedio 24h</i>	$15000 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Con el objeto de estandarizar la composición del gas y los contaminantes, los objetivos de emisión se expresan en relación a los metros cúbicos secos de gas de combustión a 25 °C y 101.3 Kpa (presión atmosférica) y 11 % de oxígeno en el gas de salida.

TABLA - A.6

PROGRAMA DE MONITOREO DE EMISION GASEOSA				
CARACTERISTICAS	SUMATORIA DE VENTOS DE GAS POR CAMPO	ESTACIONES DE GENERACION (GASES DE COMBUSTION) (1)	CHIMENEAS (2) (GASES DE COMBUSTION)	AIRE
Caudal	X	X	X	
Cromatografía (3)	X	-	-	
Partículas		X	X	X
Monóxido de Carbono		X	X	X
H ₂ S	X			X
SO ₂		X	X	X
NO _x		X	X	X
Hidrocarburos no metano	-	X	X	X
<p>(1) Calculado con AP-42 de la EPA (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY DE EEUU).</p> <p>(2) Análisis gases de chimenea o calculado con AP-42 de la EPA.</p> <p>(3) Una vez al año, cromatografía típica.</p>				
<p>FRECUENCIA DE MEDICION: Para la ejecución del monitoreo que servirá de base para el establecimiento de los estándares de emisión, será de 1 vez por mes y en armonía con el Protocolo de Monitoreo de Calidad de Aire y Emisiones, posteriormente será de acuerdo a la frecuencia que el responsable propondrá en el PAMA.</p>				
<p>PUNTO DE MUESTREO DEL AIRE: Aproximadamente 300 m. de la fuente mayor de emisión en la dirección del viento, a 1.50 m. del suelo.</p>				

ANEXO - II

RELACION DE CUADROS QUE DEFINEN EL PROTOCOLO DE MONITOREO DE CALIDAD DE AGUA PARA LAS ACTIVIDADES DE HIDROCARBUROS

PREPARADO POR LA D.G.A.A. EN SETIEMBRE 1994

Cuadro 1. Parámetros recomendados para el monitoreo de descargas y aguas superficiales en la industria petrolera peruana, especificando si la medición debe ser realizada en campo o en el laboratorio.

Parámetro	Agua Producida (Extracción)	Efluente Líquido (Refinación)	Agua Receptora
Temperatura	Campo	Campo	Campo
pH	Campo	Campo	Campo
Conductividad	Campo	Campo	Campo
STD ¹	Laboratorio	Laboratorio	Laboratorio ²
Cloruros	Laboratorio	Laboratorio	Laboratorio ²
DQO ³	--	Laboratorio	--
O ₂ Disuelto	Campo	Campo	Campo
Aceites y Grasas	Laboratorio	Laboratorio	Laboratorio
Fenol	--	Laboratorio	Laboratorio
Amoníaco	--	Laboratorio	Laboratorio ⁴
Sulfuro	--	Laboratorio	Laboratorio ⁴
Bario	Laboratorio	Laboratorio	Laboratorio
Cadmio	Laboratorio	Laboratorio	Laboratorio
Cromo	Laboratorio	Laboratorio	Laboratorio
Fluoro	Laboratorio	Laboratorio	Laboratorio
Mercurio	Laboratorio	Laboratorio	Laboratorio
Caudal	Campo	Campo	Campo
DBO ⁵	--	--	Laboratorio
Coliformes Totales ⁵	--	--	Laboratorio

1 Sólidos totales disueltos

2 Esta medición no es necesaria para el agua de mar

3 Demanda química de oxígeno

4 Esta medición sólo es necesaria para cuerpos de agua que reciben efluentes de refineries de petróleo

5 El monitoreo de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y los coliformes totales deben ser realizados en aguas servidas en los lugares de producción de petróleo y refineries.

Cuadro 2 . Lista de procedimientos de análisis recomendados para el monitoreo de las descargas y aguas receptoras en la industria petrolera.

