

00568

2  
24-



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

RECUPERACION Y RECICLAJE DE  
DESECHOS ACEITOSOS DE REFINERIA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA  
(PROYECTOS)

P R E S E N T A  
VICTOR MANUEL ESTRADA SUAREZ

MEXICO, D. F.

1998

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

24/11/98



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA  
DIRECCIÓN

ING. LEPOLDO SILVA GUTIÉRREZ  
Director General de la Administración Escolar  
Presente.

AT'N: Lic. Antonio Díaz García  
Jefe de la Unidad de Registro e Información

Me es grato informarle que el alumno VICTOR MANUEL ESTRADA SUAREZ presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Química (Proyectos) ante el siguiente jurado:

Presidente:	M. en I. Alejandro Anaya Durand
Primer Vocal	Dr. Constantino Alvarez Fuster
Secretario:	M. en C. Leticia Lozano Rios
Primer Suplente:	Ing. José Antonio Ortiz Ramirez*
Segundo Suplente:	M. en Econ. Helio Garcia del Rio

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Ciudad Universitaria, D. F., 5 de agosto de 1997.

El Director!

  
Dr. Enrique R. Bazúa Rueda

\* Tiene dispensa de grado

C.c.p. Integrantes del Jurado  
C.c.p. Coordinador de Área  
C.c.p. Departamento de Control Escolar  
C.c.p. Interesado  
\*ggm.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al convenio UNAM-PEMEX-IMP su apoyo brindado para la realización de esta tesis.

De igual manera agradezco al Dr. Julio Landgrave Romero por el aporte académico y humano que se hizo presente en la elaboración de este trabajo.

Finalmente, con estas líneas quiero hacer patente mi agradecimiento a los profesores y amigos que de alguna forma contribuyeron para llevar a buen término mi trabajo de tesis.

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO -FACULTAD DE QUÍMICA-  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA DE PROYECTOS**

**"RECUPERACIÓN Y RECICLAJE DE DESECHOS ACEITOSOS DE  
REFINERÍA"**

<b>ÍNDICE</b>	<b>PÁG.</b>
Resumen	I
Objetivo	II
Introducción	1
1. Identificación de fuentes generadoras de desechos aceitosos	2
1.1. Generalidades	2
1.2. Fuentes de desechos aceitosos en refineries	9
1.2.1. Procesos y sus efluentes	9
1.2.2. Transferencia y almacenamiento de hidrocarburos	12
1.2.3. Fuentes de emulsiones y sólidos	13
2. Alternativas de minimización de desechos aceitosos en proceso	10
3. Características fisicoquímicas de los desechos aceitosos	14
3.1. Emulsiones	15
3.2. Métodos de resolución de emulsiones	10
3.3. Sustancias desemulsificantes	12
4. Sistemas y tecnologías de separación de hidrocarburos en lodos y agua de desecho	16
4.1. Sistemas y tecnologías	16
4.2. Criterios de diseño	16
5. Catálogo de equipo de separación y recuperación de hidrocarburos	115
6. Propuesta de estudio: Refinería "Tula Hidalgo"	17
7. Conclusiones	19
8. Bibliografía	14

## Resumen

---

La industria de refinación de petróleo es generadora de desechos aceitosos que por sus características ya no tienen importancia en los procesos diversos. Sin embargo, esta generación tiene consecuencias adversas al medio ambiente, pues ocasiona la contaminación del agua y del suelo en torno a las instalaciones. Asimismo los desperdicios aceitosos son una merma económica al no llevar a cabo la recuperación y reciclaje. El objetivo de esta tesis es presentar un manual de criterios de diseño y de selección de alternativas para la recuperación y reciclaje de hidrocarburos libres o emulsificados, provenientes de desechos generados en una planta de refinación de petróleo.

En primer término se da un panorama sobre la generación, recuperación y reciclaje de desechos aceitosos. Se señalan dentro de las instalaciones de refinación, las fuentes principales de generación de hidrocarburos eliminados por las plantas como productos de desecho. Además se presentan las características físicas y químicas de los desechos aceitosos en función de la fuente que los genera. Estos pueden estar en forma de emulsión, lodos aceitosos provenientes del purgado de tanques de almacenamiento y aceites quemados originados en operaciones de mantenimiento. Lo anterior tiene como objetivo la clasificación de las fuentes en sistemáticas y eventuales, proponiendo el sistema de control, recuperación y tratamiento.

Se presentan los métodos de desestabilización de emulsiones aceite/agua y agua/aceite en desechos acuosos de refinería; y se hace énfasis en la tecnología actual disponible y en su aplicabilidad en la industria de proceso. También se estudian procesos y técnicas de recuperación y reciclaje de hidrocarburos presentes en lodos aceitosos y se proponen criterios de diseño para el reacondicionamiento y/o modificación de los sistemas actuales de tratamiento y recuperación. Se sugieren sistemas de tratamiento para nuevas instalaciones de refinación. Se estimó la generación de desechos acuosos en una refinería, durante la operación y mantenimiento de equipos, de donde se puede apreciar que es necesario tener un sistema de registro y cuantificación del caudal aceitoso descargado por la planta, de manera que se confirme si la cantidad de 8000 a 9000 m<sup>3</sup>/d de efluente aceitoso es correcta. Los estimados realizados varían en orden de magnitud de 8,484 a 13,280 m<sup>3</sup>/d, equivalente al efluente total de la refinería, el cual incluye al drenaje aceitoso, de servicios y purgas de la torre de enfriamiento.

Por otro lado, se recomienda la instalación de separadores/recuperadores de placas coalescentes de hidrocarburos contenidos en corrientes acuosas en el sitio de generación (de manera que se evite el mezclado de las fases acuosa y aceitosa que dan como resultado una emulsión, que requerirá de un tratamiento más complejo y por tanto con un costo mayor). Las buenas prácticas de ingeniería son un aspecto importante en la prevención de derrames de hidrocarburos y es aconsejable implementar un programa o series de procedimientos como la toma de muestras para análisis de calidad y la recolección de aceites lubricantes de equipos, incluso el proveniente del mantenimiento y/o el remplazo de accesorios y equipo. En caso del lodo aceitoso originado del purgado de tanques de almacenamiento, se tendrá que desarrollar un estudio de factibilidad técnica y económica que permita seleccionar la mejor alternativa entre las presentadas en esta tesis u otras no consideradas. Con lo anterior, se trata de garantizar una recuperación eficiente del hidrocarburo, los lodos residuales sin características de peligrosidad y un cumplimiento con lo establecido por las Leyes, reglamentos y normas nacionales para la protección al medio ambiente.

## **Objetivo**

---

Elaborar una guía de identificación, minimización, recuperación y reciclaje de hidrocarburos contenidos en efluentes y desechos generadores en una planta de refinación de petróleo.

Alcances:

Dar un panorama de la generación de desechos aceitosos dentro de las plantas de refinación y las posibilidades de recuperación y reciclaje de hidrocarburos.

Identificar las fuentes principales de generación de efluentes con alto contenido de hidrocarburos.

Revisar las características físicas y químicas de los hidrocarburos que forman parte de los efluentes y lodos aceitosos.

Describir de los métodos de resolución de emulsiones hidrocarburo/agua y agua/hidrocarburo en los efluentes y lodos de desecho.

Presentar los criterios de diseño y selección de sistemas de separación y recuperación de hidrocarburos en corrientes acuosas.

Definir los procesos para el tratamiento de lodos aceitosos y recuperación de hidrocarburos.

Efectuar un análisis de la situación actual con respecto a la generación, recuperación y reciclaje de los hidrocarburos arrastrados en los efluentes y contenidos en los lodos de desecho producidos por las actividades de refinación de crudo en la refinería Miguel Hidalgo, en Tula, Hidalgo.

## Introducción

---

La refinación del petróleo es una de las más importantes industrias manufactureras en México y elabora el 75% de los productos de petróleo que se consumen en el país. El 90% de estos son combustibles que abastecen más del 46% de las necesidades energéticas. Plásticos, solventes, asfalto, lubricantes y productos químicos intermedios, se encuentran entre más de 3,000 productos obtenidos a partir del petróleo.

La refinación del petróleo es una operación continua en la que se incorporan gran número de procesos unitarios interrelacionados. Constituye una de las mayores industrias de procesamiento "húmedo" en el país y también a nivel mundial.

Asimismo, en todo proceso industrial, es común la generación de desechos; y para el caso de la industria de la refinación del petróleo los de tipo acuoso son los más representativos por el volumen que representan. Estos residuos acuosos se caracterizan por el proceso unitario que les dio origen, así por ejemplo el agua de enfriamiento de un sólo paso, purgas no tratadas de torres de enfriamiento y agua de lavado no requieren de gran atención en cuanto a contaminación por aceite se refieren. Por otro lado, el agua de enfriamiento de más de un paso, purgas tratadas de torres de enfriamiento, drenajes de tanques, condensados barométricos, agua de desecho de desaladores entre otros, son propios de una atención adecuada en cuanto a contaminación por residuo aceitosos. Como práctica común, en las instalaciones de refinería en México estos desechos son canalizados a sistemas como separadores API y/o de flotación con el fin de separar y recuperar el aceite para su reciclamiento.

Otra fuente de desechos aceitosos son los lodos sedimentados y purgados de tanques de almacenamiento de hidrocarburos, que si bien, la práctica de limpieza en tanques de almacenamiento no es frecuente (desde el punto de vista de unidad de almacenamiento), el volumen producido, así como su contenido de aceite residual es importante, por lo cual se requieren de métodos y técnicas de recuperación de hidrocarburos mismos que pueden representar un monto económico importante.

El objetivo de este trabajo es el identificar aquellas fuentes de desechos aceitosos no sólo de origen acuoso dentro de las instalaciones, si no también de aquellas que se presentan de manera sistemática o eventual. Proponer un sistema para la minimización de las fuentes generadoras de este tipo de desechos y en su caso de aquellos que permitan su recuperación y posterior reciclaje al proceso. Finalmente, se elaborarán criterios para la selección, instalación y construcción de sistemas de minimización, recuperación y reciclaje de aceites recuperados.



# Capítulo: 1

## Identificación de fuentes generadoras de desechos aceitosos.

---

### 1.1. Generalidades.

El petróleo crudo, es una mezcla de hidrocarburos parafínicos, olefínicos, nafténicos y compuestos aromáticos; el contenido de carbón usualmente varía entre 82 y 87 por ciento en peso y el contenido de hidrógeno de 12 a 15 por ciento peso. Adicionalmente a los hidrocarburos, el petróleo contiene pequeñas cantidades de compuestos orgánicos e inorgánicos de azufre, oxígeno, nitrógeno y elementos metálicos (principalmente vanadio y níquel). Así también, se han encontrado sales metálicas alcalinas similares a las encontradas en aguas marinas, tales como cloruro de sodio, dichas salmueras son eliminadas del crudo extraído del subsuelo.

La refinación del petróleo no es mas que la separación de los hidrocarburos en sus fracciones a través de la destilación lo cual mejora su calidad. Esta conversión química deja al producto en condiciones de uso a la vez que separan las impurezas indeseables.

Para tener una mejor idea sobre las fuentes generadoras de desechos (especialmente de tipo aceitoso) en una planta de refinación es conveniente dar una breve descripción de las operaciones y procesos unitarios que forman parte de una planta de refinación de crudo.

*Esquema global de una refinería.*

En la Figura 1.1 se muestra la secuencia de los procesos de una refinería, donde se indican los principales flujos entre las operaciones.

La secuencia es la siguiente:

El crudo de petróleo se calienta en un horno y se carga a una columna de destilación que opera a presión atmosférica, aquí se separan butanos, gas húmedo más ligero; y todo el intervalo de gasolinas no estabilizadas, como la nafta pesada, queroseno, gasóleo pesado y crudo de cabeza. El crudo de cabeza se alimenta a la torre de destilación al vacío y se separa en una corriente superior de gasóleo de vacío y una cola de crudo reducido; éstas colas se craquean

térmicamente en un coquizador retardado para producir gas húmedo, gasolinas coquizadas, gasóleo y coque.

Los gasóleos de las unidades de destilación atmosférica al vacío y del coquizador retardado se alimentan a las unidades de craqueo catalítico o craqueo con hidrógeno. Estas unidades rompen las moléculas pesadas en compuestos que hierven en el intervalo de la gasolina y del destilado combustible. Los productos provenientes del craqueo con hidrógeno son saturados. Los productos insaturados provenientes del craqueo catalítico se saturan y su calidad aumenta mediante reformación catalítica o hidrogenación.

Las corrientes de gasolina de la torre de crudo, del coquizador y de las unidades de craqueo se alimentan a un reformador catalítico para mejorar su número de octano. Los productos del reformador catalítico se mezclan para formar gasolinas normales y especiales para venta.

Las corrientes de gas húmedo de las unidades de crudo, del coquizador y de las de craqueo, se fraccionan en la sección de recuperación de vapor, en gas combustible, gas licuado del petróleo (GLP), hidrocarburos insaturados (propilenos, butilenos y penteno), butano normal e isobutano. El gas combustible se quema en los hornos de la refinería y el butano normal se mezcla para formar gasolina o GLP. Los hidrocarburos insaturados y el isobutano se mandan a las unidades de alquilación para su procesado.

La unidad de alquilación utiliza ácido sulfúrico o fluorhídrico como catalizador de la reacción de las olefinas con el isobutano, para formar isoparafinas que hierven en el intervalo de la gasolina. El producto denominado alquilato y con alto número de octano, se mezcla con las gasolinas especiales para automóviles y aviones.

Los destilados intermedios de las unidades de crudo, coquizador y de craqueo, se mezclan con los combustibles diesel, combustibles para reactores y combustibles para calefacción.

En algunas refinerías, el gasóleo pesado de vacío y el crudo reducido proveniente del crudo de base nafténica o parafínica, se procesan para la obtención de aceites lubricantes. Después de que se eliminan los naftenos en el desasfaltador con propano, las colas de crudo reducido se procesan con los gasóleos pesados de vacío en una operación por etapas para producir materia base para aceites lubricantes.

Los gasóleos pesados de vacío y desasfaltados obtenidos, se tratan en primer lugar mediante extracción con disolventes, para eliminar los compuestos aromáticos pesados, después se desparafinan para mejorar el punto de fluidez. Posteriormente, se tratan con arcillas especiales para mejorar su color y estabilidad, antes de mezclarse para formar aceites lubricantes.

Cada refinería tiene su propio esquema de proceso, el cual está determinado por el equipo disponible, costos de operación y demanda de producto. Los siguientes procesos son sólo algunos de aquellos que pueden formar parte de una refinería, y representan especial importancia en la generación de desechos aceitosos.

#### *Procesos de separación.*

**Destilación.** La destilación es un proceso de separación físico basado en la diferencia de puntos de ebullición de los componentes de una mezcla. El aceite crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos, muchos de los cuales tienen puntos de ebullición muy cercanos. En consecuencia, excepto para los hidrocarburos de más bajo punto de ebullición, no es posible separar componentes puros del aceite crudo por destilación. Por lo tanto, los destilados son mezclas que tienen un rango de puntos de ebullición muy estrecho. La destilación, conocida como descabezado o despunte, puede realizarse en una columna de destilación o una serie de las mismas.

La destilación de aceite crudo es realizada a presión atmosférica. Los productos de las corrientes laterales son gasolina (la cual se estabiliza para remover hidrocarburos de bajo punto de ebullición), nafta, gas oil y diesel oil. Los residuos se sacan del fondo de la torre y pueden ser usados como combustible, enviarlos a la unidad de destilación al vacío o a la unidad de "hidrocracking" o "cracking" catalítico. Normalmente los residuos se hidrotentan para remover metales y sulfuros antes de craquearse.

**Destilación al vacío.** Se emplea para incrementar la cantidad de los destilados intermedios, producir gas oil, fuel oil y residuo asfalto. El uso de la destilación al vacío, evita el cracking de hidrocarburos de cadena larga presentes en la alimentación.

**Absorción.** Es un proceso empleado para coleccionar gases en un líquido absorbente.

**Absorción física.** Se usa para obtener hidrocarburos incondensables de gas natural. El hidrocarburo líquido es el absorbente, el cual absorbe gases preferencialmente con pesos moleculares más altos que el etano. La mejor absorción se logra a presiones de operación altas y cuando la concentración de los gases ácidos es alta.

La elección adecuada del solvente es de gran importancia para lograr una buena absorción, por lo cual se ha empleado recientemente un solvente denominado "Selexol" el cual absorbe gases sin formar enlaces químicos.

**Absorción química.** Es un término que se usa cuando se efectúa una reacción química entre el gas que se absorbe y el absorbente. Las corrientes de gases de refinería normalmente están libres de gases ácidos los que son absorbidos con sustancias como las etanolaminas. La reacción puede ser reversible mediante calentamiento o con vapor para recuperar la etanolamina y los gases ácidos.

**Adsorción.** Es un proceso empleado para liberar hidrocarburos gaseosos de gases o vapores los cuales son retenidos en un material sólido, el cual debe tener una gran área superficial y tener la propiedad de concentrar preferencialmente el gas en su superficie. Sílica gel, alúmina y tamices moleculares son los sólidos adsorbentes que normalmente se emplean en la industria petrolera.

**Extracción con solventes.** Los solventes líquidos son empleados para extraer compuestos o mezclas deseables o indeseables de corrientes de petróleo. Los aceites lubricantes se extraen usando propano líquido. El propano líquido disuelve los hidrocarburos y deja compuestos aromáticos y asfalto. Otros solventes usados en la industria petrolera para la extracción son fenol, furfural, dióxido de sulfuro, sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida, etilenglicol y sulfolane.

#### *Procesos de conversión*

Los procesos de conversión en una refinería son variables en su naturaleza, pero tienen dos cosas en común: producir más gasolina y de mejor calidad. Un incremento en la cantidad de gasolina se obtiene por varios procesos de craqueo, tales como cracking térmico, cracking catalítico e hidrocracking.

Los cuatro procesos principales para producir más gasolina y aumentar el número de octano son el cracking catalítico, el reformado catalítico, el hidrocracking y la alquilación.

La isomerización, la alquilación y la dimerización producen compuestos de gasolina con un alto número de octano.

El reformado catalítico mejora la calidad de la gasolina sin cambiar substancialmente la cantidad de la misma.

Otro proceso de conversión es el hidroprocesamiento (hidrotratamiento e hidrorefinamiento), remueve componentes indeseables para proporcionar alimentaciones a otros procesos de refinación.

**Cracking térmico.** El cracking térmico fue el primer proceso empleado para aumentar la producción de gasolina. Después de la introducción del cracking catalítico, el cual da mejores rendimientos y de mejor calidad, el cracking térmico tuvo otras funciones en las operaciones de una refinería; ellas incluyen el rompimiento de viscosidad y el coquizado. Un papel importante aunque no

relacionado directamente con la producción de gasolina es el craqueo con vapor de varias alimentaciones para producir olefinas.

El rompimiento de viscosidad de residuos pesados en un proceso térmico, flexible y suave, el cual se usa para diferentes propósitos como son:

- ⇒ Reducción de la producción de fuel oil.
- ⇒ Reducción de la producción de fuel oil con una mejoría simultánea de su punto pobre mediante la inclusión de un paso de cracking térmico suave.
- ⇒ Producción de destilados hasta de 350 ° y más ligeros.
- ⇒ Producción de destilados máximos incluyendo alimentaciones para otros procesos de conversión como gas oil para cracking catalítico.

Un análisis de los objetivos para el rompimiento de viscosidad es esencial, ya que tiene importancia para el esquema de procesamiento seleccionado y sobre el costo económico del proyecto, ya que la instalación de unidades de rompimiento de viscosidad mejora la flexibilidad operacional en cualquier refinería.

**Coquizado.** Es un proceso de cracking térmico severo usado para obtener productos ligeros, coque de crudo despuntado y residuos pesados que no pueden alimentarse directamente a la unidad de cracking catalítico debido a su contenido de metales y asfalteno. Los productos de las unidades de coquizado normalmente son hidrodesulfurizados (hidrotratados) para reducir el contenido de azufre e hidrogenar las olefinas.

El coquizado retardado y el coquizado fluido son los procesos empleados para mejorar la calidad de los residuos, pero el coquizado retardado es menos flexible. La principal ventaja del coquizado fluido sobre el coquizado retardado es la producción de más destilados con más bajo contenido de metal. El tratamiento de esos destilados es menos costoso que los producidos por coquización retardada.

**Reformación catalítica.** La alimentación a la unidad de reformación catalítica es nafta, ya sea virgen (corrida directa) o producida en las unidades de hidrocracking catalítico o cracking térmico. El Benceno, tolueno y xilenos son los productos de la reformación catalítica de la nafta. Una baja presión y alta temperatura, incrementan el rendimiento de BTX.

Los catalizadores que se han empleado para la reformación catalítica son el platino sobre alúmina, o sílice alúmina y cromo en alúmina. Los catalizadores de renio también se han empleado.

La empresa The Universal Oil Products desarrolló el proceso de plataforma para la reformación catalítica, en el cual se utiliza un catalizador para lecho fijo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que contiene 0.25 % de platino. Este catalizador tiene una larga vida sin necesidad de regenerarse. La temperatura de operación es del orden de 100 a 150 ° C y la presión de 1500 a 7000 kPa.

A partir de 1972, un catalizador bimetálico de platino-renio fue usado en el 27 % de la capacidad instalada en E.U. para la reformación catalítica y desde 1985 se emplea en un 68 %. Las ventajas de este tipo de catalizador son su capacidad para operar a gran volumen, bajas presiones (150 PSIG), condiciones severas y corridas largas. Las condiciones de operación cuando se emplea un catalizador de platino-renio son las siguientes:

Presión de salida del reactor	100-200 PSIG
Temperatura del reactor	900-1000 °F
Velocidad LV %	1-4

**Cracking catalítico.** El cracking catalítico fluidizado (CCF), se caracteriza por su versatilidad y flexibilidad. Varios productos se pueden maximizar mediante la manipulación de variables de proceso.

La principal ventaja del cracking catalítico sobre el cracking térmico es el incremento en la producción de gasolina y la formación de hidrocarburos que tienen altas propiedades antidetonantes. Asimismo, se forma menor cantidad de olefinas, estas olefinas tienden a formar gomas por polimerización. Otra ventaja de cracking catalítico es la formación de hidrocarburos C3 y C4 para usos como GLP (Gas Licuado de Petróleo), también se produce menos metano y etano que en el cracking térmico.

Para el caso de una unidad de cracking catalítico Orthoflow y accesorios la condiciones de operación se indican a continuación:

	Limites normales	Condiciones típicas
Temperatura de reacción (°C)	475-550	496
Presión de reacción(kPa)	170-310	163
Temperatura del regenerador (°C)	675-760	621
Presión del regenerador (KPa)	204-340	211
Relación catalizador/aceite	(6-20)	6.2
Velocidad especia peso/peso hora	1-16	2.4

Las arcillas con tratamiento ácido fueron los primeros catalizadores empleados para el cracking catalítico, después fueron reemplazadas por silicas-alúminas amorfas sintéticas. Estos catalizadores sintéticos son más estables a la acción del calor y producen gasolina con número de octano más alto. Los catalizadores actuales incorporan zeolitas (mallas moleculares) con una matriz de sílica-alúmina.

#### *Otros procesos de refinería*

**Procesamiento con hidrógeno.** El procesamiento con hidrógeno es un término general que cubre procesos de refinería que tienen una cosa en común: el uso de hidrógeno para mejorar las corrientes de la refinería y de sus productos.

**Hidrocracking.** El proceso de hidrocracking tiene gran flexibilidad y produce una amplia gama de productos con altos rendimientos. El hidrocracking esta especialmente adaptado al procesamiento de corrientes con bajo valor, tales como los que no se pueden emplear en las unidades de cracking catalítico o térmico debido a su contenido de metales, nitrógeno o azufre. Este proceso también se emplea en corrientes con aromáticos altos que no pueden ser tratados fácilmente por procesos de cracking catalítico convencionales. El hidrocracking también se usa para producir lubricantes.

Las condiciones típicas para el hidrocracking son las siguientes:

Temperatura	500 a 900 °F
Presión:	500-3000 PSIG
Velocidad	0.5-1 v/h/v

**Hidrotratamiento.** Es un proceso diseñado para reducir el contenido de azufre de residuos de destilación atmosférica, gas oil y residuos de destilación al vacío, donde una gran cantidad de compuestos asfálticos de alto peso molecular tiene una gran fracción de azufre. Se usan dos rutas básicas para el hidrotratamiento con el objeto de remover el azufre de aceites pesados, las cuales son desulfuración de gas oil de destilación al vacío y desulfuración directa de residuos.

**Isomerización.** La isomerización es un proceso de refinería importante pero no se procesa gran volumen. El butano normal es isomerizado a isobutano, el cual se usa para la alquilación de isobutileno y otras olefinas para la producción de hidrocarburos de alto octano.

**Alquilación.** El término alquilación generalmente se aplica a la reacción catalizada ácida entre el isobutano y varias olefinas ligeras. Los productos son hidrocarburos parafínicos altamente ramificados, los cuales se usan como componentes de la gasolina para mejorar el número de octano. Otras olefinas que son alquiladas comercialmente incluyen el propileno, 1-buteno, 2-buteno y pentenos.

La alquilación se realiza con catalizadores de fluoruro de hidrógeno y ácido sulfúrico. Los límites de temperatura se encuentran entre 15 y 35 °C.

**Dimerización.** La dimerización de propileno a isohexenos es otro proceso que mejora la calidad del número de octano y asegura una volatilidad satisfactoria de la gasolina.

## **1.2. Fuentes de desechos aceitosos en refinerías**

Como se pudo observar, en una refinería de petróleo o sus fracciones, existen muchas operaciones como la destilación, cracking térmico y catalítico, reformación, tratamientos químicos, alquilación, polimerización, isomerización y refinación de solventes. Durante estas operaciones muchos desechos aceitosos son generados y enviados a los sistemas de drenaje desde diversos puntos de las instalaciones. Los puntos generadores son por lo común conexiones defectuosas, goteo en bombas por sellos gastados, purgas de agua en acumuladores de productos, tomas de muestreo, derrames, fracturas en líneas, entre otros.

Adicionalmente, un volumen considerable de hidrocarburos puede ser enviado al drenaje aceitoso durante situaciones como purgados programados, limpieza de equipos y/o unidades. Las purgas del sistema de cracking pueden contener cantidades considerables de aceites pesados mismos que son enviados al sistema de drenajes. El lavado del producto con agua como es el caso de los desaladores, frecuentemente producen desechos aceitosos, mismos que son captados por los drenajes.

Las fuentes más comunes de agua residual que contienen hidrocarburos en una refinería son:

1. Drenaje del agua superficial de purgas, vertederos abiertos y agua de lluvia.
2. Lavado con agua de los depósitos de almacenamiento de crudo y productos.
3. Agua del desalador.
4. Agua de purga de rehervidores de reflujo de destilación a presión atmosférica.
5. Agua de purga de los condensadores barométricos o acumulaciones de los eyectores de la torre de vacío.
6. Agua del decoquizado hidráulico de los tambores de coquización.
7. Vapor condensado de las operaciones de purga de los rehervidores de coque.
8. Rehervidores de reflujo de los fraccionadores de productos, de unidades tales como craqueos catalíticos, tratamiento con hidrógeno, unidades de alquilación, recuperación de hidrocarburos ligeros y otros.
9. Efluentes de torres de enfriamiento y de calderas.

### **1.2.1. Procesos y sus efluentes**

El propósito de esta sección es el de discutir en términos generales, los contaminantes esperados de efluentes acuosos provenientes de procesos específicos.



### *Destilación de petróleo*

La recirculación de la columna de destilación produce un efluente acuoso, en donde la fuente principal de este desecho es el vapor de agotamiento. Este vapor se condensa junto con la nafta producida. El agua desechada es también conocida como "condensado amargo", debido a su alto contenido de  $H_2S$  o  $NH_3$  en forma de  $NH_4SH$  (en algunos casos  $NH_3$  se inyecta en el domo de la torre de destilación como medio de control de pH). También es posible que estos efluentes contengan cierta cantidad de fenoles.

El pretratamiento del petróleo crudo remueve las sales inorgánicas, este tratamiento es el conocido como desalación y produce otros efluentes acuosos que contienen cantidades considerables de  $NaCl$ , trazas de sales fenólicas y ácido sulfhídrico. Sin embargo este efluente está significativamente contaminado con aceite emulsificados que producen alta carga orgánica, conocida como demanda química de oxígeno (DQO) y/o demanda bioquímica de oxígeno (DBO).

### *Destilación al vacío de crudo pesado*

El producto de la condensado en el domo de las unidades de vacío (condensados) genera un efluente contaminado con  $H_2S$ , fenoles y probablemente trazas de hidrocarburos.

### *Hidrotratamiento de naftas*

La hidrogenación catalítica de las naftas para convertir el azufre orgánico a  $H_2S$  no produce necesariamente efluentes acuosos. Sin embargo, en el fraccionamiento subsecuente del hidrotratamiento de naftas para remover el  $H_2S$  puede generar cantidades pequeñas de efluentes acuosos amargos. En el  $H_2S$  libre y una fracción de agua disuelta en la nafta pueden contener compuestos orgánicos volátiles disueltos, tales como etano y propano. Teóricamente, en el hidrotratamiento la nafta se lleva a cabo la eliminación de butano, pentano y parcialmente de hexano. En el domo de la torre de desbutanización, en la cual se encuentra el reflujo de la corriente se presenta un pequeña cantidad de vapor de agua amargo, mismo que está en contacto con el butano separado y otros hidrocarburos ligeros.

Así también, en el hidrotratamiento de ciertos compuestos orgánicos nitrogenados se genera amoníaco  $NH_3$ , y por lo tanto el agua amarga producida probablemente contiene hidrosulfuro de amonio ( $NH_4SH$ ) el lugar de  $H_2S$  y  $NH_4$ .

El agua amarga derivada de este proceso puede contener pequeñas cantidades de fenoles y menores de hidrocarburos.

### *Hidrotratamiento de combustible diesel*

La hidrogenación catalítica del diesel para reducir su contenido de azufre no genera desechos acuosos amargos, pero la separación subsecuente que remueve al ácido sulfhídrico libre genera un condensado amargo en el domo de la torre que en algunas ocasiones lleva consigo subproductos de la nafta amarga.

Así mismo, este proceso genera algo de amoniaco y como consecuencia el desecho acuoso contendrá probablemente ciertas cantidades de  $\text{NH}_4\text{SH}$ , así como de fenoles.

### *Reformación catalítica*

En este proceso, la nafta alimentada debe ser previamente hidrotratada y prefraccionada, en consecuencia se libera  $\text{H}_2\text{S}$  y agua. La reformación catalítica y subsecuente fraccionamiento no produce efluentes acuosos. En caso de que se presente un evento en el cual se genere un efluente acuoso, éste no deberá contener  $\text{H}_2\text{S}$ , hidrocarburos o fenoles.

### *Cracking catalítico*

En cualquier proceso de cracking ya sea catalítico o térmico de hidrocarburos pesados, se espera la formación de fenoles, tiofenoles,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  y cianuros. El producto de reacción generalmente contiene vapor y en la subsecuente separación, que es la principal, se emplea vapor de arrastre. De tal manera que las corrientes acumuladas en el domo de la torre para su posterior reflujo producen un condensado amargo que contiene  $\text{NH}_4\text{SH}$ , fenoles y tal vez cianuros. En la compresión y fraccionamiento posterior del gas residual de la separación principal se produce un condensado similar. Los desechos acuosos generados en el proceso del "cracking" son los efluentes más significativos en cuanto a contaminación y volumen dentro de una instalación de refinación de petróleo.

### *Cracking térmico*

De manera general, el "cracking" térmico de hidrocarburos pesados produce el mismo tipo de desechos acuosos que el catalítico.

La unidad de rompimiento de viscosidad pueden producir condensados amargos compuestos por agua,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  y fenoles.

### *Polimerización catalítica*

En refinerías donde se producen gasolinas de alta calidad compuestas por dimerización y trimerización de C3 y C4 mono olefinicos con ácido fosfórico como catalizador. La materia prima debe estar libre de azufre para evitar la formación de mercaptanos y el contenido de agua debe ser controlado para evitar la dilución del ácido fosfórico. Como consecuencia, en la polimerización catalítica no se generan residuos acuosos.

### *Alquilación catalítica*

Estas unidades producen hidrocarburos de cadena ramificada (alquilatos) como un componente de las gasolinas de alta calidad, éstos se obtienen de la combinación de propileno y butileno con isobutano. La reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador líquido como el ácido sulfúrico y el fluorhídrico.

En la alquilación no se producen efluentes amargos por lo que la presencia de H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> y fenoles no es posible.

En las plantas de alquilación con ácido sulfúrico emplean un lavado cáustico.

### **1.2.2. Transferencia y almacenamiento de hidrocarburos.**

**Transferencia de hidrocarburos:** El petróleo usualmente es suministrado a la refinería por medio de poliductos, buques tanque ó carros tanque. La transferencia al tanque de almacenamiento involucra en ocasiones algunas pérdidas del producto por válvulas mal colocadas, tuberías, mangueras, sobre llenado de tanques o aperturas accidentales de una válvula. Este tipo de pérdidas son de tipo sistemático que ocurre frecuentemente por errores humanos, ya sea por falta de mantenimiento o simplemente por tratarse de operaciones rutinarias.

**Tanque de almacenamiento:** Los tanques pueden presentar fugas debido a deterioro de juntas y/o soldaduras. Particularmente después de que los sedimentos han sido removidos del fondo, por lo anterior se recomienda que esta práctica sea realizada regularmente.

La evacuación del agua asentada en el fondo de los tanques de almacenamiento de crudo y productos refinados está frecuentemente acompañada por porciones del hidrocarburo que son enviados al sistema de drenajes aceitosos. La limpieza de tanques incluye en ocasiones el empleo de vapor. El vapor condensado y drenado del tanque contiene hidrocarburo y sedimentos. En algunos casos el interior del tanque es limpiado con trapos u otro material absorbente que requerirán de un manejo especial, para la recuperación del hidrocarburo y para su

disposición final ya que este tipo de desechos son considerados como materiales peligrosos.

Fugas sistemáticas: Cuando no se pone atención a operaciones rutinarias como muestreos para pruebas de calidad y operaciones diversas se pueden generar fugas y/o pérdida del producto. Lo anterior por sí sólo no representa importancia en cuanto volumen, sin embargo, si contabilizamos todas las actividades de este tipo que se llevan a cabo dentro de una refinería, se vera que es una cantidad considerable, misma que puede ser captada por el drenaje aceitoso o en otro caso por el drenaje pluvial contaminando con el hidrocarburo el agua de lluvia.

Otra fuente sistemática son las bombas de transferencia, a través de sellos, válvulas de purgado, juntas, conexiones y/o durante las operaciones de mantenimiento,

Limpieza de tanques contenedores menores y carros tanque generalmente producen desechos aceitosos.

### **1.2.3. Fuentes de emulsiones y sólidos.**

Es importante mencionar que los desechos aceitosos pueden presentar diferentes formas como son de manera libre, emulsificados, disueltos y con sólidos (lodos aceitosos). El tratamiento de emulsiones es la clave para lograr una recuperación eficiente del hidrocarburo de desecho. Para ello es necesario identificar las fuentes que generan este tipo de efluente.

En las operaciones de refinación que producen desechos emulsificados es necesario implementar mediciones con equipo especializado para su manejo adecuado. Dentro de los alcances de este trabajo es proveer la información de sus posibles fuentes dentro de los operaciones del proceso y con ello poner especial atención, de tal forma que se permita obtener un mejor control de los mismos, minimizar su generación o en su caso proponer sistemas, técnicas para su manejo y eliminación, con la posterior recuperación del hidrocarburo.

En este tipo de desechos, los sólidos son un factor importante ya que ellos crean y estabilizan las emulsiones. Sales, partículas carbonaceas finamente divididas; precipitados creados o acumulados antes y durante la descargas al sistema de drenajes y otros sólidos pueden cubrirse de aceites, desarrollando diminutas burbujas de aceite, formando una capa delgada del material cubriendo al sólido. El resultado es un agregado, donde su gravedad específica es muy próxima a la del agua en la cual está suspendida. Consecuentemente, estos agregados no se pueden separar rápidamente y por lo tanto se requerirán de separadores especiales.

Las emulsiones pueden ser de dos tipos Agua/Aceite (AG/AC) o Aceite/Agua (AC/AG), las características y propiedades de estas emulsiones, así como los

principios de destrucción serán tratados en capítulos posteriores. Aquí se presentarán las probables fuentes de generación.

#### *Emulsiones Agua/Aceite (AG/AC)*

**Captación y almacenamiento de petróleo crudo:** Las emulsiones se encuentran frecuentemente en aceites derramados dentro de la refinería. Durante el almacenamiento se presenta la formación de emulsiones en el fondo de los tanques, tales emulsiones son conocidas como sedimentos aceitosos.

**Separadores y trampas:** Los purgados y trasvases de materiales del separador a una trampa por lo común presentan emulsiones agua /aceite mismas que están estabilizadas por sólidos.

#### *Emulsiones Aceite/Agua (AC/AG)*

**Agua del Desalador:** El agua proveniente de las operaciones de desalado de crudo puede contener cantidades en diferentes concentraciones de emulsiones aceite/agua.

**Operaciones de destilación:** El agua extraída de tanques de decaimiento y torres de destilación, misma que es producto de la condensación de vapor puede ser una fuente de emulsiones aceite/agua.

**Operaciones de tratamiento químico:** Las emulsiones pueden estar presentes en el agua de lavado de la neutralización alcalina de productos ácidos. Bajo ciertas condiciones, el lavado de aceites ligeros tratados formarán emulsiones; sin embargo, el contenido de aceite generalmente no es alto como en el caso del tratamiento de hidrocarburos pesados.

**Agua de enfriamiento:** El agua de enfriamiento proveniente de los condensadores barométricos de contacto directo y de las bombas, usualmente contienen emulsiones estables de aceite en agua. Fugas en enfriadores tubulares y condensadores pueden generar emulsiones con agua de enfriamiento desechada.

**Lavado de equipo:** El lavado de equipos e instalaciones, particularmente donde se emplean detergentes o donde se elaboran aceites solubles pueden dar origen a emulsiones.

**Separadores de agua y aceite libre:** Separación inadecuada dentro del equipo desnatador o de separación de lodos en el sistema de tratamiento de efluentes o la introducción al sistema de drenaje principal de agentes emulsificantes como polvos, arenas, sales y algas pueden dar origen a emulsiones en el efluente del sistema de separación.