Parámetro	Método	METODO RECOMENDADO	
		EPA ¹	Estándar ¹
Temperatura	Termométrico ¹	170.1	2550B
pH	Electrométrico	150.1	4500-H ¹
Conductividad	Puente Wheatstone	120.1	2510B
STD ¹	Gravimétrico a 180° C	160	2540-C
Cloruros	Nitrato de Mercurio Colorimétrico	325.3 325.1 o 325.3	4500-Cl C 4500-Cl C
	Argentométrico		4500-Cl B
DQO ¹	De Titulación	410.1	5220B
O ₂ disuelto	Winkler Electrodo	360.2	4500-O C
		360.1	4500-O G
Acetes y Grasas	Gravimétrico (extracción)	413.1	5520B
Fenol	Destilación manual ¹	420.1	
Amoniaco	Destilación manual a (pH 4.5) ¹	350.2	4500-NH ₃ B
Sulfuro	De Titulación-I, Colorimétrico	376.1	4500-S ¹ E
		376.2	4500-S ¹ D
Bario ¹	Digestión/ Aspir. AA Horno AA	208.1	3111D
		208.2	3111B
Cadmio ¹	Digestión/ Aspir. AA Horno AA	213.1	3111B o C
		213.2	3111B
Cromo ¹	Digestión/ Aspir. AA Horno AA quel ext AA	218.1	3111B
		218.2	3113B
		218.3	3111C
Plomo ¹	Digestión/ Aspir. AA Horno AA	239.1	3111B o C
		239.2	3113B
Mercurio	Vapor frío	245.1	3112B o 3500-Hg B
DBO ¹	Pruebas de 5 días	405.1	5210B
Coliformes Totales	Filtro de membrana-Incub.	245.1	9222B 9222C

Notas del Cuadro 2 :

- 1 EPA, 1983.
- 2 APHA, 1992.
- 3 Stevens y otros, 1975.
- 4 Sólidos totales disueltos
- 5 Demanda química de oxígeno
- 6 Justo antes de la destilación, ajuste la muestra conservada en ácido sulfúrico a un pH de 4 con 1 + 9 NaOH como se recomienda en EPA (1992c)
- 7 No se requiere la destilación manual a un pH de 9.5 si existen en los archivos datos semejantes sobre muestras representativas de efluentes para demostrar que este paso no es necesario; sin embargo, se requerirá la destilación manual para resolver cualquier controversia (EPA, 1992c).
- 8 Estos metales también pueden ser analizados mediante ICP usando el método EPA 200.7 (Método Estándar No. 3120B).
- 9 Demanda Bioquímica de Oxígeno.

Cuadro 3 . Frecuencias mínimas recomendadas para el monitoreo de descargas líquidas y aguas superficiales en la industria petrolera peruana.

Parámetro	Agua Producida (Extracción)	Efluente Líquido (Refinación)	Agua Receptora
Temperatura	Mensual	Mensual	Mensual
pH	Mensual	Mensual	Mensual
Conductividad	Mensual	Mensual	Mensual
STD ¹	Mensual	Mensual	Mensual ²
Cloruro	Mensual	Mensual	Mensual ²
DQC ³	--	Mensual	--
O ₂ Disuelto	Mensual	Mensual	Mensual
Aceites y Grasas ⁴	Mensual	Trimestral	Mensual
Ferrol	--	Trimestral	Trimestral
Amónico	--	Trimestral	Trimestral ⁵
Sulfuro	--	Trimestral	Trimestral ⁵
Bario	Trimestral	Trimestral	Trimestral
Cadmio	Trimestral	Trimestral	Trimestral
Cromo	Trimestral	Trimestral	Trimestral
Plomo	Trimestral	Trimestral	Trimestral
Mercurio	Trimestral	Trimestral	Trimestral

- 1 Sólidos totales disueltos
- 2 Esta medición no es necesaria para el agua de mar
- 3 Demanda química de oxígeno. Esta medida no está incluida en el Decreto Supremo No. 046-93-EM.
- 4 Al inicio de las operaciones de producción o de refinación, se recomienda un monitoreo semanal de aceite y grasa en un periodo de dos meses.
- 5 Esta medición sólo es necesaria para cuerpos de agua que reciben efluentes de refinación de petróleo

Cuadro 4. Recipientes requeridos, técnicas de preservación y tiempos de almacenamiento para muestras recolectadas por el personal de la industria petrolera peruana.