Transferencia, almacenamiento y carga: La posibilidad de pérdida de aceite emulsificado de tanques o líneas involucradas en la transferencia, almacenamiento y carga siempre debe de tomarse en cuenta. Adicionalmente, se debe tener precaución sobre el lavado de líneas o drenajes de los tanques ya que pueden contener aceite emulsificado. Finalmente, las mezclas de aceite y agua que son transferidas por medio de bombas pueden dar origen a emulsiones.

En las tablas 1.1a, 1.1.b y 1.1.c, se muestran la características fisicoquímicas de los residuos acuosos típicos de una refinería en cada una de sus etapas. Asimismo señalan donde se presentan emulsiones y residuos aceitosos.

FIGURA 1.1. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE REFINACION.

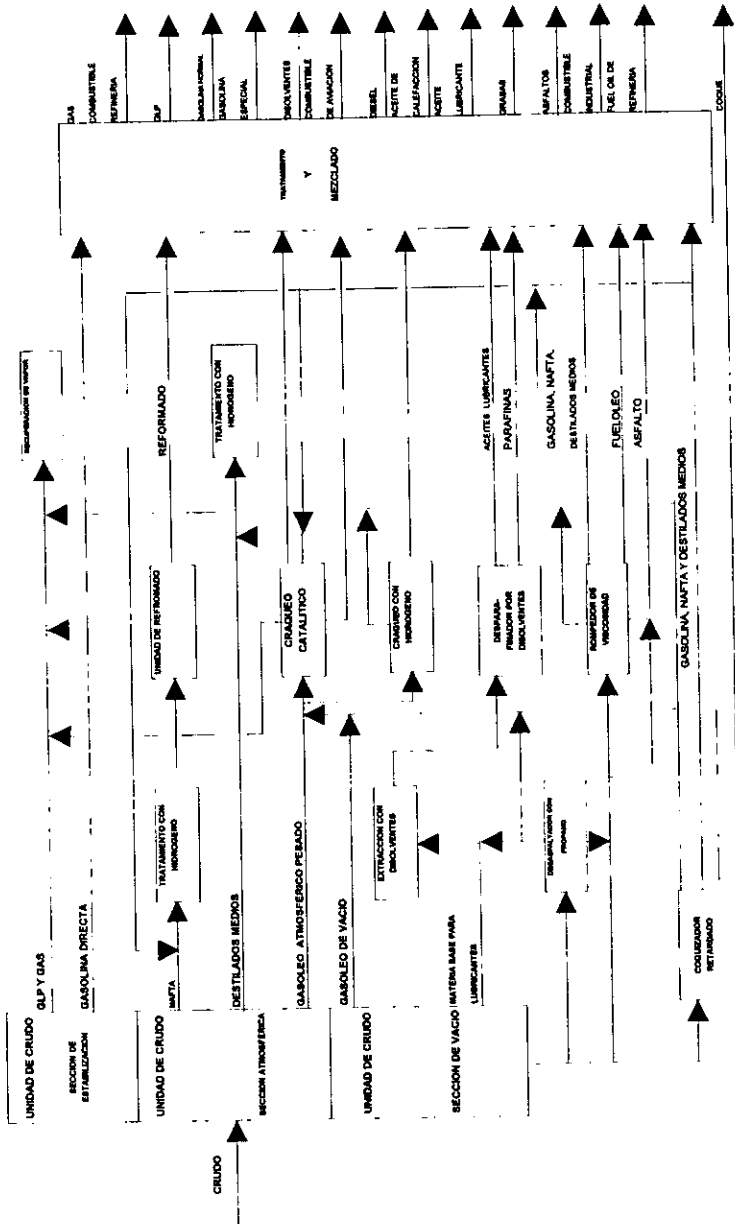


TABLA 1.1a. CARACTERISTICAS FISICOQUIMICAS TIPICAS DE RESIDUOS ACUOSOS DE REFINERIA

CARACTERISTICAS	TIPO DE DESECHO					
	Agua residual Tratamiento de crudo	Agua residual Tratamiento de crudo	Microemulsión Agua de lavado	Emulsión Condensador barométrico	Emulsión Bomba de vacío	Emulsión Desalador
EIapa de proceso	Planta de calentamiento	Tratamiento de crudo	Tratamiento	Unidad de combinación	Tanque desalador	
Tipo de unidad	Filtro percolador					
Cantidad de residuo			1 bb/bbl de producto			
Acidez			15,313	59.5	520	739
Alcalinidad (ppm)				4.1	225	2
Amortiacio (ppm)		77 - 153	7,900	72.3	425	404
DBO (ppm)	5660 - 14,440	500 - 1360	86,775	1		865 - 3031
DQO (ppm)	22,000 - 56,000					1.8
Olor	4,900 - 10,300	37 - 130	31,600	236	94.3	32 - 713
Grasas y aceites (ppm)	10 - 10.2	6.9 - 7.7	9.79	7.2	7.03	9.26
pH				2.3		
Fenol (ppm)				1.3		
Sulfatos (ppm)						
Sólidos susp. totales (ppm)	60 - 940	30 - 139				

Aguas Residuales Industriales, Nemerow W, Blume Ediciones, Madrid 1982, P.p. 511-513.



TABLA 1.1.b CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS TÍPICAS DE RESIDUOS ACUOSOS DE REFINERÍA

CARACTERÍSTICAS	TIPO DE DESECHO				
	Condensado	Condensado	Condensado	Acido	Acido
Etapas de proceso	Separador de azufre (gas)	Separación de gas En el rompedor de visc.		Drenaje barométrico	Drenaje de vacío
Tipo de unidad	Unidad de combinación	Unidad de combinación	Recuperación ligeros	Unidad de alquilación	Unidad de conversión de lodo H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Cantidad de residuo					0.21 lb NaOH per lb prod.
Acidez					
Alcalinidad (ppm)	1518	2963	69 - 13,175	1,105 - 12,325	1140 - 10,050
Amoníaco (ppm)	500	130 - 999	3 - 8350	1.2	2 - 13.0
DBO (ppm)	408	3040	55 - 9500	31	10 - 272
DQO (ppm)	1204	7239	214 - 16,255	1251	910
Olor	2.5	4.5	3.5	3.7	3.0 - 5.0
Grasas y aceites (ppm)	3	3	6 - 230	131.5	124
pH	8.5	7.85	5.0 - 9.2	0.6 - 1.9	1.71
Fenol (ppm)	0.06	156	0 - 213		
Sulfatos (ppm)	600	1500	5000		
Sólidos susp. totales (ppm)			14		
					739
					46,250
					256
					3,230
					1.5
					10
					12.8
					50
					2

Aguas Residuales Industriales, Nemerow W, Blume Ediciones, Madrid 1982, P.p. 511-513.

47

41

44

43

42

40

39

38

37

36

35

34

33

32

31

30

29

28

27

26

25

24

23

22

21

20

19

18

17

16

15

14

13

12

11

10

9

8

7

6

5

4

3

2

1

0

TABLE 1.1.c CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS TÍPICAS DE RESIDUOS ACUOSOS DE REFINERÍA

CARACTERÍSTICAS	TIPO DE DESECHO						
	Lavado cáustico	Lavado cáustico Lavado de Naftas	"Carbolát" Lavado de Naftas	Alcalino Purgas	Químico Drenaje de vacío	Químico Secado de detergente	Separador
Etapa de proceso							
Tipo de unidad	Polymerización catalítica	Tratamiento	Fluido de cracking catalítico	Endulsamiento cáustico de metanol	Sulfonación alquilación		
Cantidad de residuo	0.8 lb NaOH por lb de producto						8.6 mgd
Acidez					18 - 245		0 - 188
Alcalinidad (ppm)	209,330	80,020	247,900	1,105 - 12,325	1.8	150	0 - 92
Amoniaco (ppm)	8,440	51,154	363,600	1.2	28 - 151	0.2 - 12.6	
DBO (ppm)	50,350	144,120	901,200	371 - 299,000	259 - 5382	8 - 1,180	96 - 501
DQO (ppm)					1.2	2,585 - 51,350	
Clor	12						3.25 - 5.32
Grasas y aceites (ppm)	12.9	13.4	13+	8.0 - 58	13 - 1310	40 - 7,750	3900 - 6500
pH	22.2	23.312	309,300	9.5 - 12.5	4.6	7.37 - 9.31	2.4 - 6.2
Fenol (ppm)	3,060		0 - 3,380		0 - 7.4		0.5 - 7.9
Sulfatos (ppm)	54 - 279		678				
Sólidos susp. totales (ppm)							131 - 678

Aguas Residuales Industriales, Nemerow W, Blume Ediciones, Madrid 1982, P. p. 511-513.

## **CAPITULO 2:**

### **Alternativas de minimización de desechos aceitosos en proceso.**

---

En muchas refinerías, históricamente se ha practicado el reciclaje y el reuso. El petróleo crudo es una materia prima que tiene un gran valor y es el motor de la economía a nivel mundial; de aquí, que por iniciativa económica se da la recuperación y reuso del hidrocarburo. Sin embargo, en los últimos años y por iniciativa de los gobiernos se le ha añadido un segundo factor para la recuperación del petróleo y no es más que el ambiental, el cual implica el cumplimiento de estándares que impiden a las refinerías eliminar al medio cierta cantidad del hidrocarburo a los cuerpos receptores de efluentes, a la atmósfera y al suelo. En consecuencia de lo anterior, es necesario realizar inversiones elevadas en investigación y desarrollo de tecnología o adquisición de ésta para lograr el objetivo, recuperar y reciclar los hidrocarburos de los desechos acuosos y sólidos.

Hasta hace algunos años, siempre se ha tenido como política incrementar la capacidad o adquisición de nuevas tecnologías para el tratamiento de residuos y recuperación de subproductos. Pero es necesario alcanzar la raíz del problema, lo cual significa regresar a las entrañas del proceso y determinar que mejoras o ajustes son posibles para la reducción de desechos generados.

Los cambios en el proceso pueden ser muy complicados o tan simples como la segregación de desechos, buenas prácticas de operación y mantenimiento, que en ocasiones tienen como resultado un ahorro en los costos de tratamiento de desechos.

Adicionalmente al aspecto económico, la práctica de minimización de desechos tiende al tratamiento "in-situ". Mientras que en el pasado se trataban desechos peligrosos al final del proceso, ahora se maneja la generación de subproductos provenientes de fases y etapas del proceso productivo como parte del complejo de refinación de petróleo.

A continuación se presentan algunas de las alternativas que pueden implementarse en una refinería para la minimización de desechos aceitosos.

Los desechos aceitosos captados por el sistema de alcantarillado de la refinería, normalmente proviene de cientos de pequeñas fuentes, tales como fugas en sellos de bombas, empaques gastados de válvulas y líneas de muestreo. Como

fuentes individuales no cuentan demasiado, pero cuando se toman como una totalidad resulta que las pérdidas de hidrocarburos son considerables. Como ejemplo pondremos el caso de la refinería "Ashland Oil, Inc", en Texas, EUA. con capacidad de 200,000 barriles/día tenía tasas de recuperación y reciclaje de hidrocarburos del orden de 200 barriles/día (84,000 gal/día). En una iniciativa por reducir esta tasa se asignó a un empleado de mantenimiento tiempo completo para inspeccionar y dar solución a las pequeñas fugas lo más rápido posible. Los resultados al cabo de un año fueron muy significativos. La tasa de recuperación y reciclaje de desechos aceitosos fueron del orden de 200 barriles /día (8400 gal/día). Se puede ver de este ejemplo que la dedicación y atención sobre las aparentemente pequeñas fugas tuvieron un gran impacto en el programa de minimización de desechos aceitosos.

Como conclusión, en el caso anterior se puede decir que no es necesario invertir grandes cantidades de dinero y esfuerzo para dar solución a un problema de minimización de desechos.

Entre los desechos aceitosos que requieren de una especial atención son los lodos que como se ha mencionado tienen diversas fuentes de generación:

- a. Lodos provenientes de separadores API o placas corrugadas
- b. Sistemas de filtración por aire disuelto (DAF).
- c. Vertido de emulsiones
- d. Lodos producto de la limpieza de intercambiadores de calor.
- e. Lodos de torres de enfriamiento.
- f. Sedimentos de tanques de almacenamiento.

A continuación se listan algunas técnicas de reducción de lodos aceitosos en la fuente de generación.

Tabla 1.2. Técnicas de reducción de fuentes de lodos aceitosos.	
Fuente generadora	Técnica de prevención de contaminación
Ingreso de partículas al sistema de drenajes	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Disminuir la turbulencia en el interior del desalador empleando platos de lodos en lugar de eyectores para eliminar los sedimentos del fondo.</li> <li>• Reducir la gravedad específica del crudo adicionando nafta al desalador seguido de la desemulsificación empleando un polímero, un separador de placas corrugadas equipado con un sistema de cargas electrostáticas.</li> <li>• Emplear queroseno para extraer compuestos orgánicos del agua de lavado del desalador.</li> <li>• permitir que los sólidos en el crudo sedimenten antes de ser introducidos al desalador y posteriormente al sistema de drenajes.</li> <li>• Drenar hidrocarburos al sistema de drenaje aceitoso y no al sistema de purgas y condensados.</li> </ul>

Tabla 1.2. Técnicas de reducción de fuentes de lodos aceitosos.	
Fuente generadora	Técnica de prevención de contaminación
Ingreso de partículas al sistema de drenajes	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pavimentación y control de polvos en áreas secas expuestas.</li> <li>• Colocación de cubiertas vegetales.</li> <li>• Recolección de polvos y catalizadores.</li> <li>• Instalar cribas en los colectores de los drenajes.</li> <li>• Colocar barreras de vientos (árboles y/o muros).</li> <li>• Limpieza periódica de conductos abiertos en áreas de proceso.</li> <li>• Rediseñar las cajas colectoras del drenaje para prevenir la entrada de sólidos.</li> <li>• Desviar o separar las corrientes de agua de lluvia sobre áreas no contaminadas, conduciendolas hacia un confinamiento especial para este tipo de agua.</li> <li>• Evitar que los sedimentos de recipientes lleguen al sistema de drenajes.</li> <li>• Evitar la pérdida de auxiliares de filtración ( tales como tierras Diatomáceas) durante su cambio.</li> <li>• Reemplazar las tierras diatomáceas por cartuchos filtrantes donde sea posible.</li> <li>• Instalar diques o pantallas al rededor del los drenajes en el área de intercambiadores de calor para retener los sólidos durante las tareas de limpieza.</li> <li>• Recuperar las partículas de coque para un reuso posterior y prevenir que lleguen al sistema de drenajes.</li> <li>• Recuperar las partículas de coque a través de la instalación de filtros en el ciclón de coque antes de ser descargado al drenaje.</li> <li>• Instalar placas de separación de sólidos en el sistema de drenajes y/o modificar las cajas colectoras.</li> <li>• Instalar separadores de placas para la recuperación de aceites provenientes de las desaladoras antes de ser descargados al sistema de drenajes.</li> <li>• Reutilizar el vapor condensado de la torre de vacío como agua de lavado en las desaladoras.</li> <li>• Reemplazar eyectores de vapor por bombas de vacío.</li> <li>• Reemplazar condensadores barométricos con condensadores de superficie.</li> <li>• dar mantenimiento a los sellos de las bombas.</li> <li>• Asignar tiempo completo a una persona de mantenimiento para arreglar pequeñas fugas de sellos de bombas, válvulas y líneas de muestreo.</li> <li>• Instalar in-situ separadores de aceite y agua para reducir el tiempo de contacto en el sistema de drenajes.</li> <li>• Convertir las torres de destilación en torres con recalentadores.</li> <li>• Instalar mezcladores estáticos en la línea de llegada del crudo en lugar de mezcladores convencionales para el contacto del crudo y el agua de lavado del desalador y así eliminar la turbulencia y evitar la formación de emulsiones.</li> </ul>

Tabla 1.2. Técnicas de reducción de fuentes de lodos aceitosos.	
Fuente generadora	Técnica de prevención de contaminación
Ingreso de detergentes al sistema de drenajes.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mantener los detergentes fuera del sistema de drenajes.</li> <li>• Minimizar el uso de detergentes para el lavado de pipas, laboratorios y talleres de mantenimiento.</li> <li>• Minimizar el uso de polímeros en el desalador, separadores API y el tratamiento de hidrocarburo derramado.</li> <li>• No descargar soluciones cáusticas o fenólicas al drenaje. Se deben recolectar para su reuso y reciclaje.</li> <li>• Emplear el efluente proveniente de la torre de destilación y efluentes fenólicos como agua de lavado de crudo en el desalador.</li> </ul>
Limpieza de intercambiadores de calor.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reducir el sobrediseño de los intercambiadores de calor en el caso de nuevas instalaciones.</li> <li>• Reducir la temperatura de película en los calentadores durante el purgado, incrementando la velocidad del fluido en los tubos.</li> </ul>
Sedimentos de tanques.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El ingreso de material a tanque de almacenamiento puede realizarse de manera lateral o bien implementar mezcladores para mantener los sólidos en suspensión.</li> <li>• Minimizar los tanques de almacenamiento innecesarios.</li> <li>• Minimizar el contacto entre el crudo y el aire para prevenir la formación de sólidos sedimentables por medio de la introducción de un gas inerte o con techos flotantes.</li> <li>• Separar el hidrocarburo del agua que se encuentra en el fondo del tanque empleando filtros o centrifugas.</li> </ul>

## CAPITULO 3:

### Características de los Desechos aceitosos

---

Dentro de las operaciones de refinación del petróleo siempre está presente la generación de desechos aceitosos. Estos subproductos normalmente tienen relación con el agua y con sólidos forman parte de los desechos de la refinación (desechos industriales) y son el medio por el cual el hidrocarburo abandona al sistema, convirtiéndose en pérdidas del proceso, independientemente que a partir de ese momento sean considerados como desechos peligrosos.

Afortunadamente, con la tecnología actual es posible recuperar y reciclar este producto. Sin embargo, es necesario conocer las características físicas y químicas del hidrocarburo mismas que están relacionadas con la fuente que los ha generado y de su manejo después de haber abandonado el sistema. Con lo anterior se puede dar una clasificación de los desechos aceitosos la cual consiste de tres distintas formas:

- a. *Aceite libre*, el cual alcanza rápidamente la superficie del agua que lo transporta y puede ser separado fácilmente a través de mecanismos físicos.
- b. *Aceite disuelto*, el cual puede ser removido biológicamente o por adsorción con carbón activado.
- c. *Aceite emulsificado*, el cual es similar al anterior, sólo que presenta mayor dificultad para ser recuperado, ya que primero debe romperse la emulsión por medio de ciertos mecanismos como el químico, térmico, físico y electrostático que por consecuencia requieren de mayor atención para su recuperación.

Con base en lo anterior, este capítulo se centrará básicamente en describir los mecanismos de formación de emulsiones, sus características fisicoquímicas y los mecanismos de desemulsificación aplicables en la industria del petróleo, entendiéndose por esto a la refinación, la explotación y la petroquímica, donde los problemas con este tipo de residuos son semejantes.

### 3.1. Emulsiones

En el procesamiento del petróleo como se ha mencionado, la desalazón es el paso inicial para eliminar las sales corrosivas llevadas por el aceite. En la desalazón, se mezcla agua con petróleo para quitarle dichas sales. Esto forma una emulsión agua en aceite que se resuelve en un dispositivo electrostático, asistido por un producto químico desémulsificante. Sin embargo, con frecuencia no se resuelve toda la emulsión, y debe separarse el residuo para tratarlo posteriormente. A menudo, esta emulsión es descargada a la alcantarilla aceitosa (junto con emulsiones AC/AG y AG/AC formadas en los procesos de fraccionación del crudo, desintegración térmica, desintegración catalítica, hidrogenación y en otros procesos). Todas estas emulsiones contienen agua en demasía como para justificar su procesamiento, por lo que es usual descargarlas en un sistema de alcantarillado aceitoso.

Estas emulsiones se estabilizan en el alcantarillado aceitoso. Los derrames de los procesos y de los escurrimientos generales de aceite se envían a este drenaje junto con las aguas aceitosas de desecho, la de lluvia, tierra y otros desperdicios. Estos componentes son mezclados por las bombas y por la turbulencia del flujo en el alcantarillado, para formar emulsiones adicionales, o para estabilizar más a las ya formadas. Los aceites que componen estas emulsiones son mezclas típicas de hidrocarburos ligeros y pesados.

Las aguas aceitosas de desecho colectadas en diferentes puntos a través de la planta son llevadas por un alcantarillado a un separador API. El aceite recuperado de un separador API es de buena calidad con niveles bajos de sólidos y de agua, puede recircularse al desalador o al coquizador. El flujo inferior del separador es conducido a una unidad de flotación por aire disuelto (FAD). El flujo inferior (agua) de la unidad FAD puede fluir a un estanque de bio-oxidación y después a un clarificador antes de ser enviada a un cuerpo receptor.

El tratamiento del aceite de desecho en refinerías puede estar relacionado con dos tipos de lodos o emulsiones: los espumados de las unidades del separador API y del FAD por lo común se envían a un depósito de lodo aceitoso; el segundo tipo de emulsión de aceite de desecho en una refinería, es el de fugas de los procesos, que se recolectan a menudo en trampas y drenajes a lo largo de la planta. La calidad de este aceite puede ser lo suficientemente buena para ser combinado con la rama de alimentación del crudo y enviado de nuevo al proceso de desalazón o a la unidad coquizadora.

Una medida común de la calidad del aceite es el porcentaje de sedimentos del fondo y agua (SF & A). (El crudo alimentado al desalador no suele contener más del 5% SF&A). Si la calidad del aceite recuperado es muy pobre para ser usada en una mezcla que alimenta al desalador, puede almacenarse la emulsión en un depósito especial o puede mezclarse con los espumados provenientes de las unidades API y FAD. Estos tanques tienen por lo común calentamiento y recirculación u otro tipo de posibilidades de mezclado. A menudo, las emulsiones



de aceite de desecho eventual sólo pueden separarse mediante calentamiento y un período de asentamiento en reposo. Los espumados de las unidades API y FAD no responden por lo común a este tratamiento, por lo que requieren la adición de un rompedor de emulsión AG/AC químico. En cualquier caso, pueden emplearse los rompedores de emulsión para lograr una separación más rápida y completa de las fases de aceite, agua y sólida. El tratamiento con un rompedor orgánico de emulsiones incluye la alimentación del producto en la línea, mientras que se llena el tanque de tratamiento. A éstos sigue un período de reposo de uno o varios días. Las capas separadas pueden entonces drenarse. Los sólidos que no están humedecidos con aceite pueden transportarse a un relleno. El agua, que puede contener aceite residual emulsificado, es reciclada a la cabeza del sistema de tratamiento del agua aceitosa de desecho y el aceite recuperado puede usarse para satisfacer las necesidades individuales de la planta.

### 3.1.1 Definición y clasificación

Una emulsión es una mezcla íntima de dos fases líquidas, tales como aceite y agua, en la cual una de ellas está dispersa en la otra. Las emulsiones están definidas como partículas coloidales con dimensiones de 1 a 1000 nm. Las emulsiones también forman un tipo especial de sistema coloidal en el que a menudo las partículas exceden la dimensión límite de los 1000 nm. En las emulsiones formadas en las refinerías, una de las fases es el agua y la otra el hidrocarburo o aceite. En principio, dos tipos de emulsiones principales pueden definirse:

1. Aceite en agua (AC/AG) donde las partículas de aceite están dispersas en el agua.
2. Agua en aceite (AG/AC) donde el agua está dispersa en el aceite.

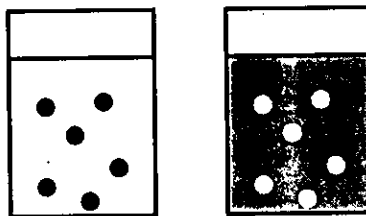


Figura 3.1. Emulsiones aceite/agua y agua/aceite.

Este tipo de clasificación no es del todo apropiada. Por ejemplo una emulsión AC/AG/AC denota una emulsión múltiple conteniendo gotas de aceite dispersas en gotas acuosas que están a su vez dispersas en una fase aceitosa continua. Si la relación de volúmenes de fases es muy grande o muy pequeña, entonces la fase que contiene a la más pequeña se denomina como la fase dispersa. Si la

relación es cercana a 1, entonces otros factores determinan el resultado. La Tabla 3.1 muestra algunos tipos sencillos de emulsiones del petróleo.

Tabla 3.1. Ejemplos de emulsiones de la industria de la refinación.

OCURRENCIA	TIPO
<b>Emulsiones indeseables</b>	
Emulsiones de aceite combustible	AG/AC
Espumas aceite/arena de procesos de flotación	AG/AC o AC/AG
Espumas diluidas aceite/arena de procesos de flotación	AC/AG/AC
Espumas emulsificadas	AG/AC
Emulsiones de aguas residuales (tanques)	AC/AG
<b>Emulsiones deseables</b>	
De aceite pesado en tuberías	AC/AG
De lodos en procesos DAF	AC/AG
Por goteo de fluidos emulsificado (lodo base agua)	AC/AG
Por goteo de fluidos emulsificado (lodo base aceite)	AG/AC
Emulsiones de asfaltos	AC/AG
Emulsiones en sitio de generación	AC/AG

Dos tipos de dispersiones coloidales han sido establecidas: las liofóbicas y las liofilicas ( si la dispersión es en medio acuoso, entonces los términos serían hidrofóbicas e hidrofílicas). Los coloides liofílicos se forman espontáneamente cuando dos fases están en contacto, ya que la dispersión es termodinámicamente más estable que los dos estados o fases separadas.

El término liofílico es empleado con menos frecuencia, ya que muchas veces las dispersiones que alguna vez se consideraron como liofílicas son ahora reconocidas como sistemas de una sola fase, en las cuales las moléculas mayores están disueltas. Los coloides liofóbicos, en los cuales se incluyen las emulsiones del petróleo a diferencia de las microemulsiones, no se forman espontáneamente por contacto de las fases ya que estas son termodinámicamente inestables comparadas con los estados separados. Esas dispersiones pueden formarse por otras vías, sin embargo, la mayoría de las emulsiones del petróleo que se presentan en la práctica contienen aceite, agua y un agente emulsificante. Los emulsificantes pueden ser electrolitos inorgánicos, detergentes, macromoléculas o sólidos finamente divididos. Los agentes emulsificantes pueden reducir la tensión interfacial y ayudar a la formación de una mayor área interfacial con un mínimo de energía mecánica, o puede requerirse de

una capa protectora en la superficie de la partícula dispersa que actúa para prevenir la coalescencia con otras gotas o partículas. el resultado, es una emulsión con una estabilidad considerable (dispersión metaestable).

Muchas emulsiones del petróleo serán del tipo liofóbicas o metaestables. Sin embargo, hay aún áreas poco claras en las cuales las distinciones entre dispersiones liofílicas o liofóbicas no están bien definidas.

Una clase especial de moléculas tensoactivas denominadas "micelos" y las microemulsiones constituidas por partículas extremadamente pequeñas son muy comunes pero no siempre consideradas como dispersiones liofílicas estables o coloidales.

### **3.1.2 Estabilidad.**

A consecuencia de las partículas de menor tamaño y a la presencia de una película interfacial, la emulsión alcanza una estabilidad considerable. Es decir, las partículas suspendidas no sedimentan o flotan rápidamente, tampoco coalescen.

Las especies coloidales pueden presentarse de diferentes maneras. La definición de estabilidad de emulsiones, se considera opuesta a tres diferentes procesos: espumamiento (sedimentación), agregación y coalescencia. El espumamiento es el opuesto a la sedimentación y resulta de la diferencia de densidades entre dos fases líquidas. En la agregación dos o más fases de la misma especie se unen sin un cambio virtual del área superficial. la agregación es una floculación y coagulación simultánea. En la coalescencia dos o más partículas se fusionan para formar una unidad de mayor tamaño con una reducción del área superficial total.

En la agregación las especies retienen su identidad pero pierden su independencia cinética ya que el agregado se mueve como una sola unidad. La agregación de las partículas puede dar lugar a la coalescencia y a la formación de partículas mayores hasta que las fases se separan. En la coalescencia, por el contrario las especies originales pierden su identidad y forman nuevas especies. La cinética de la estabilidad puede tener diferentes significados. Una emulsión puede ser cinéticamente estable con respecto a la coalescencia, pero inestable con respecto a la agregación y a su vez la cinética es estable ante la agregación pero inestable ante la sedimentación o floculación.

En resumen, las emulsiones son termodinámicamente inestables pero relativamente estable en cuanto a su cinética.

### 3.1.3 Microemulsiones.

En algunos sistemas, la adición de un cuarto componente, como un agente tensoactivo (aceite-agua-detergente) puede causar una caída de la tensión interfacial casi cercano al cero, del orden de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  mN/m; la baja tensión superficial permite la emulsificación casi espontánea sobre partículas pequeñas con diámetros de 10 nm o menores. Las gotas pueden ser tan pequeñas que se dispersan muy ligeramente, las emulsiones pueden transponerse y no se rompen ya sea en reposo o centrifugado. Las microemulsiones son termodinámicamente estables. La estabilidad se atribuye tensiones interfaciales negativas, pero esta hipótesis no aclara si son dispersiones liofílicas o liofóbicas.

### 3.1.4 Características físicas de las emulsiones.

*Apariencia:* No todas las emulsiones presentan un aspecto lechoso y opaco. Existe un amplio rango de apariencias posibles, depende del diámetro de la partícula y la diferencia en los índices de refracción entre las fases. Una emulsión puede ser transparente si el índice de refracción es el mismo en ambas fases, o alternadas si la fase dispersa esta formada por partículas lo suficientemente pequeñas comparadas con la longitud de onda de luz que la ilumina, así una microemulsión AC/AG de hidrocarburo natural puede ser transparente. Si las partículas son de un orden de 1  $\mu$ m de diámetro, una emulsión diluida AC/AG tomará una tonalidad azul-lechosa. Si las partículas son muy grandes, la fase aceitosa se tornará fácilmente identificable.

Fisicamente, la naturaleza de una emulsión simple puede ser determinada por métodos tales como:

- *Textura.* La textura de una emulsión frecuentemente refleja la fase externa. Así una emulsión AC/AG parece cremosa, y una emulsión AG/AC parece aceitosa. Esta diferencia se va reduciendo cuando la viscosidad de la emulsión se incrementa, tanto que una emulsión AC/AG llega a ser más viscosa que el aceite libre.
- *Mezclado:* Una emulsión totalmente mezclada con un líquido se hace miscible con la fase continua. Así que la emulsión (AC/AG) puede diluirse con el agua, una mayonesa puede diluirse con el aceite.
- *Teñido:* Las emulsiones son rara vez consideradas como coloreadas por tintas solubles en la fase continua.
- *Conductancia:* Las emulsiones AC/AG usualmente tienen una conductancia específica, como la de fase acuosa, pero las emulsiones AG/AC tienen una conductancia específica baja.

- **Inversión:** Si una emulsión está muy concentrada probablemente se invertirá cuando se diluya con una fase interna adicional.
- **Fluorescencia:** Si la fase aceitosa fluoresce, por microscopio se puede determinar el tipo de la emulsión y el diámetro de la partícula.

### 3.1.5 Diámetro de la partícula

Como se mencionó anteriormente, las partículas coloidales tienen un diámetro entre  $10^{-3}$  y  $1 \mu\text{m}$ , y en la práctica, las partículas emulsificadas son a menudo mayores. Las partículas usualmente tienen diámetros mayores que  $0.2 \mu\text{m}$  y pueden ser mayores que  $50 \mu\text{m}$ .

La estabilidad de una emulsión no necesariamente es función del diámetro de la partícula, aunque puede existir un diámetro óptimo para un tipo de emulsión individual. La caracterización de una emulsión en términos de un diámetro de partícula es una manera común, pero inapropiada, ya que hay una distribución inevitable de diámetros.

### 3.1.6 Conductividad

La conductividad puede emplearse para distinguir emulsiones aceite-agua de agua-aceite. La conductividad es muy alta cuando la fase acuosa es la continua y es baja cuando el aceite es la fase continua. De numerosas ecuaciones propuestas para describir la conductividad de emulsiones se tiene  $K_E$ . Si la conductividad de la fase dispersa ( $K_D$ ) es mucho menor tanto que la fase continua ( $K_C$ ),  $K_C \gg K_D$ .

$$K_E = \frac{8K_C(Z - \phi)(1 - \phi)}{(4 + \phi)(4 - \phi)}$$

Donde  $\phi$  es el volumen de la fase dispersa. Si, por otro lado, la conductividad de la fase dispersa ( $K_D$ ) es mucho mayor que la fase continua ( $K_C$ ),  $K_C \ll K_D$ .

$$K_E = \frac{K_C(1 + \phi)(z - \phi)}{(1 - \phi)(z - \phi)}$$

Propiedades viscosas de la emulsión.

La viscosidad alta puede ser la razón de que una emulsión presente complicaciones en su manejo, ya que presenta resistencia al flujo. La descripción más simple aplica a un comportamiento newtoniano en flujo laminar. La

viscosidad,  $\eta$ , esta dada en términos de esfuerzo de corte  $\tau$  y la tasa de corte,  $\gamma$ , por:

$$\tau = \eta \gamma$$

Donde  $\eta$  tiene unidades de milipascales segundo. Muchas dispersiones coloidales, incluyendo las emulsiones más concentradas, no obedecen a la ecuación newtoniana. Para fluidos no newtonianos, el coeficiente de viscosidad no es constante, pero es por si misma una función de tasa de corte, así que

$$\tau = \eta(\gamma) \gamma$$

### 3.1.7 Viscosidad interfacial

Una relación muy importante es la viscosidad interfacial (AC/AG) la cual puede pensarse como la equivalente en dos dimensiones de la viscosidad de la emulsión. Como las partículas de una emulsión están muy cercanas una de otra, la película entre éstas es muy delgada, y presentan su resistencia a la ruptura aue son dos factores importantes en la estabilidad de una emulsión. Así, una viscosidad interfacial alta puede promover la estabilidad de una emulsión retardando la tasa de coalescencia de las partículas.

### 3.1.8 Propiedades de la interface

- Tensión superficial e interfacial. En las moléculas contenidas en un líquido, las fuerzas intermoleculares de Van Der Waals tienden a equilibrarse, ésto se aplica a todas las moléculas excepto en su región interfacial.

La inequidad en las fuerzas de Van Der Waals empuja a la interface de la molécula hacia el interior, por tanto, la interface tiene una tendencia a contraerse espontáneamente, por esta razón las gotas del líquido y burbujas de gas tienden a adoptar una forma esférica reduciéndose la energía libre superficial. Para dos líquidos inmiscibles se aplica una situación similar, excepto que ésto no parece ser tan claro, es decir, por medio de cuál mecanismo la interfase tiende a adoptar una forma esférica. Aún así, habrá un desbalance de fuerzas intermoleculares que den lugar a configuraciones de gotas que minimicen la energía libre interfacial.

La energía libre tiene unidades de milijoules por metro cuadrado ( $1 \text{ mJ}/\text{m}^2 = 1 \text{ erg}/\text{cm}^2$ ), mostrando que la expansión del área requiere de energía. Esta energía libre de superficie esta descrita como fuerzas tensionantes que actúan en paralelo sobre la superficie o interfase. La tensión superficial ( $\Upsilon$ ) o tensión interfacial ( $\gamma$ ), es la fuerza por unidad de longitud de superficie, o la energía libre requerida para crear una nueva área superficial. Así, las unidades de superficie y tensión interfacial son milinewtons por metro ( $1 \text{ mN}/\text{m} = 1 \text{ dina}/\text{cm}$ ).

Esas unidades de superficie o tensión interfacial son numéricamente iguales a la energía libre en superficie. La tensión interfacial tiene valores intermedios con respecto a la tensión interfacial que representan las fases involucradas y menos significativos cuando los líquidos son químicamente similares (para líquidos puros).

Existen varios métodos<sup>1</sup> para la medición de tensión superficial e interfacial en emulsiones. Entre las cuales destacan el de anillo de Du Noury Ring, peso o volumen de gota, gota colgante y el centrifugado de gota. Esta última técnica es aplicable cuando la tensión interfacial es muy pequeña, especialmente en la recuperación de hidrocarburos emulsificados y microemulsiones.

### 3.1.8.1 ADSORCION EN INTERFACES: Actividad superficial (detergentes).

Algunos compuestos como cadenas cortas de ácidos grasos pueden ser parcialmente solubles tanto en agua como aceite. Esta solubilidad dual es porque tales moléculas son ambifílicas y ambifáticas, ya que ellos tienen una parte afín por el aceite (la cadena no polar del hidrocarburo), y una parte afín al agua (grupo polar). La orientación energéticamente más favorable para esas moléculas es la interfase aceite/agua, de tal forma que cada parte de la molécula puede residir en el solvente por el cual tiene mayor afinidad (ver figura 3.2)

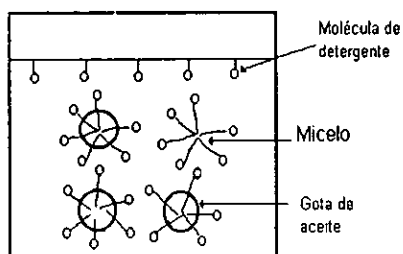


Figura 3.2. Detergente asociado a emulsiones aceite/agua.

Esas moléculas, forman unicapas en las interfaces mostrando actividad superficial y son detergentes muy potentes. Así mismo, se presenta un balance entre adsorción y desorción, esta condición interfacial requerirá algún tiempo para

<sup>1</sup> Miller, C.A.; Neogip. *Interfacial Phenomena Equilibrium and Dynamic Effects*, Dekker, New York, 1985.

establecerse.  $\gamma$  como se requiere de tiempo, la actividad superficial llevada a cabo es considerada como un fenómeno dinámico. Este hecho puede verse midiendo la tensión superficial con respecto al tiempo en la formación de una nueva superficie.

Como resultado de la adsorción de detergente en una interfase se produce una fuerza de expansión en contra de la tensión interfacial normal. Si  $\pi$  fuese la presión de expansión, entonces  $\gamma = \gamma_{\text{inicial}} - \pi$ . Por lo tanto, el detergente tenderá a disminuir la tensión interfacial; si se logra un valor suficientemente bajo de  $\gamma$ , tendrá lugar la formación de una emulsión ya que solo un pequeño incremento en la energía libre de superficie será necesaria, por ejemplo, cuando  $\pi$  es aproximadamente  $\gamma_{\text{inicial}}$ .

Si la fuerza soluto-solvente es mayor que la solvente-solvente se presentará una migración molecular desde la interfase y originar un incremento en la tensión superficial.