Parámetro	Tipo de Recipiente	Técnica de Preservación	Máximo Tiempo de Almacenamiento
Temperatura	P, V	No se requiere	Analizar inmediatamente
pH	P, V	No se requiere	Analizar inmediatamente
Conductividad	P, V	Frío, 4°C	28 días
STD ²	P, V	Frío, 4°C	7 días
Cloruro	P, V	No se requiere	28 días
DQO ³	P, V	Frío, 4°C, H ₂ SO ₄ a pH<2	28 días
O ₂ Disuelto	V (botella y tapa)	<u>Preservante:</u> no se requiere <u>Winkler:</u> fijar en el lugar y almacenar en la oscuridad	<u>Preservante:</u> inmediatamente <u>Winkler:</u> 8 horas
Aceites y Grasas	V	Frío, 4°C, HCl o H ₂ SO ₄ a pH<2	28 días
Fenol	V	Frío, 4°C, H ₂ SO ₄ a pH<2	28 días
Amoniaco	P, V	Frío, 4°C, H ₂ SO ₄ a pH<2	28 días
Sulfuro	P, V	Frío, 4°C, acetato de zinc más NaOH a pH>9	7 días
Bario	P, V	HNO ₃ a pH<2	6 meses
Cadmio	P, V	HNO ₃ a pH<2	6 meses
Cromo	P, V	HNO ₃ a pH<2	6 meses
Plomo	P, V	HNO ₃ a pH<2	6 meses
Mercurio	P, V	HNO ₃ a pH<2	28 días

- 1 Polietileno (P) o Vidrio (V)
- 2 Sólidos Totales Disueltos
- 3 Demanda Química de Oxígeno

EJEMPLO DE HOJA DE DATOS
MONITOREO DE LA CALIDAD DEL AGUA PARA ACTIVIDADES DE LA INDUSTRIA
PETROLERA

SECCION A: DATOS GENERALES		
Nombre de la Estación:	Número de la Estación:	Fecha:
Nombre de la Instalación:		
Dirección de la Instalación:		
Fecha:	Hora:	Muestra tomada por:
Condiciones climáticas:	Temperatura del Aire:	Firma;
Observaciones de la Estación:		

SECCION B: DATOS EN CAMPO		
PARAMETRO	MEDICION EN CAMPO	COMENTARIOS O CALCULOS
Caudal (m ³ /min)		
Temperatura (°C)		
pH (unidades)		
Conductividad (µm/cm a 25°C)		
Oxígeno disuelto (mg/l)		

SECCION C:
INFORMACIÓN SOBRE MUESTRAS:

BOTELLA No.	PARAMETRO	MUESTRA No.	COMENTARIOS O CALCULOS
1.	STD, Cl		
2.	DQO		
3.	Aceites y grasas, fenol, NH ₃		
4.	Sulfuro		
5.	Ba, Cd, Cr, Pb y Hg		
6.	DBO		
7.	Coliformes Totales		

EJEMPLO DE FORMATO DE INFORME

RESULTADOS DEL MONITOREO DE CALIDAD DEL AGUA EN UNA
REFINERIA DE PETROLEO

SECCION A: DATOS GENERALES	
Nombre de la instalación:	
Dirección de la instalación:	
Fecha de muestreo:	Muestra tomada por:
Condiciones climáticas:	Temperatura del aire:
Descarga de refinería, estación no.:	Descripción:
Agua receptora, estación aguas arriba no.:	Descripción:
Agua receptora, estación aguas abajo no.:	Descripción:
Otras observaciones:	