Gibbs describió termodinámicamente la caída de la energía libre superficial la cual resulta de la adsorción de detergente. La ecuación general de adsorción de Gibbs para un sistema binario e isotérmico con un escases de electrolito (NaCl) es:

$$\Gamma_s = -(1/RT)(d\gamma/d\ln C_s)$$

Donde  $\Gamma_s$  es el exceso superficial de detergente ( $\text{mol}/\text{cm}^2$ ),  $C_s$  es la concentración del detergente (M) en la solución, y  $\gamma$  puede ser la tensión superficial o la interfacial ( $\text{mN}/\text{m}$ ). Esta ecuación puede aplicarse en soluciones diluidas del detergente en la cual la curvatura de la superficie en la gota no es tan grande y donde la película adsorbida de detergente puede considerarse como una monocapa. La densidad del detergente en la interfase puede determinarse calculando la pendiente de la sección lineal de la gráfica formada por la tensión de superficie contra el logaritmo de base 10 de la concentración de la solución (figura 3.3). De esta pendiente, el área por molécula adsorbida puede calcularse de :

$$a_s = \frac{1}{N_A \Gamma_s}$$

Donde  $N_A$  es el número de avogadro.



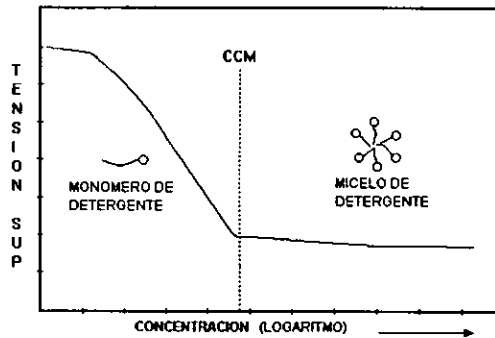


Figura 3.3. Comportamiento asociado de los detergentes en solución, mostrando la concentración crítica de micelos (CCM).

Películas de superficie. Moléculas polares insolubles (por ejemplo, ácidos grasos de cadena larga) muestran un tipo especial de adsorción en la superficie líquida. Esto es, que las moléculas pueden agruparse de manera que den lugar a una capa molecular en la superficie de la gota. Esa película interfacial a menudo produce una influencia estabilizadora en las emulsiones ya que estas pueden tanto disminuir la tensión superficial como incrementar la viscosidad interfacial. Incrementando la viscosidad interfacial se proporciona resistencia mecánica a la coalescencia. En tales sistemas es posible determinar las dimensiones, forma y orientación de las moléculas en la interfase.

Cuando se forma una película de molécula sobre la superficie de la gota, su tensión disminuye ( $\gamma$ ) por efecto de la presión de expansión ( $\pi = \gamma_{inicial} - \gamma$ ) como se vio anteriormente.

Otra manera de calcular  $\pi$  para casos donde la presión de la película es baja, es empleando la analogía de un gas ideal y determinando la tensión superficial (por el método de Wilhelmy):

$$\pi A = nRT = nN_A kT$$

Donde

- A: es el área disponible de la superficie
- n: Número de moles
- R: Constante de los gases ideales
- T: La Temperatura absoluta
- k: La constante de Boltzman
- $A/nN_A$ : área efectiva por molécula en la monocapa.

### 3.1.8.2 Clasificación de detergentes

Los detergentes están clasificados de acuerdo a la naturaleza de la parte polar (hidrofílica) de la molécula, como se muestra en la tabla 3.2

Tabla 3.2 Clasificación de detergentes

CLASIFICACION	EJEMPLO	ESTRUCTURA
Anionicos	Estearato de sodio	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16} \text{COO}^- \text{Na}^+$
	Dodecil sulfato de sodio	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{11} \text{SO}_4^- \text{Na}^+$
	dodecil bencil sulfonato de sodio	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{11} \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
Cationicos	Hidrocarburo de taurilamina	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{11} \text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$
	Acetil trimetil amonio de bromo	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{15} \text{N}^+ (\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$
No ionicos	Alcohol polioxietileno	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1} (\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_m \text{OH}$
	Alquil fenol etoxilato	$\text{C}_9\text{H}_{19} - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_n \text{OH}$
Zwitterionic	Lauramida propyl betaine cocoamina-2-hidroxipropil sulfobetaine	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{N}^+ (\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 \text{CH} (\text{OH}) \text{CH}_2 \text{SO}_3^-$

En solución acuosa y en concentraciones diluidas, los detergentes actúan como electrolitos normales, pero en altas concentraciones el comportamiento es muy diferente. Este comportamiento se ilustra en las figuras 3.2 y 3.3. Este comportamiento se explicó en términos de agregados organizados denominados micelas, en los cuales la parte lipofílica del detergente se asocia en el interior del agregado y la parte hidrofílica yace en el medio acuoso.

La concentración a la cual la formación de micelas se torna significativa es denominado Concentración Crítica de Micelo (CCM). La CCM es como una propiedad de los detergentes y otros factores, ya que la micelización es contrario a las fuerzas térmicas y electrostáticas.

Se logra una baja CCM incrementando la masa de la parte lipofílica de la molécula, disminuyendo la temperatura (usualmente), y adicionando electrolitos. El intervalo de pesos moleculares de los detergentes van desde unas centésimas hasta varias milésimas.

Algunos valores típicos de CCM para electrolitos a baja concentración son:

Tipo de detergente	CCM (M)
Noiónico	$10^{-3} - 10^{-4}$
Aniónico	$10^{-3} - 10^{-2}$
Anfoterico	$10^{-3} - 10^{-1}$

Las solubilidades de los detergentes en forma de micelo muestran un fuerte aumento a ciertas temperatura, a este hecho se le conoce como punto Krafft ( $T_K$ ). Este incremento en la solubilidad es explicado por el hecho de que la molécula simple de detergente tiene una solubilidad limitada, y los micelos son muy solubles.

En la figura 3.4, se muestra que abajo del punto Krafft la solubilidad del detergente es muy baja para la micelización, y la solubilidad determina la concentración del detergente (monomero). Conforme la temperatura se incrementa, la solubilidad también hasta el punto  $T_K$  y la CCM es alcanzada. A esta temperatura una cantidad significativa de detergente puede estar dispersa en micelos y la solubilidad se incrementa de manera importante.

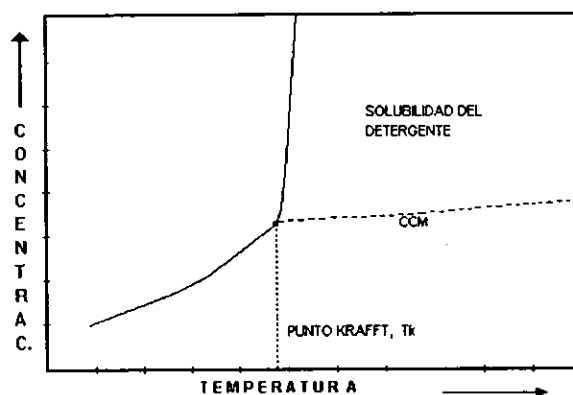


Figura 3.4. Comportamiento de la solubilidad y formación de micelos de detergente en solución, mostrando el punto Krafft.

En el punto Krafft, se alcanza la máxima reducción de la tensión superficial o interfacial ya que la concentración crítica de micelos determina la concentración del monomero del detergente.

### 3.1.9 Cohesión, Adhesión y Difusión

Dos fases A y B pueden tener una interfase entre ellas, AB. La cohesión, adhesión y difusión puede definirse por los cambios mostrados en la figura 3.5 (involucrando una unidad de área superficial). El fenómeno de cohesión representa la energía requerida para incrementar el área interfacial en dos unidades cuadradas. Así que la energía requerida para dispersar al hidrocarburo

en forma de finas gotas formarán una emulsificación e incrementarán la tensión interfacial entre las gotas.

La adhesión es la energía involucrada cuando dos superficies, inicialmente en contacto una con otra son separadas por una tercera fase. El fenómeno de la adhesión se puede explicar con el siguiente ejemplo: supóngase que una gota inicialmente en contacto con una partícula sólida entra en contacto con agua la gota tiende a desplazarse hacia la fase acuosa.

La difusión ocurre cuando, por ejemplo gotas de hidrocarburos emulsificados alcanzan la interface agua-aire dispersándose sobre la superficie. Esta dispersión es un mecanismo de desemulsificación; un coeficiente negativo de difusión podría contribuir a la estabilidad de la emulsión. La difusión también es un mecanismo para eliminar la espuma formada por las emulsiones.

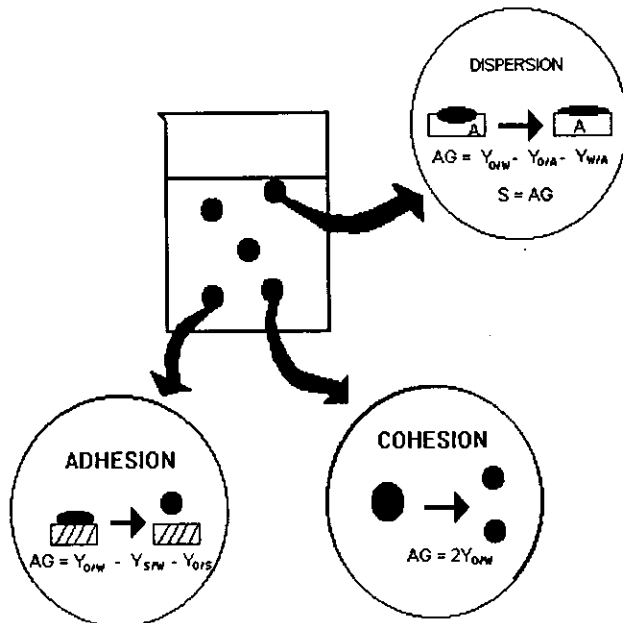


Figura 3.5. Cohesión, adhesión y difusión. Todos los cambios son por unidad de área. AG es la energía libre de Gibbs. (o) hidrocarburo (w) agua y (A) aire.

### 3.1.9.1 Estabilidad de emulsiones

Significado de estabilidad. Muchas emulsiones no son termodinámicamente estables. Por el contrario ellas poseen un grado de estabilidad cinética, y es importante distinguir el grado de cambio y la escala de tiempo. Como se mencionó previamente, la coalescencia y la agregación son procesos por los cuales las partículas, gotas o burbujas son unificadas (coalescencia) con o sin (agregación) grandes cambios en el área superficial. Así que puede haber diferentes tipos de estabilidad cinética.

En una dispersión es frecuente el choque entre partículas por causa de movimientos brownianos, sedimentación o agitación. La estabilidad de la dispersión depende de como las partículas interactúan durante esos choques. La causa principal de las fuerzas repulsivas es el rechazo mutuo entre objetos con la misma carga. La fuerza principal de atracción es la de Van Der Waals.

Fuerzas electrostáticas. Interfaces cargadas. Muchas sustancias adquieren una carga eléctrica superficial cuando entran en contacto con un medio polar como el agua. Para emulsiones, el origen de dicha carga puede ser la ionización, como cuando una superficie ácida ioniza las gotas de aceite dispersas en una solución acuosa o el origen puede ser la adsorción, por ejemplo cuando iones de un detergente o partículas cargadas son absorbidas en la superficie de una gota de aceite. Las partículas sólidas tienen mecanismos adicionales de carga. Una es la disolución desigual de cationes y aniones que conforman a la estructura cristalina (sales minerales por ejemplo).

Otro es la difusión de iones desde la superficie de un sólido de cuya estructura cristalina contiene una carga opuesta por sustitución isomórfica.

La superficie cargada afecta la distribución de los iones cercanos en el medio polar. Los iones de carga opuesta son atraídos a la superficie, pero aquellos de carga semejante son repelidos. Una capa eléctrica doble la cual es difusa por el mezclado térmico presente.

En emulsiones del petróleo, el grado de carga superior es más complicado. Un ejemplo es la interfase entre agua y producto bituminoso, el cual está cargado negativamente en una solución acuosa alcalina, como un resultado de la ionización de la superficie de grupos carboxílicos ácidos pertenecientes a detergentes naturales del producto bituminoso. El grado de carga negativa es muy importante para el éxito en la recuperación de producto bituminoso. Por ejemplo en la separación de lodos aceitosos con flotación en agua caliente. El grado de carga negativa en la interfase depende del pH, del poder iónico de la solución y también de la concentración del detergente natural presente en la fase acuosa.

Así como en el producto bituminoso, en otros productos aceitosos pesados se pueden encontrar más de un tipo de detergentes y de la concentración de la

solución del detergente dependerá también de las condiciones de la reacción (temperatura, etc.).

Capa doblemente eléctrica. La capa doblemente eléctrica (CDE) consiste de una superficie cargada y una neutra donde los iones<sup>+</sup> son iguales a los negativos cercanos a la superficie (Figura 3.6). La CDE puede verse como sigue:

- Una capa interior que incluye los iones absorbidos (capa sólida).
- Una capa difusa en la cual los iones están distribuidos de acuerdo a la influencia de fuerzas eléctricas y movimientos térmicos.

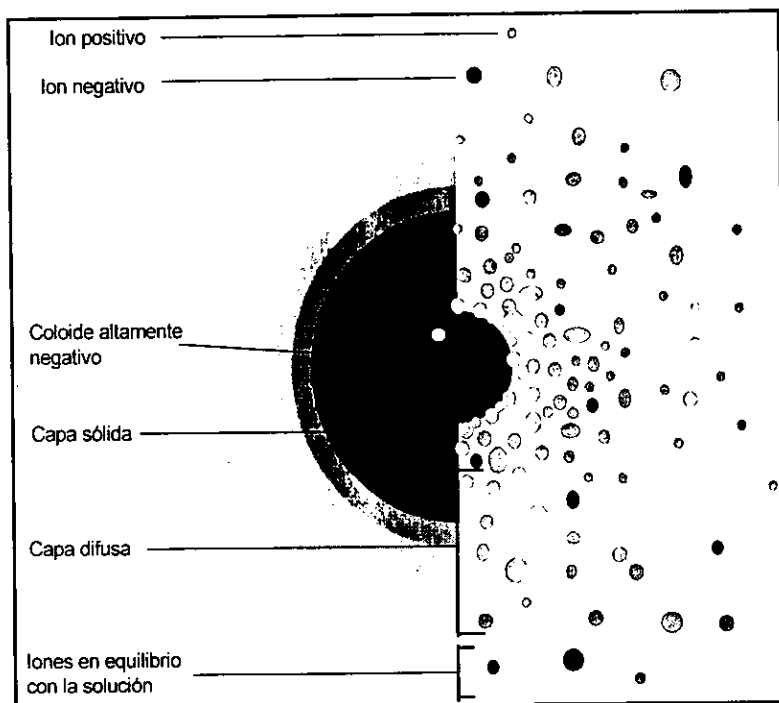


Figura 3.6. Ilustración simplificada de capa doble alrededor de una gota de emulsión cargada negativamente. El lado izquierdo muestra la carga en densidad alrededor de la gota, y del lado derecho se muestra la distribución de los iones alrededor de la gota cargada.

Fenómeno electrocinético. El movimiento electrocinético ocurre cuando la parte móvil de la capa doble es eliminada de la capa interna (capa sólida con superficie cargada). Los cuatro tipos de mediciones electrocinéticas son la electrofóresis, electro-ósmosis, potencial de vaporización y potencial de sedimentación, de las cuales el fenómeno de la electrofóresis tiene mayores aplicaciones en la industria.

En la electrofóresis un campo eléctrico es aplicado a una muestra y origina que las gotas cargadas, partículas, material o líquido se desplace hacia el electrodo con carga opuesta. Así el resultado puede interpretarse solo en términos de la densidad de carga ( $\sigma$ ) o potencial ( $\Psi$ ) en el plano de corte. La letra  $\Psi$  es conocida como potencial zeta. Ya que la localización exacta del plano de corte es generalmente desconocida, el potencial zeta es aproximadamente igual al potencial mostrado por la capa sólida o interior (ver figura 3.7).

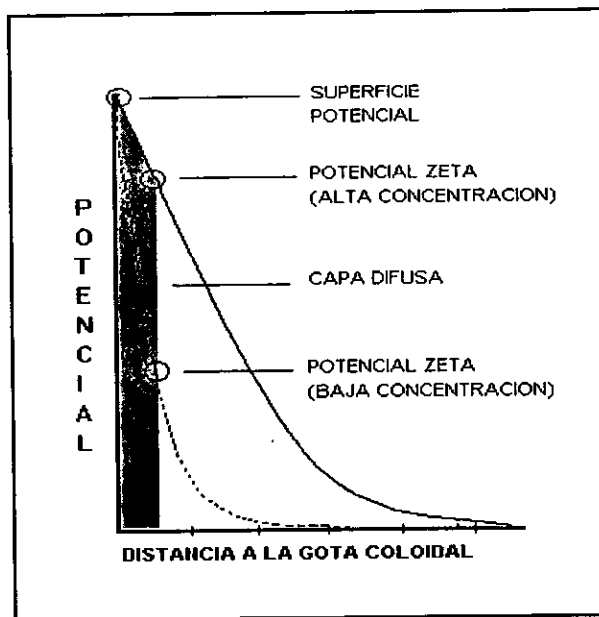


Figura 3.7. La ilustración simplificada de la superficie y potencial zeta para una gota de emulsión cargada dispersa en una solución acuosa.

$$\zeta = \Psi(\delta)$$

donde  $\delta$  es la distancia desde la superficie de la gota hasta la superficie del plano sólido (capa sólida). En la microelectrofóresis las gotas dispersas son vistas bajo un microscopio, y la velocidad electrofóresis es medida con una celda de muestra donde el gradiente se conoce. Esta medición se debe hacer cuidadosamente con

la celda ya que las paredes de dicha celda se pueden cargar eléctricamente y originar un flujo electrosmótico del líquido interior.

La movilidad electroforética,  $\mu_E$  esta definida como la velocidad electroforética dividida por el gradiente del campo eléctrico en el punto donde se midió. Esta movilidad esta estrechamente relacionada en el potencial zeta ( $\zeta$ ). Para calcular este potencial zeta se pueden emplear las siguientes relaciones.

- La Teoría de Hückel. para gotas de radio pequeño  $r_0$  con la capa eléctrica doble 'delgada', esto significa que  $kr < 1$ , considerando que la Ley de Stokes aplica y las fuerzas eléctricas son iguales a la fracción de distancia de la gota,  $\mu_E = \zeta \epsilon / (1.5 \eta)$ .
- La teoría Smoluchowski. Para gotas de gran diámetro y capa eléctrica delgada, significa que  $kr > 100$ ,  $\mu_E = \zeta \epsilon / \eta$

La movilidad eléctrica de la gota es independiente del diámetro y forma de la gota.

### Fuerzas repulsivas

En el ejemplo más simple sobre estabilidad coloidal, las gotas de emulsión se estabilizarían completamente por efecto de las fuerzas repulsivas creadas cuando dos superficies cargadas con la misma carga se aproximan una a la otra y sus capas eléctricas coinciden. La energía de repulsión  $V_R$  para gotas esféricas esta dado por:

$$V_R = \frac{B \hat{k}^2 T_r^2 r^2}{z^2} \exp(-kH)$$

Donde las gotas tienen un radio  $r$  y están separadas por una distancia  $H$ ,  $B$  es una constante ( $3.93 \times 10^{39} \text{ A}^{-2} \text{ s}^{-2}$ ),  $z$  es el número de carga ionica y

$$r = \frac{\exp[ze\Psi(\delta) / zkT] - 1}{\exp[ze\Psi(\delta) / zkT] + 1}$$

### Fuerzas de dispersión.

Van der Waals propuso que moléculas neutras ejercen fuerzas de atracción unas a otras causadas por interacciones eléctricas de tres tipos de configuraciones dipolares. La atracción resulta a partir de la orientación de los dipolos que pueden ser:



1. Dos dipolos permanentes
2. Un dipolo inducido y otro permanente
3. Dos dipolos inducidos

Las fuerzas entre dos dipolos inducidos de moléculas no polares se conocen como fuerzas de dispersión "Condón". Excepto para materiales poco polares las fuerzas de dispersión son las más significativas de las tres.