**SECCION B
RESULTADOS**

Parámetro	Unidades	Descarga de Refinería	Agua Recep. (corriente arriba)	Agua Recep. (corriente abajo)
Caudal	m³/min			
Temperatura	°C			
pH	unidades estándar			
Conductividad	µm/cm a 24°C			
STD	mg/l			
Cloruro	mg/l			
DQO	mg/l			
O₂ disuelto	mg/l			
Aceites y grasas	mg/l			
Fenol	mg/l			
Amoniaco	mg/l			
Sulfuro	mg/l			
Bario	mg/l			
Cadmio	mg/l			
Cromo	mg/l			
Plomo	mg/l			
Mercurio	mg/l			
DBO	mg/l			
Coliformes Totales	colonias/ 100 ml			

CRONOGRAMA PARA EL PROGRAMA DE MONITOREO DE AGUA

PERIODO	ACTIVIDAD PRINCIPAL ¹	ACTIVIDAD PARA EL MONITOREO ESPECIFICO	INFORME
I	Inicio del Programa de Monitoreo	<ul style="list-style-type: none"> .Entrenamiento del grupo encargado del monitoreo y personal técnico .Compra de materiales de muestreo y de campo .Selección inicial del laboratorio .Determinación de los lugares de muestreo y programa de monitoreo .Selección del laboratorio e inicio del GC/CC .Inicio del monitoreo 	
	Primer Informe de Monitoreo	.Verificación de los equipos de campo	<ul style="list-style-type: none"> .Descripción del Programa de Monitoreo, incluyendo mapas y lugares de muestreo .Informe de datos y evaluación de resultados
II	Segundo Período de Monitoreo	<ul style="list-style-type: none"> .Continuación del Monitoreo .Re-evaluación de los lugares .Corrección de deficiencias 	
	Segundo Informe de Monitoreo	<ul style="list-style-type: none"> .Evaluación de los resultados de laboratorio y GC/CC .Verificación de los equipos de campo 	<ul style="list-style-type: none"> . Informe de datos para el período . Gráficos de todos los datos a la fecha
III	Tercer Período de Monitoreo	<ul style="list-style-type: none"> .Continuación del monitoreo .Ajuste de frecuencia para variaciones estacionales 	
	Tercer Informe de Monitoreo	.Verificar los equipos de campo	<ul style="list-style-type: none"> . Informe de datos para el período . Evaluación de variables para los lugares afectados estacionalmente.
IV	Cuarto Período de Monitoreo	<ul style="list-style-type: none"> .Continuación del Monitoreo .Establecimiento del segundo año del programa en cuanto a parámetros, lugares y frecuencias 	
	PAMA ²	<ul style="list-style-type: none"> .Evaluación de las operaciones de laboratorio .Mantenimiento del equipo adquirido 	

¹ El Gobierno Peruano ha establecido un cronograma para la implementación de los programas de monitoreo iniciales para calidad de aguas superficiales (1994/95) en concordancia con el Decreto Supremo No. 046-93-EM.

² El programa establece que el primer año de monitoreo regular consistirá de tres períodos de información trimestrales y un informe correspondiente al cuarto trimestre denominado "PAMA".

ANEXO - III

RELACION DE LEYES Y REGLAMENTOS PARA LAS ACTIVIDADES PETROLERAS EN EL PERU

- D. Ley N° 17752 (24-07-69)
Ley General de Aguas.
- D.S. N° 261-69-AP (12-12-69)
Reglamentos de los Títulos I, II y III del D. Ley 17752 “Ley General de Aguas”.
- D.S. N° 007-83-SA (17-03-83)
Modifican los Arts. 81° y 82° de los Títulos I, II Y III de la Ley General de Aguas.
- D. Leg. N° 611 (07-09-90)
Código del Medio Ambiente y Los Recursos Naturales.
- R.D. N° 033-92-DIGESA-SA (04-03-92)
Actualización del Registro de Vertimientos a los Cursos de Agua de País (Mar, Rios, Lagos y Aguas Subterráneas).
- Ley N° 26221 (13-08-93)
Ley Orgánica que Norma las Actividades de Hidrocarburos en el Territorio Nacional.
- D.S. N° 046-93-EM (12-11-93)
Reglamento para la Protección Ambiental en las Actividades de Hidrocarburos (Modificado por D.S. N° 009-95-EM, 13-05-95).
- D.S. N° 051-93-EM (15-11-93)
Reglamento de Normas para la Refinación y Procesamiento de Hidrocarburos.
- D.S. N° 052-93-EM (16-11-93)
Reglamento de Seguridad para el Almacenamiento de Hidrocarburos.
- D.S. N° 053-93-EM (17-11-93)
Reglamento para la Comercialización de Combustibles Líquidos Derivados de los Hidrocarburos.
- D.S. N° 054-93-EM (17-11-93)
Reglamento de Seguridad para Establecimientos de Venta al Público de Combustibles Derivados de Hidrocarburos.
- D.S. N° 055-93-EM (17-11-93)
Reglamento de las Actividades de Exploración y Explotación de Hidrocarburos.
- D.S. N° 056-93-EM (17-11-93)
Reglamento de Distribución de Gas Natural por Red de Ductos.
- D.S. N° 001-94-EM (10-01-94)
Reglamento para la Comercialización de Gas Licuado de Petróleo.
- D.S. N° 026-94-EM (09-05-94)
Reglamento de Seguridad para el Transporte de Hidrocarburos.
- D.S. N° 027-94-EM (18-05-94)
Reglamento de Seguridad para Instalaciones y Transporte de Gas Licuado de petróleo.
- R.D. N° 026-94-EM/DGAA (Setiembre 1994)
Protocolo de Monitoreo de Calidad de Agua y de Calidad de Aire y Emisiones para las actividades de Hidrocarburos.
- R.D. N° 051-96/DCG (09-03-96)
Fijan montos mínimos de responsabilidad civil por contaminación para las Naves Peruanas y Extranjeras que se dediquen al Transporte de Hidrocarburos.

- **R.D. N° 052-96/DCG (09-03-96)**
Lineamientos para el Desarrollo de Estudios de Impacto Ambiental, relacionados con los efectos que pudiera causar la Evacuación de Residuos por Tuberías a los cuerpos de Agua.
- **D.S. N° 021-96-EM (25-04-96)**
Reglamento para el Transporte de Hidrocarburos por Ductos.
- **R.D. N° 030-96-EM/DGAA (07-11-96)**
Aprueban los Niveles Máximos Permisibles para efluentes líquidos producto de actividades de explotación y comercialización de hidrocarburos líquidos y sus derivados.

GLOSARIO DE TERMINOS

ACL	Aceite cíclico ligero
ACP	Aceite cíclico pesado
API	Americam Petroleum Institute
ARPEL:	Asistencia Recíproca Petrolera Estatal Latino Americana
CPI	Corrugated plaques interceptor (Separador gravimétrico de placas acanaladas)
DBO :	Demanda bioquímica de oxígeno
D.G.A.A:	Dirección General de Asuntos Ambientales
D.G.H.	Dirección General de Hidrocarburos
DQO	Demanda química de oxígeno
DTO	Demanda total de oxígeno
DWT :	Toneladas de peso muerto
GOLV :	Gasoleo liviano de destilación al vacio
GOLP :	Gasoleo pesado de destilación al vacio
GLP:	Gas licuado de petróleo
MARPOL:	Convenio de Paises Petroleros Marinos
MB/DO:	Miles de barriles por día operativo
P.A.M.A.:	Programa de Adecuación y Manejo Ambiental
PPM	Partes por millón
PTF	Platforming (Unidad de Reformación Catalítica)
RELAPA:	Refinería La Pampilla
SS.II.	Servicios Industriales
UCCF :	Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado
UDP	Unidad de Destilación Primaria
UDV	Unidad de Destilación al Vacio
UNF	Unifining (Unidad de Desulfurización)

BIBLIOGRAFIA

Leyes y Reglamentos

Ley General de Aguas - Reglamento: D.Ley N°17752, D.S. N°261-69-AP (Modificado por D.S. N° 007-83-SA)

Reglamento para la Protección Ambiental en las Actividades de Hidrocarburos: D.S. N° 046-93-EM (Modificado por D.S. N° 009-95-EM).