### **Cinética**

Hasta ahora se ha hablado sobre la forma en que las reacciones de emulsificación se llevan a cabo. Sin embargo, desde el punto de vista de la ingeniería, es muy importante conocer las tasas a las cuales ocurren estas reacciones. Los factores más importantes para conocer las tasas de agregación de las gotas de una emulsión son: la frecuencia de choque y la probabilidad que la energía térmica interna de las gotas sea suficiente para superar la barrera energética y lograr la agregación (coagulación y floculación), La tasa de agregación esta dada por:

$$-(dn/dt) = K_2 n^2$$

Donde  $K_2$  es la tasa y  $n$  es número de gotas por unidad de volumen al tiempo  $t$ . Para  $n=n_0$  a  $t=0$

$$1/n = K_2 t + 1/n_0$$

Durante el proceso de agregación,  $K_2$  puede no permanecer constante. Si la energía que impide la agregación es removido (por ejemplo: agregando electrolito en exceso), entonces se puede alcanzar una difusión controlada; donde solamente movimientos brownianos se presentan sobre las gotas emulsificadas. En una suspensión monodispersa de gotas, Smoluchowski desarrollo una ecuación de "rápida coagulación".

$$n = \frac{n_0}{1 + 8 \cdot \pi \cdot D \cdot r \cdot n_0 \cdot t}$$

donde  $r$  es el radio, y  $D = kT/(6\pi\eta r)$  es un coeficiente de difusión. Ahora  $k_2^0 = 4kT/3\eta$ , donde  $k_2^0$  es una razón de cambio constante para la agregación por difusión controlado.

Cuando hay una barrera energética que impide la agregación, solo una fracción  $1/w$  de colisiones permiten la adición. La variable  $w$  es la relación de estabilidad,  $w = k_2^0/k_2$ . En este caso, la interacción de energía y fuerzas viscosas son muy importantes para alcanzar relaciones que permitan una coagulación rápida.

## **Estabilidad y coalescencia.**

En el punto anterior se consideró la estabilidad y la agregación, sin embargo, una vez que la agregación se ha llevado a cabo en una emulsión, se presenta la coalescencia; ¿Pero como ocurre este fenómeno?, generalmente, las emulsiones se forman por el mezclado de dos líquidos puros y las cuales no son muy estables. Para incrementar la estabilidad comúnmente se adiciona un componente que forma una película alrededor de las gotas de aceite dispersas, este hecho produce una barrera tanto para la agregación como para la coalescencia. Existen muchos mecanismos y agentes como los detergentes que incrementan la estabilidad. Consecuentemente, para romper esa estabilidad y llegar a la coalescencia se deben considerar muchas de las propiedades mecánicas de la película interfacial.

Los factores que favorecen la estabilidad de una emulsión se pueden resumir de la siguiente manera.

- **Baja tensión superficial.**- Baja energía libre interfacial que facilita la permanencia de una mayor superficie interfacial.
- **Película mecánicamente resistente.**- Esta actúa como una barrera protectora impide la coalescencia y puede adsorber sólidos finos o moléculas de detergente.
- **Repulsión de la capa eléctrica.**- Esta repulsión actúa para prevenir e impedir colisiones y agregación.
- **Volumen pequeño de la fase dispersa.**- Este reduce la frecuencia de colisiones y agregación.
- **Diámetro pequeño de la gota si existe una interacción electrostática.**
- **Alta viscosidad.**- Presenta bajas tasas de formación de espumas y coalescencia.

## **Agentes Emulsificantes**

Una de las teorías generales sobre las emulsiones, establece que un agente emulsificante debe estar preferentemente humectado por una de las fases, entonces este agente podrá poseccionarse en la interface sobre la parte convexa de dicha fase; es decir la fase continua. Esta teoría funciona para sólidos y agentes emulsificantes. En el caso de detergentes (o sustancias tensoactivas) como lo menciona la regla de Bancroft: El líquido en el cual el detergente sea más soluble se le denomina la fase continua. Frecuentemente, la mezcla de agentes

emulsificantes es más efectiva que un componente puro. Algunas mezclas pueden formar un complejo en la interface y de esta forma producir una tensión interfacial baja y una película muy resistente.

Una segunda regla general especifica que los jabones catiónicos monovalentes tienden a producir emulsiones aceite/agua, pero aquellos polivalentes cationicos producirán emulsiones agua/aceite. La figura 3.8 ilustra este concepto.

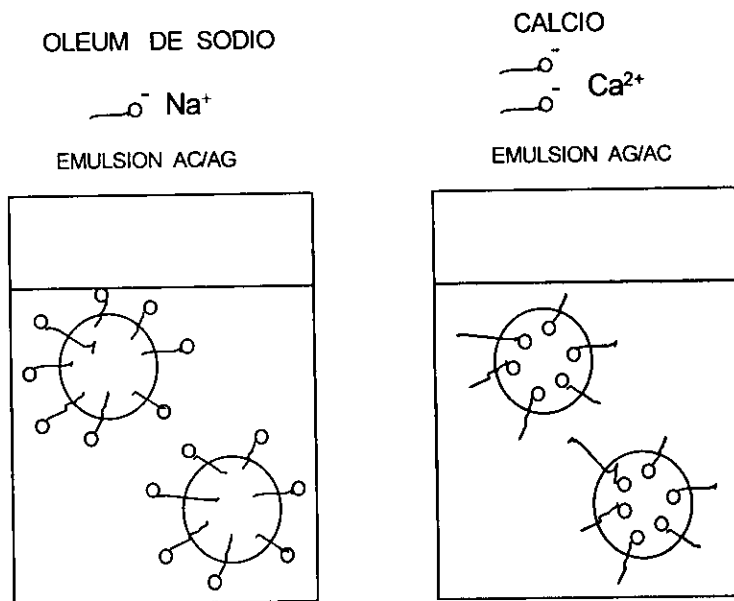


Figura 3.8. Teoría de la orientación de cuña para describir los tipos de emulsiones.

En la figura 3.8 se muestra como cada ion de calcio coordina a dos moléculas de detergente que están unidas con su grupo polar cercano al ion metálico. Esta coordinación obliga al hidrocarburo a tomar una orientación tipo cuña. Por tanto, la teoría de orientación tipo cuña predice que el jabón de calcio producirá una emulsión agua/aceite. En el caso de un jabón de sodio, los grupos polares cargados del detergente tienden a repelerse mutuamente. Este hecho, junto con la coordinación catión-detergente, favorecen a los grupos polares se orienten hacia la fase continua y den origen a una emulsión aceite/agua.

Una regla análoga a las teorías de orientación de cuña y la de Bancroft establece que el líquido que humecta preferentemente a las partículas sólidas tenderá a

formar la fase continua. Se pueden presentar excepciones a esas reglas y algunas veces una funcionará donde la otra no.

Se ha desarrollado una escala empírica para clasificar el componente o la mezcla de agentes emulsificantes (normalmente no iónicos), este es el balance hidrofílico - lipofílico o escala HLS-. Esta escala adimensional es de 0 a 20; abajo de 9 (<9) corresponde a un detergente lipofílico (soluble en aceite) y si es superior a 11 (>11) corresponde a un detergente hidrofílico (soluble en agua). En general, las emulsiones agua/aceite muestran un valor en la escala que va de 3 a 8, y un emulsificante aceite/agua tiene valores de 8 a 18. La tabla de valores HLS compila datos de emulsiones con varios metaloides. Si los valores no son conocidos, entonces se requerirán de pruebas de laboratorio o empleando una serie de agentes emulsificantes con valores de HLS conocidos.

Por ejemplo, para hacer una emulsión patrón al 15% de un aceite mineral parafínico, se realizó un conjunto de pruebas con una serie de mezclas de emulsiones "A" (HLS = 4.7) y "B" (HLS =14.9).

Mezcla de emulsificante	HLS	Prueba
100% A	4.7	No hay emulsión
87% A + 13% B	6.0	No hay emulsión
68% A + 32% B	8.0	Emulsión moderada
48% A + 52% B	10.0	Emulsión estable
28% A + 72% B	12.0	Emulsión moderada
6% A + 94% B	14.0	No hay emulsión
100% B	14.9	No hay emulsión

Una limitación del sistema HLS es que indica las características del emulsificante pero no la eficiencia del mismo. Los emulsificantes con alto valor de HLS formarán emulsiones aceite/agua, la eficiencia con la cual actúan los emulsificantes variará de acuerdo al sistema del que formen parte.

Por ejemplo, las mezclas emulsificantes trabajan mejor que aquellos que actúan puros. Solo las solubilidades de los agentes emulsificantes varia con la temperatura, especialmente los detergentes no ionicos. Un agente emulsificante puede entonces estabilizar una emulsión aceite-agua a baja temperatura, pero una agua/aceite a alta temperatura. La transición de temperatura a la cual un emulsificante cambia la estabilidad de una emulsión aceite/agua a una agua/aceite es conocida como temperatura de fase de inversión (PIT -Phase Inversion Temperature-).

## Agentes protectores y sensibilización

Se puede alcanzar la estabilidad (protección) o reducirla (sensibilización) de una emulsión mediante la adición de materiales que serán adsorbidos por las partículas presentes. Los agentes protectores pueden actuar en varias formas. Estas pueden aumentar la repulsión de la capa doble. Una película adsorbedora requerirá de una desorción antes de que la partícula pueda aproximarse lo suficiente por efecto de las fuerzas de Van Der Waals que dan origen a su atracción. Si el material adsorbido es expulsado de la superficie, entonces se puede presentar la acumulación de partículas.

Finalmente, el material adsorbido puede formar una película tan rígida que de lugar a una barrera mecánica que impida la coalescencia.

## Desnatado, inversión y desemulsificación

### Desnatado

Las gotas de una emulsión tenderán a ascender o sedimentarse de acuerdo a la Ley de Stokes. Una gota esférica descargada en un fluido sedimentará si su densidad es mayor a la del fluido. La fuerza motriz será la gravitacional; la fuerza opuesta o de resistencia es la viscosa y es aproximadamente proporcional a la velocidad de la gota. Al cabo de un corto periodo la partícula alcanza una velocidad terminal (velocidad constante),  $dx/dt$ , cuando dos fuerzas están actuando en sentidos opuestos se tiene que:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2r^2(\rho_2 - \rho_1)g}{g\eta}$$

Donde  $r$  es el radio de la partícula,  $\rho_2$  es la densidad de la gota,  $\rho_1$  es la densidad del fluido externo,  $g$  es la constante gravitacional y  $\eta$  es la viscosidad de la emulsión. Si la gota tiene baja densidad entonces la fase tenderá a flotar en lugar de sedimentar. En presencia de algún agente emulsificante en la interface las gotas no se tendrán interacción alguna, como se considera en la teoría. La Ley de Stokes no aplicará y se puede sobreestimar la veracidad de la velocidad terminal real.

El proceso en el cual las gotas de la emulsión asciende a descende sin coalescencia significativa se le conoce como desnatado. (figura 3.9).

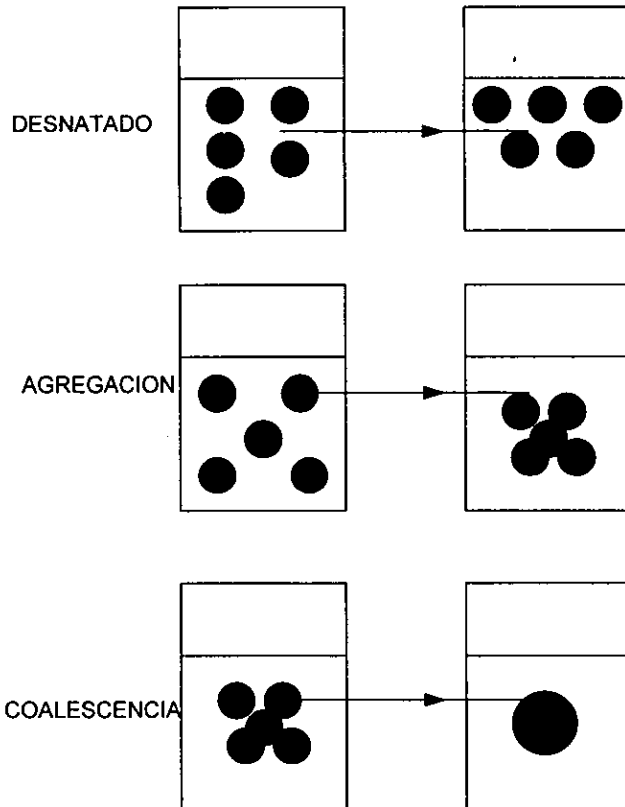


FIGURA 3.9. Fenómenos de desnatado, agregación y coalescencia de una emulsión.

Este proceso no es un rompimiento de emulsión, pero produce dos capas diferentes diferenciables a simple vista. El término de desnatado viene de la analogía del desnatado de leche cruda. De acuerdo con la Ley de Stokes, el desnatado ocurrirá más rápido cuando hay gran diferencia de densidades y cuando las gotas sean particularmente grandes. La tasa de separación puede aumentar reemplazando la fuerza de gravedad por una fuerza centrífuga.

La fuerza centrífuga, como la gravitacional es proporcional a las masas, pero la constante de proporcionalidad no es  $g$  sino  $\omega x$ , donde  $\omega$  es la velocidad angular ( $2\pi \times$  revoluciones por minuto) y  $x$  es la distancia de la partícula desde el eje de rotación. La fuerza generadora para la sedimentación es igual a  $(\rho_2 - \rho_1)\omega x$ . La aceleración centrífuga no es constante a todo lo largo de un sistema ya que varía con  $x$ .

La distancia desde la parte más alta a la base de una columna de sedimentación es pequeña en contraste a la distancia desde el centro de revolución, entonces la aceleración promedio es un parámetro empleado para determinar la velocidad terminal.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2 \cdot r^2 \cdot (\rho_2 - \rho_1) \cdot \omega^2 x}{g \eta}$$

El problema de las espumas de residuos bituminosos desareados, producto de la flotación de bitumen (aceite y arena) puede servir como un ejemplo. Esta espuma, es una emulsión agua/aceite de la cual el agua deberá removerse antes de su refinación. A la temperatura de 80 °C la viscosidad de la emulsión es similar a la del bitumen, pero la densidad es superior.

Considerando una viscosidad de  $\eta = 500$  mPa.s y  $\rho_1 = 1.04$  g/ml, la tasa de ascenso de las gotas de agua de 20  $\mu\text{m}$  bajo la fuerza gravitacional será muy lenta de acuerdo a la ecuación de velocidad de ascenso:

$$\frac{dx}{dt} = -3.05 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$$

$$\frac{dx}{dt} = 96 \text{ cm/año de ascenso}$$

En plantas a gran escala, se emplea un proceso de centrifugado para acelerar la separación. Las centrifugas pueden operarse a 2500·X. Las gotas emulsificadas viajan X centímetros en el interior antes de llegar a la corriente de productos recuperado. Así cuando se adiciona una fuerza centrífuga la velocidad de las gotas será:

$$\left[ \frac{dx}{dt} \right]' = 2500 \left[ \frac{dx}{dt} \right]$$

$$\left[ \frac{dx}{dt} \right]' = 7.63 \times 10^{-3} \text{ cm/s de centrifugado}$$

Este resultado es 2500 veces mayor a la gravedad, pero el tiempo de residencia en el interior de la centrifuga sería de 20 minutos, este tiempo de residencia es muy largo e impráctico. Así, para incrementarse la velocidad, se adiciona nafta hasta un 25%. La nafta disminuye la densidad de la fase continua a 0.88 g/ml, y la viscosidad a 4.5 mPa.s. Con ésto, las gotas de agua podrán sedimentarse en lugar de ascender bajo la fuerza gravitacional, el valor absoluto de la diferencia de

densidad es muy pequeño  $\Delta\rho = -0.07$  g/ml originalmente, y alcanza el valor de  $\Delta\rho = +0.09$  g/ml.

El efecto total es bajar la viscosidad hasta en 2 ordenes de magnitud. La velocidad de la gota será de  $(dx/dt) = 1.1$  cm/s; el cual produce un tiempo de residencia en el centrifugado de 8 segundos.

En general, para ciertas densidades, el desnatado ocurrirá más lentamente cuando mayor sea la carga eléctrica de las gotas y mayor sea la viscosidad de la emulsión. El desnatado propicia la coalescencia incrementando su aglomeración y de aquí la probabilidad de colisiones entre las gotas.

### INVERSION:

La inversión es el proceso en el cual una emulsión cambia repentinamente de forma, desde aceite/agua a agua/aceite o viceversa. La fracción máxima volumétrica posible para la fase interna sea uniforme y de gotas incompresibles es de un 74%. En emulsiones con mayor fracción volumétrica es posible que se produzca una inversión. Otros factores que pueden favorecer este proceso es la naturaleza y concentración de la emulsión, así como la influencia del medio (temperatura o la aplicación de agitación mecánica).

El mecanismo de una inversión no esta muy claro. Obviamente algún proceso de coalescencia y dispersión están involucrados. En la región del punto de inversión se encuentran muchos tipos de emulsiones. El proceso no es del todo reversible. Esto es, la histeresis puede presentarse si el punto de inversión se aproxima por diferentes lados de la escala. La figura 3.9 muestra la inversión irreversible de una emulsión de bitumen en agua.

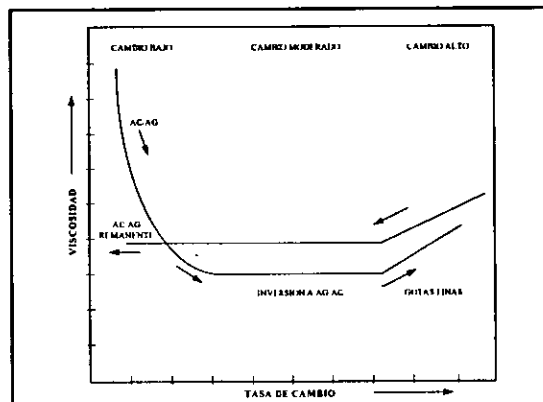


FIGURA 3.8 Ejemplo de inversión inducida. Bitumen de agua



### **3.2. Metodos de resolución de emulsiones**

Como se ha visto, la formación de emulsiones es uno de los problemas más significativos asociados a la industria del petróleo tanto en campos petroleros como en una refinería. Así mismo, esas emulsiones son creadas inadvertidamente o son inevitables debido al manejo de materiales en el proceso. El tratamiento de estas corrientes emulsificadas, es decir la separación de aceite y agua requiere de investigación, desarrollo y la inversión de recursos económicos. Por lo tanto, es necesario seleccionar el mejor método (económica y técnicamente) para el tratamiento de emulsiones, que es importante mencionar que este proceso es único y particular para una situación dada.

En esta sección se presentan las teorías y métodos de desemulsificación para desarrollar un programa de recuperación de hidrocarburos permita alcanzar los objetivos de explotación o refinación de crudo con el mayor beneficio económico y de proceso.