Reglamento de Normas para la Refinación y Procesamiento de Hidrocarburos: D.S. N° 051-93-EM.

Protocolo de Monitoreo de Calidad de Agua para las Actividades de Hidrocarburos; Dirección General de Asuntos Ambientales del Ministerio de Energía y Minas, Setiembre 1994.

Guías, Manuales y Publicaciones

American Petroleum Institute (API); Manual on Disposal of Refinery Wastes, Volumen on liquid wastes, 1969.

Asistencia Recíproca Petrolera Estatal Latinoamericana (ARPEL); Guía para El Manejo de Residuos Líquidos de Refinerías de Petróleo, Guía para la Conducción de Auditorías Ambientales para Operaciones Petroleras en Tierra, Guía para el Proceso de Evaluación del Impacto Ambiental, 1993.

Red Operativa de Cooperación Regional entre Autoridades Marítimas de Sud-América, México y Panamá (ROCRAM); Guías sobre Instalaciones de Recepción en Puertos de América Latina, 1992.

MARPOL 73/78; Seminario Internacional. Lima, 20-23 Junio 1993.

Universal Oil Products Company (UOP); Laboratory Test Methods for Petroleum and its Products, 1987.

Environmental Protection Agency (EPA); Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, 1983.

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Pollution Control Federation (WPCF); Standard Methods for the examination of water and wastewater. 17 Edition, 1989.

Libros

KIRK-OTHNEN; Concise Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed. New York, 1985.

PERRY, Jonh; Manual del Ingeniero Químico, 3rd ed. México, 1974. Tomo II.

SOCIEDAD Degremont; Manual Técnico del Agua. 1973.

VOGEL, Arthur; Química Analítica Cuantitativa, 2da ed. Buenos Aires, 1960. Volumen I.

Informes Técnicos PETROPERU

BRIONES, Jesus; Seminario Técnico sobre Tratamiento de Aguas Industriales y Efluentes - "Experiencias en la inyección de agua a la desaladora de la Unidad de Destilación Primaria II de la Refinería La Pampilla". Lima, PETROPERU S.A., 19 al 23 de Noviembre, 1979.

CEPRI-PETROPERU; Environmental Evaluation of the Facilities of Petroperu S.A. Lima, PETROPERU S.A., Junio 1994.

COMENTARIOS al Presupuesto de Inversiones de RELAPA 1994; Mejoras Sistema de Tratamiento de Agua de Lastre. Lima, PETROPERU S.A., 1994.

MACEDO, Edwin; Seminario Técnico sobre Tratamiento de Aguas Industriales y Efluentes - "Procedimientos de Evaluación de los Sistemas de Agua Industrial de la Refinería La Pampilla". Lima, PETROPERU S.A., 19 al 23 de Noviembre, 1979.

MOGOLLON, Edilberto; Tratamiento de Efluentes de Separadores y Desagüe Químico de Refinería La Pampilla. Lima, Informe TEC-MAN-112-77, PETROPERU S.A., 1977.

Seminario Internacional sobre Corrosión - "Corrosión por agua de enfriamiento: Pre-tratamiento y aplicación de inhibidores". Lima, PETROPERU S.A.- Nalco Chemical Company, 25 al 29 de Mayo, 1981.

LABORATORIO RELAPA, "Informes de Monitoreo Efluentes Líquido 1993, 1994 y 1995". Lima, Refinería La Pampilla - PETROPERU S.A.