La estabilidad de una emulsión es a menudo un problema. La desemulsificación involucra dos pasos: la aglomeración y coagulación de las gotas. Estas gotas aglomeradas podrán coalescer, sólo después de que estos dos pasos hayan sido efectuados se podrá concluir con la fase de separación.

El primer paso en un proceso sistemático de desemulsificación es caracterizar la emulsión en términos de su naturaleza (aceite/agua ó agua/aceite), la naturaleza de las dos fases y la sensibilidad del emulsificador, con base a la evaluación, se puede adicionar un químico para neutralizar el efecto del emulsificador, seguido por un medio mecánico para completar la fase de separación. Por ejemplo, la mantequilla resulta del desnatado, ruptura e inversión de las gotas emulsificadas en leche.

De acuerdo con lo ya mencionado sobre la estabilidad de una emulsión, esta puede deberse a fuerzas eléctricas que se repelen, por tanto, en el proceso estas fuerzas de repulsión deben ser neutralizadas. Para ello, la adición de un electrolito a una emulsión aceite/agua por ejemplo, puede ser muy útil para alcanzar una concentración crítica de coagulación según la regla de Schulze-Hardy.

De manera similar, los agentes desemulsificantes, diseñados para reducir la estabilidad, tienen como acción principal desplazar o destruir la efectividad de los agentes protectores.

Un ejemplo, es la acción antagónica de la adición de un promotor de una emulsión aceite/agua para romper una emulsión agua/aceite.

Adicionalmente a los tratamientos químicos, existe una serie de métodos físicos para destrucción de emulsiones.

Estos métodos son todos aquellos diseñados para acelerar la coagulación y la coalescencia. Por ejemplo, emulsiones agua/aceite y viceversa pueden tratarse por medio de la sedimentación, calentamiento, electrocoagulación, tratamiento químico, centrifugado y filtración.

Los métodos mecánicos tales como el centrifugado o el filtrado incrementan notablemente la tasa de colisión de las gotas y aplican una fuerza adicional que aumenta la coalescencia. Un incremento en la temperatura aumenta el movimiento térmico y por tanto la tasa de colisión y reduce la viscosidad (incluyendo la interfacial) y así propicia la coalescencia.

A temperaturas elevadas se producirá una deshidratación por la evaporación del agua y complementando con un enfriamiento se pueden atacar algunas emulsiones.

Los métodos eléctricos pueden involucrar la electroforesis de las gotas de aceite, causando la colisión entre ellas y romper la emulsión.

En el caso de emulsiones agua/aceite, el mecanismo involucra la deformación de las gotas de agua, ya que las emulsiones de este tipo son malas conductoras de campos eléctricos. De aquí que un campo eléctrico incrementa el área de las gotas y destruye la película interfacial agua/aceite tendiendo a coalescer las gotas de agua.

### **3.2.1 Teorías de demulsificación**

Para lograr la destrucción de una emulsión con éxito, es necesario comprender de forma general como se comporta una emulsión, para ello se pueden mencionar las siguientes reglas:

1. Las emulsiones en una refinería están compuestas principalmente por líquidos inmiscibles. Su separación deberá ser por tendencia natural de esos líquidos, proporcionando únicamente un diferencial de densidad.
2. La tasa de sedimentación por gravedad o la flotación dependen de la tensión superficial de las gotas que forman la fase interna de la emulsión. Las gotas de gran diámetro tienen menos tensión superficial como función directa de su masa, por lo tanto, cualquier acción que ayude a incrementar el tamaño o la coalescencia de las gotas aumentará la tasa de separación.
3. Una emulsión es estable dentro de un ambiente dado. Alternando este ambiente puede afectarse la estabilidad de la emulsión y así lograr la separación de fases.
4. Una emulsión es estable solo cuando un agente emulsificante está presente. La eliminación, alteración o neutralización de ese agente permitirá separar los líquidos inmiscibles.

De acuerdo con estas cuatro generalizaciones se deduce que existen diferentes opciones para destruir emulsiones. Ya que con un cambio en las condiciones de la emulsión se logrará su resolución.

A continuación se describe como un factor o propiedad puede afectar la estabilidad de una emulsión:

**Viscosidad:** Un aceite con alta viscosidad tiene la habilidad para contener gotas de agua más grandes que uno con baja viscosidad. La viscosidad de un aceite puede reducirse aplicando calor, agregando un diluyente o químico. Una baja viscosidad incrementa tanto la tasa a la cual las gotas sedimentan y la movilidad de las gotas de agua lo que permite su colisión, coalescencia e incrementa la separación de fases.

**Densidad.** La diferencia de densidades de dos líquidos se puede aumentar mediante el crecimiento de la emulsión donde la densidad del aceite disminuye de manera más rápida que la del agua y esta última tiende a sedimentar rápidamente. Con los aceites pesados es más difícil deshidratarlos que los ligeros ya que su densidad es más cercana a la del agua. La densidad del agua también es importante. El agua fresca tiende a separarse del aceite en forma más lenta que del agua salina.

**Porcentaje agua-aceite.** La proporción relativa de aceite y agua afecta la estabilidad de una emulsión. Una emulsión regular tiene una estabilidad máxima que ocurrirá a cierta relación aceite/agua. Comúnmente este máximo se encuentra a bajos porcentajes de agua y las gotas tienen menos oportunidad de coalescer. Incrementando el porcentaje de agua se puede destruir la estabilidad de una emulsión. Esto puede aplicarse de forma semejante a una emulsión aceite/agua.

**Edad de la emulsión:** La estabilidad de una emulsión aumenta con el tiempo. La oxidación, fotólisis, evaporación de ligeros o acción bacteriológica puede incrementar la relación de agentes emulsificantes y aceite. El rompimiento de una emulsión debe realizarse tan rápido como sea posible y con ello se eliminan los efectos de la edad.

**Control de agentes emulsificantes.** Los agentes emulsificantes son necesarios para crear emulsiones. La eliminación, alteración o neutralización de esos materiales permiten la resolución y/o prevención de emulsiones. La eliminación de estos agentes incluye la inhibición de la corrosión para reducir la cantidad de sulfuro de hierro, se debe realizar una selección cuidadosa de los inhibidores para evitar la emulsificación. Una mezcla de hidrocarburos incompatibles es aquella en la cual se producen asfáltenos precipitados. Esta precipitación ocurre cuando un hidrocarburo asfaltenico se mezcla con un hidrocarburo parafinico.

**Control de la agitación:** Reduciendo e eliminando la agitación de una mezcla aceite y agua minimiza la estabilidad de emulsiones o prevenir la formación de ellas.

Para maximizar el costo beneficio en la producción y refinación de petróleo y alcanzar los requerimientos de calidad del hidrocarburo, es necesario resolver las emulsiones y con ello separar eficientemente del hidrocarburo, el agua y los sólidos inorgánicos presentes.

La resolución de emulsiones implica el rompimiento de la película emulsificante alrededor de la gota de agua o aceite hasta que la coalescencia y sedimentación gravitacional ocurra. Alguno o todos los siguientes métodos pueden emplearse para resolver emulsiones.

1. Proporcionando condiciones de baja turbulencia y velocidad que permitan la separación gravitacional y remover el aceite, agua y sólidos. El gas también puede ser removido.
2. Incrementando la temperatura de la emulsión.
3. Aplicando químicos diseñados para romper emulsiones.
4. Aplicando un campo eléctrico que estimule la coalescencia.
5. Cambiando las características físicas de una emulsión adicionando diluyente o agua.

Existe una amplia variedad de emulsiones de acuerdo con el tipo de crudo, así mismo existen diversos métodos mecánicos y químicos que pueden aplicarse de manera particular para cada tipo de emulsión y ambiente. Más aún las emulsiones cambian su composición con el tiempo por lo tanto antes de tratar una emulsión hay que conocer los métodos de rompimiento y el tipo de emulsión a tratar. A continuación se presenta una serie de métodos comúnmente empleados para romper emulsiones, así como pruebas para caracterizarlas.

A continuación se describirán los principios de operación de los métodos antes mencionados.

### **3.2.2 Método térmico**

La aplicación de calor acelera el tratamiento. Primero reduce la viscosidad del aceite. Este efecto es particularmente importante cuando se tratan emulsiones de crudos pesados o bituminosos. Segundo, debilita o rompe la película interfacial entre las botas de aceite o agua y la fase continua (agua o aceite) mediante la

expansión de las gotas dispersas, por último, el calor incrementa la diferencia de densidades del fluido y por tanto tiende a reducir el tiempo de sedimentación.

El calor acelera el proceso. Consecuentemente, reduce las dimensiones requeridas del tanque de proceso. Hay sin embargo, una limitante y es la cantidad de calor a agregar al sistema. A elevadas temperaturas pueden volatilizarse los hidrocarburos ligeros y a menos que esos hidrocarburos sean separados en forma gaseosa no se podrá elevar la temperatura hasta el punto deseado.

Tanto en refinerías como en campos petroleros el empleo del calor es muy común para tratar emulsiones. Solo en casos especiales la adición de calor es suficiente para romper una emulsión, por ejemplo, se puede presentar la resolución de una emulsión de aceites ligeros. Un incremento en la temperatura (50 - 65 °C) puede desestabilizar completamente la emulsión. En cuanto a las refinerías, el caso común de aplicación de calor, es en las desaladoras que también remueven los agentes activos emulsificantes como parafinas.

La adición de calor para disolver emulsiones está basado en el aspecto de la economía de un proceso. El calor en exceso no es necesario cuando el costo beneficio es mayor adicionando un producto químico o un campo electrostático.

### 2.2.3 Método por electrocoagulación

En varios estudios<sup>2,3</sup> sugieren que muchas de las partículas suspendidas en un medio acuoso están cargadas eléctricamente en la superficie. Cuando las partículas son de gran tamaño, ellas tenderán a sedimentar o a flotar (en caso de gotas de aceite) y por tanto a separarse del medio acuoso a menos que estas partículas o gotas estén estabilizadas por fuerzas eléctricas de repulsión. Tales fuerzas pueden impedir la agregación para formar masas mayores. Esas superficies cargadas pueden estar presentes en forma de una capa doble iónica o un dipolo eléctrico neutralizado, esto se puede conceptualizar en la figura 3.10.

El campo eléctrico aplicado actúa directamente sobre la tensión superficial de la gota, debido a la reorientación de las cargas en la doble capa iónica. Esta orientación debilita la película alrededor de cada gota, donde las moléculas polares no se mantienen concentradas por mucho tiempo sobre la superficie de la partícula o gota. Adicionalmente, a la atracción mutua de las partículas emulsificadas adyacentes, se reciben cargas inducidas orientadas por el campo

<sup>2</sup> Jakeline, Y., Grigarrivich, M.M. and Dauboras., "electromechanical treatment of electroplating waste. Effect of pH of the Solution on the Elimination of Copper (+2), Zinc(+), and Chromium (+6) Ions During Electrocoagulation", Liet, TSR Mokstu Adad. Darb. Ser B, 1979 65 -72 (Asfound in Chem. AB).

<sup>3</sup> Vik, E.A., Carlson, D.A., Eikum, A.S., and Gjessing, E. T., "Electrocoagulation of Potable Water", Res., 1984, 18(11), 1355 - 1360.

eléctrico aplicado. Esta atracción mutua tiene lugar en la proximidad de las partículas cargadas y reorientadas de manera que la gota o partícula forma un dipolo eléctrico neutro. Consecuentemente, la película se debilita y las gotas cargadas se atraen una a otra coalesciendo.

Este proceso no es efectivo al 100% y por ello es necesario adicionar un químico o calor para aumentar la eficiencia. El método eléctrico de desmenuzación es más efectivo y conveniente para emulsiones agua/aceite que con las de aceite/agua.

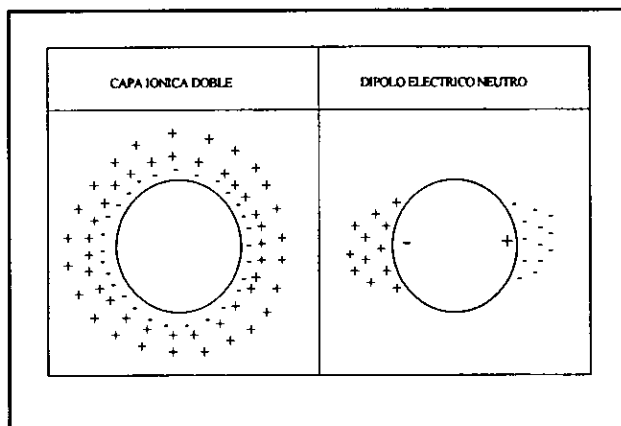


FIGURA 3.10. Distribución de cargas en la superficie de una partícula suspendida.

### Principio de la electrocoagulación

Como un sistema alternativo al tratamiento químico y a la floculación, la separación de fases líquido/líquido y sólido/líquido puede lograrse empleando la electrocoagulación con corriente alterna (AC/EC). El electrocoagulador puede ser empleado para flocular y sedimentar sólidos finos sin el uso de auxiliares químicos. Datos a escala piloto<sup>4</sup> demuestran la separación de fases de aguas residuales conteniendo aceite emulsificado y suspendido. Un sistema AC/EC puede ser fácilmente integrado un tren de tratamiento de aguas residuales convencional. El proceso de electrocoagulación, creado por Moeglich<sup>5</sup> está basado en los principios químicos de las soluciones coloidales y de la aplicación de corriente alterna para la coagulación con un electrodo metálico electroforético. El proceso emplea dos principios básicos:

- Electrostricción; en la cual las partículas suspendidas son sometidas a una separación de cargas por medio de la aplicación de un campo eléctrico alterno en contra flujo.

<sup>4</sup> Eletro-Pure Systems Inc., Laboratory Notebook, Datasheets E788001-E1288012, 1988.

<sup>5</sup> Moeglich K., "Water Purification Method and Apparatus", U.S. Patent, 7,176,038, 1979.

- **Electrofloculación;** en este proceso ciertas cantidades de hidróxilos metálicos son emitidos del electrodo para propiciar la floculación de las partículas suspendidas

La teoría de la electrofloculación o floculación por ion metálico se ha establecido perfectamente. Los iones de hierro y aluminio se han empleado para los procesos de clarificación.

La hipótesis de operación del sistema AC/EC se resume de la siguiente manera:

- Moléculas polares son adsorbidas por la superficie de las gotas emulsificadas o partículas coloidales. Estas últimas neutralizan por efecto de la equivalencia de cargas la capa difusa de iones alrededor de la partícula.
- Remoción de sólidos: en la mayoría de las corrientes acuosas conducidas por un sistema de alcantarillado, la presencia de sólidos como arenas, sales, lodos entre otros, complican el proceso de desemulsificación. A menudo tales sólidos son eliminados en un proceso de sedimentación primaria y su remoción alcanza en ocasiones eficiencias aceptables. Para remover estos sólidos es necesario implementar sistemas por gravedad o sedimentadores que permita separar a los sólidos del agua y/o emulsión.
- Las partículas con formas no esféricas tienen las cargas distribuidas en formas desiguales (dipolos). Estos dipolos entran en juego cuando las cargas distorsionadas por fuerzas externas o por proximidad de otras partículas cargadas.
- Las fuerzas externas producidas por el campo eléctrico pueden:
  - a) Formar cadenas con las partículas dipolares, y
  - b) Un desequilibrio de fuerzas electrostáticas dando lugar a un cambio de fase (coagulación)
- Un campo eléctrico de corriente alterna no origina un transporte electroforético de las partículas cargadas, pero induce un enlace dipolar y puede desequilibrar la estabilidad de las estructuras balanceadas dipolares.

### Efectos y aplicaciones

Este método alternativo para la coagulación y/o resolución de emulsiones, así como la separación de otras sustancias en suspensión puede tener los siguientes efectos:

- Las fuerzas magnéticas asociadas a las gotas y partículas suspendidas en el líquido son destruidas.

- Los lodos tienden a deshidratarse y densificarse, así mismo una destrucción del enlace de hidrogeno de las moléculas de agua.
- El intercambio electrónico o ionico crea un ambiente electroquímico que da origen a varias reacciones dependiendo del contaminante contenido en la fase dispersa.
- Aceite, jabones, detergentes y materiales celulósicos tienden a separarse con relativa facilidad del agua.
- La generación de  $\text{OH}^-$  puede ser tan efectiva como el  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  para inducir la oxidación química de contaminantes solubles.
- Los aceites solubles separados de la fase acuosa pueden extraer otros constituyentes tóxicos que son preferentemente solubles en fracción aceitosa.

En resumen, el uso de la electrocoagulación es un método alternativo para romper emulsiones y separar las fases líquidas con la ayuda de aditivos químicos. Sin embargo es necesario realizar pruebas de caracterización de las emulsiones a tratar antes de decidir la aplicación y diseño del método de resolución.

### 3.2.4 Método químico

El método más comúnmente empleado en la resolución de emulsiones es la combinación de calor y la aplicación de un compuesto químico para eliminar o neutralizar los efectos de los agentes emulsificantes. El éxito del método químico de desemulsificación depende de:

1. Dosificación adecuada del químico seleccionado para destruir una emulsión en particular.
2. Por medio de un mezclado completo el compuesto químico debe ponerse en contacto con la emulsión
3. Suministro de una cantidad de calor favorecerá la resolución completa de la emulsión.
4. El tiempo de residencia hidráulica en el tanque de sedimentación; debe ser el suficiente para lograr una flotación del hidrocarburo desemulsificado y una sedimentación de los sólidos en caso de estar presentes en la corriente.



El tratamiento químico de emulsiones requiere de la dispersión del químico desemulsificante. Los desemulsificantes son agentes tensoactivos de alto peso molecular (polimeros). Cuando son añadidos a una emulsión, migran a la interface aceite/agua, rompen la película, o la debilitan lo suficiente para que el agente emulsificante pierda efecto y la fase dispersa tienda a atraerse, coagularse y coalescer. El paso importante en este proceso es dar a esas gotas de aceite el tiempo suficiente de contacto sin agitación excesiva, en la cual la fase no se redisperse.

Varios factores afectan el desempeño de los desemulsificantes: La temperatura, pH, y la naturaleza de la fase acuosa. En la mayoría de los casos, un incremento de la temperatura resulta en un decremento de la estabilidad de la emulsión. Consecuentemente, se requiere menor cantidad de desemulsificante cuando se opera al sistema a mayor temperatura. El efecto del pH es el siguiente: a niveles básicos se producen emulsiones aceite/agua y a pH ácidos producen emulsiones agua/aceite.

La selección y la dosis del desemulsificante es importante. Un desemulsificante puede ser efectivo y eficiente para cierta emulsión pero deficiente e ineficaz para otra.

Actualmente los desemulsificantes están formulados de cadenas de polimeros como alcohol de oxido de etileno y propileno, fenoles; y aminas y materiales resinosos que tienen grupos afines a los iones hidróxilos. Cada uno de esos polimeros son cuidadosamente formulados para producir una molécula con afinidad al agua. La dosis de desemulsificadores es también importante; una adición excesiva puede inhibir la efectividad.

Los desemulsificadores son muy similares a los emulsificantes ya que ambos son agentes tensoactivos. Consecuentemente, la acción del desemulsificante en el proceso de resolución boquea el efecto del agente emulsificante presente. Este bloqueo está acompañado de tres pasos fundamentales: Floculación, coalescencia y remoción de sólidos.