PETRO-CANADA International Management Services; Evaluation of Effluent Treatment System for Petroperu Pampilla Refinery. Calgary, Alberta, April 1994.

SECQ, A., Baudalet C. y Fromager M.; CONEXPO-ARPEL 88, "Aplicación de los Materiales Oleofílicos a la separación agua-hidrocarburo". Rio de Janeiro, Octubre 1988.

VINK, Klaas; Control de Contaminación Ambiental en Refinerías y Plantas de Petroperú. Lima, Informe Técnico TCPI-IP-069-87, Proyecto de Asistencia Técnica - Programa CESO (Canadian Executive Service Organization), PETROPERU S.A., Octubre 1987 - Enero 1988.

REVISTAS

Hidrocarbon Processing

Beychok, M. R., "Wastewater Treatment". December 1971; pp. 109-112.

DeJohn, P. B. and Adams A. D., "Activated Carbon Improves wastewater Treatment". October 1975; pp. 104-111.

Doerges A., Bratzler K. and Schlauer, J., "Lucas Process Cleans H₂S Streams". October 1976; pp.110-111.

Environmental Processes'93. August 1993; pp. 78-94.

Frayne, S. P., "Minimize Plant Wastewater". August 1992; pp. 79-82.

Fox C. R., "Plant Uses Prove Phenol Recovery With Resins". November 1978; pp. 269-273.

Grover R. and Gomaa H. M., "Proven Technologies Manage Olefin Plant's Spent Caustic". September 1993; pp. 61-70.

Matsumoto, Z. and Numasaki K., "Regenerate Granular Carbon" . May 1976; pp. 157-160.

Reeves, G. G., "Cooling Water Chemistry for Plant Desing". September 1983; pp. 60B-60HH.

Schaefer, P. T., "Consider Wet Oxidation". October 1981; pp. 100-104.

Chemical Engineering Progress

Dalrymple D. A., Trofe T. W. and Evans J. M., "Overview of Liquid Redox Sulfur Recovery". March 1989; pp 43-49.

DeAngelo D. J. and Wilhelmi A. R., "Wet Air Oxidation of Spent Caustic Liquors". March 1983; pp 68-73.

Flynn B. L., "Wet Air Oxidation of Waste Streams". April 1979; pp. 66-69.

Hayford J. S., VanBrocklin L. P. and Kuck M. A., "Stauffer's Aquaclus Process". December 1973; pp 54-55.

LaMantia C. R., Lunt R. R. and Shah I. S., "Dual Alkali Process for Sulfur Dioxide Removal". Junio 1974; pp 66-67.

Wilhelmi A. R. and Knopp P. V., "Wet Air Oxidation An Alternative to Incineration". August 1979; pp. 46-52.

Witt P. A. and Forbes M. C., "By-Product Recovery Via Solvent Extraction". October 1971; pp. 90 -94.

Ingeniería Química

Martinez de Bascarán G., "Tratamiento de Aguas Residuales por Procesos Fisico-Químicos". Junio 1986; pp.47-53.

Ponce, J., "Productos químicos para la depuración de las Aguas Industriales". Junio 1986; pp. 75-77.

Simonet R. A. y Jimenez P. M., "La Técnica de las Membranas en el Tratamiento de Residuos". Junio 1986; pp.21-27.

Soria M., "Un nuevo Tratamiento del agua de los Circuitos de Refrigeración". Junio 1985; pp 83-86.

Petróleo Internacional

Alfa-Laval Separation, "Separan agua con Hidrociclones". Noviembre/Diciembre 1992; pp. 40-45.

González, J. y Rojas A., "Como abordar el Tratamiento de Efluentes Petroquímicos". Noviembre 1980; pp.94-103.

Schubert, M. F., "Descargan agua ultra limpia por Separación Centrífuga". Enero/Febrero 1993; pp. 7-12.

Suárez, F., "Tratamiento de Cáusticos Gastados". Mayo/Junio 1991; pp. 36-40.