- Floculación. La primera acción del desemulsificante en una emulsión involucra la unión y floculación de las pequeñas gotas de aceite. Cuando aparecen los flóculos tienen la apariencia de partículas algodonosas. Si la película emulsificante alrededor de la gota es muy débil, se romperá bajo esta fuerza floculante y coalescerá sin gran problema.
- Coalescencia. La ruptura de la película emulsificante y la unificación de las gotas de aceite se le conoce como coalescencia. Una vez que la coalescencia inicia las gotas de aceite crecen de tal forma que pierden su comportamiento coloidal y tienden a ascender separándose de la fase continua (agua).

- **Agitación:** la efectividad de cualquier desemulsificante a un sistema es directamente dependiente de su contacto con la emulsión. Por lo tanto, la emulsión debe agitarse perfectamente después de que el compuesto químico desemulsificante ha sido añadido. Sin embargo, una agitación en exceso dentro del tanque de sedimentación no beneficia la coalescencia y si se puede presentar una reemulsificación.

### 3.2.5 Métodos mecánicos

Los sistemas mecánicos incluyen procesos de turbulencia, velocidad baja, separación por gravedad y cambio de las características físicas de una emulsión para que pueda ser resuelta o separar el aceite libre.

Entre los sistemas que se puede encontrar en esta clasificación están los siguientes:

- a. Separación de agua libre ("*Free water knockout*" -FWCK-)
- b. Separación de tres fases.
  - b.1. Separación gravitacional.
  - b.2. Impactación y coalescencia.
  - b.3. Centrifugación.
- c. Flotación por aire disuelto ("*Disolved air flotation*" -DAF-)

#### Separación de agua libre ("*Free water knockout*" -FWCK-)

Por definición, el agua libre es aquella asociada a una emulsión que puede "sedimentar" en un tiempo promedio de 5 minutos, mientras que el fluido emulsificado permanece estacionario en el espacio de sedimentación dentro del tanque correspondiente. La separación del agua libre (FWKO) es un método de de tres fases: agua libre en grandes cantidades, una emulsión agua/aceite y gases de compuestos volátiles; que pueden ser separados del líquido y removidos por la parte superior del tanque.

Los FWKO's no son considerados como un equipo de tratamiento "per se", sin embargo, se emplean muy frecuentemente como un proceso complementario en un tren de tratamiento. Las aplicaciones específicas varía de acuerdo con la situación, pero generalmente se emplean para tratar corrientes donde la relación agua-aceite es muy alta y en ocasiones la separación de corrientes gaseosas también puede tener lugar en este sistema, (ver figura 3.11).

A parte de los separadores de agua libre (FWKO) se tienen separadores gaseosos, tanques de sedimentación y de eyección. Los separadores de gas de configuración tanto horizontal como vertical tienen un gran potencial de agitación, lo cual genera una turbulencia severa dentro del recipiente y por lo tanto las fases líquidas pueden dar lugar a emulsiones a la salida del tanque de separación.

Los tanques de separación son sencillos en su principio de operación. La tasa a la cual puede ser separada el agua libre del aceite, no es tan importante como lo sería en un FWKO ya que el químico desmulsificante inyectado puede mantener su efectividad sobre un período considerable de tiempo. La interfase agua-aceite generalmente se encuentra muy cercana a la base del tanque.

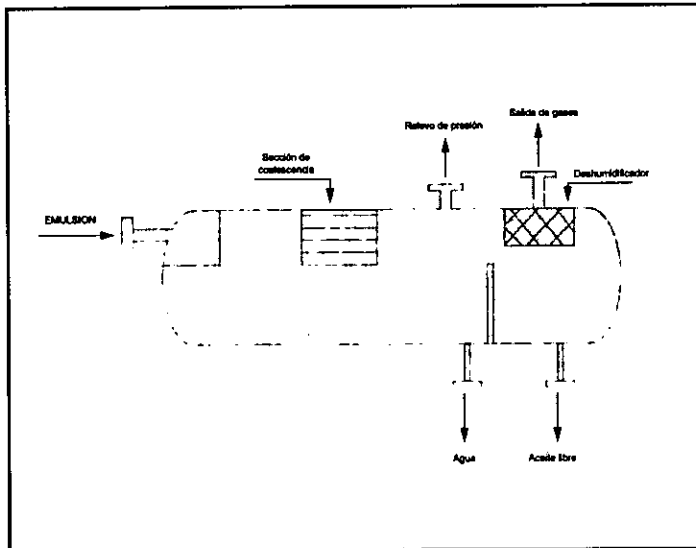


Figura 3.11. Sistema de separación de agua libre (Free-water knockout)

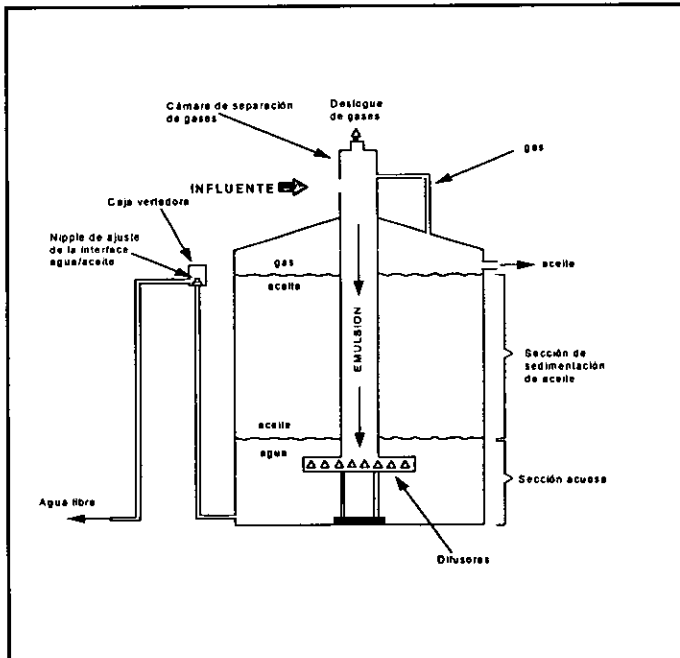


Figura 3.12. Tanque de sedimentación con sistema de eyección interno (Gulf Publishing Company).

Los sistemas de eyección son similares a los tanque de sedimentación los cuales comúnmente operan a presión atmosférica. La rapidez con la que el agua abandona el tanque de sedimentación con eyectores no es tan importante, ya que es un sistema de alta tasa. Al igual que los tanques convencionales de sedimentación, se puede emplear un desmenuficante que mantendrá su efectividad por largo tiempo, (ver figura 3.12).

### Separación de tres fases.

Adicionalmente al proceso de separación de agua libre, el de tres fases incluye una amplitud de sistemas de tratamiento que permiten la separación de fluidos en tres distintos productos: gas y dos líquidos inmiscibles de diferentes densidades (aceite y agua, por ejemplo). Generalmente, tales sistemas se emplean cuando se hace necesario la medición de las tres fases involucradas. Estos separadores emplean los mecanismos básicos: 1) separación gravitacional, 2) impactación y coalescencia; y 3) separación por centrifugación. (Ver figura 3.13)

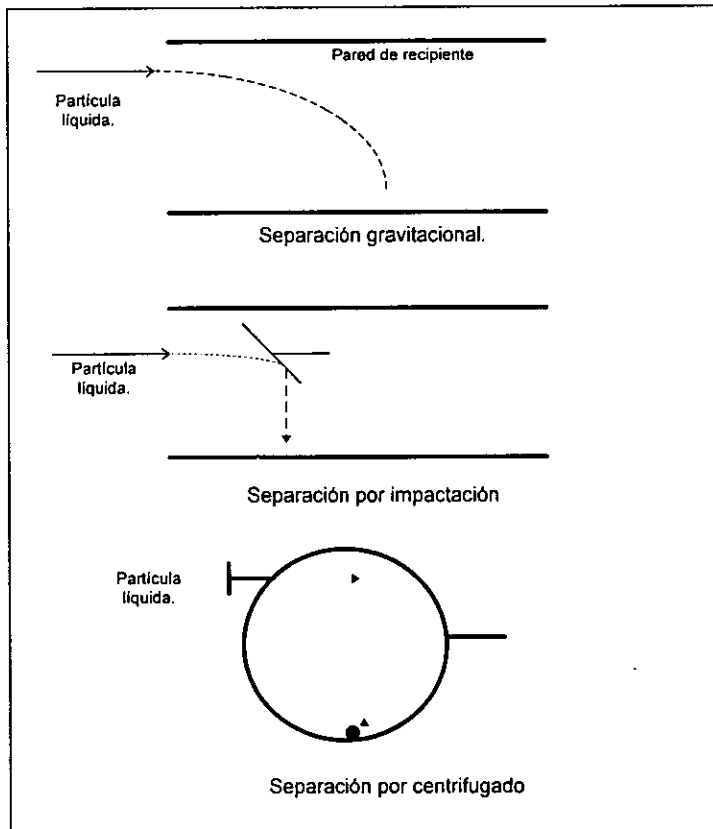


Figura 3.13 Esquemas de los principios de separación.

### b.1. Separación gravitacional.

Este sistema es el más simple y empleado. Este sistema está basado en la diferencia de densidades entre el agua, el aceite y sólidos sedimentables. En una corriente acuosa, el agua y los sólidos que forman parte de la corriente son más densos que el aceite libre asociado a fracciones de hidrocarburos. De esta forma, los componentes acuosos y sólidos están sujetos a mantenerse en el fondo del tanque por efecto de la fuerza gravitacional. En el caso de emulsiones convencionales, el agua y los componentes sólidos tienden a sedimentar sin ningún problema. Sin embargo, las emulsiones de aceites pesados en las cuales los dos líquidos tienen densidades similares, la separación por gravedad es bastante ineficiente. Por lo tanto los agentes químicos (desemulsificantes), el calor y la electricidad toman gran importancia en los procesos de separación de compuestos bituminosos.

### b.2. Impactación y coalescencia.

La separación por impactación implica la diferencia en el momento inercial, entre la partícula gaseosa y una gota de emulsión; agua ó entre dos líquidos y un sólido. Esto ocurre cuando una corriente fluida se impacta ante una pantalla coalescedora (p.e. una malla o un cartucho filtrante). El dispositivo de coalescencia provoca que las fases impregnadas en el sólido se separen violentamente de él por efecto del momento ejercido. El sólido es eliminado por una vía diferente a la fase líquida (agua libre, aceite libre y/o emulsión AC/AG ó AG/AC) la cual es sometida a una fase de separación convencional donde se provoca la coalescencia y separación correspondiente a la fase dispersa y la continua.

#### Fundamentos de la coalescencia.

La separación de las dispersiones de un líquido inmisible en otro está considerado no sólo como un arte sino como una ciencia. La investigación se ha centrado sobre los mecanismos que permita la separación de las fases líquidas bajo condiciones definidas y específicas a la situación de la que se trate. Poca es la teoría que puede aplicarse a la gran variedad de problemas que pueden presentarse en la materia. Esto es principalmente porque el mecanismo de la coalescencia es considerado como una "caja negra" y la experiencia práctica es vital para lograr el éxito en la separación.

No obstante, el progreso en la materia ha generado bases de datos extraído de diseños a problemas específicos.

La separación por coalescencia involucra dos pasos: El primero de ellos consiste en la unión de las gotas finas de aceite para formar una de mayor tamaño la cual puede sedimentar rápidamente. Para acelerar y hacer más eficiente este proceso se pueden emplear medios granulares o mallas finas.

El segundo mecanismo involucra la selección de parámetros de diseño como el flujo, selección de sustancias desmenuzantes y tiempos de retención para alcanzar una efectividad en la colisión de las gotas. En este punto, es necesario conocer las propiedades físicas y químicas de la emulsión.

Las dispersiones finas están formadas por gotas que van desde 10  $\mu\text{m}$  o menores, donde la dificultad que presentan es la gran estabilidad de la fase dispersa. Para poder establecer la tasa y el grado de separación es necesario conocer las propiedades inherentes a cada fase: densidad, viscosidad, tensión superficial, temperatura, grado de dispersión (diámetro de la gota) y el pH. Las propiedades de la emulsión que entran en juego son la tensión superficial, la relación de constituyentes y la solubilidad de las fases en presencia de detergentes.

En años recientes, los mecanismos de separación por coalescencia se han basado en las dimensiones de las gotas dispersas. Pero la determinación de la distribución del diámetro de las gotas es un proceso tedioso y lento por lo que investigadores han desarrollado patrones a partir de compuestos puros. En el proceso de coalescencia, es necesario que la película interfacial de las partículas finas sea debilitada y/o rota para que pueda presentarse la unión entre partículas o con la fase libre de fluido disperso. También es necesario tomar en cuenta propiedades como el contenido de sólidos finos, cargas eléctricas y propiedades químicas

Los estudios sobre los mecanismos de ruptura de la película interfacial han propuesto métodos matemáticos para varias situaciones. En la figura 3.14 una gota se une a la fase libre del líquido disperso y en la figura 3.15 una aglomeración de gotas se aproxima a la interfase. En ambas figuras las gotas de la fase dispersa tienen una gravedad específica menor a la fase continua.

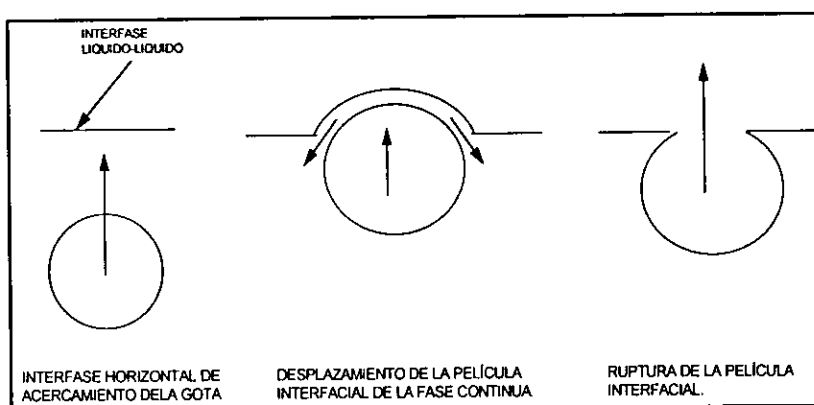


FIGURA 3.14. Mecanismo de fusión de una gota emulsificada sobre la fase continua

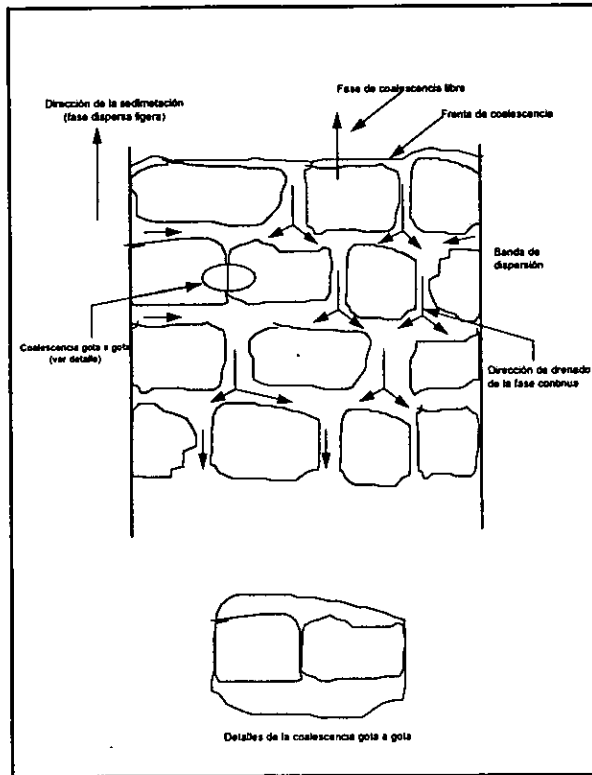


FIGURA 3.15. Proceso de coalescencia de un grupo de gotas aproximándose a las interfaces.

Para mejorar la coalescencia alcanzada en un proceso gravitacional, se han desarrollado mecanismos que incluyen medios de filtración como fieltros de poliéster, polipropileno, fibra de vidrio y mallas de acero inoxidable. La eficiencia de separación de estos medios está influenciado por factores como el diámetro de la fibra, diámetro de la gota, densidad del medio, tasa de flujo, profundidad del medio, permeabilidad y rugosidad. Los coalescedores hechos de fibra fina exhiben alta efectividad de coalescencia. Sin embargo, las fibras finas reducen el diámetro de las gotas que abandonan el lecho. Por tanto el empleo de fibras mayores corriente abajo del medio es benéfico para incrementar el diámetro de las gotas que salen del lecho separador. Las gotas obtenidas alcanzan diámetros de 150 a 1000  $\mu\text{m}$ .

Una regla común establece que la fase dispersa, debe cubrir hasta la última fibra del medio coalescedor. Consecuentemente, cuando los compuestos orgánicos son la fase dispersa se deberá emplear un medio plástico. La selección de



materiales así como las dimensiones de la fibra y densidad del medio son importantes para lograr un costo-beneficio en el proceso.

Una gota debe adherirse al filamento de tal forma que sea retenida y permita que otras gotas se unan donde como resultado el aumento del diámetro (figura 3.16). Como la velocidad del caudal a través del medio se incrementa, se llegará a un punto donde las gotas son arrastradas y desprendidas del filamento evitando el crecimiento de la gota. La velocidad superficial a la cual se presenta este hecho se conoce como velocidad crítica. Un criterio de diseño es que la velocidad crítica de flujo debe estar dentro del intervalo de 1 a 10 pie/min.

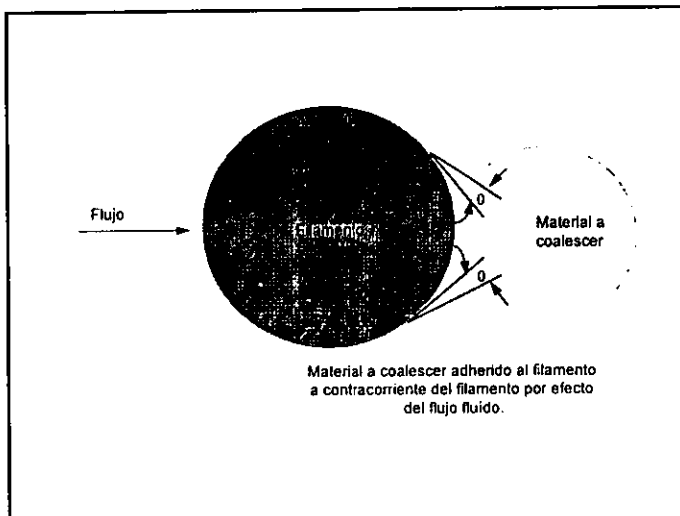


FIGURA 3.16. La fuerza total de adherencia es un función del ángulo  $\theta$ .

El segundo paso en la separación, se presenta cuando las gotas han crecido lo suficiente y pueden ascender y/o sedimentar por efecto de la gravedad. El tiempo requerido para que todas las gotas de la fase dispersa formen una fase homogénea es una función de la diferencia entre las fases, la viscosidad de la fase continua, el diámetro de las gotas formadas y las características de la capa interfacial. La geometría del coalescedor debe proporcionar el tiempo suficiente para que las gotas alcancen la inaterface. Los tanques deben tener un diámetro el cual proporcione la velocidad superficial requerida y la longitud de la cámara de sedimentación permita una remoción completa de la fase dispersa contenida en la continua. También es necesario contar con un control adecuado de los niveles de interfase por medio de una instrumentación adecuada. (ver figuras 3.17 y 3.18).

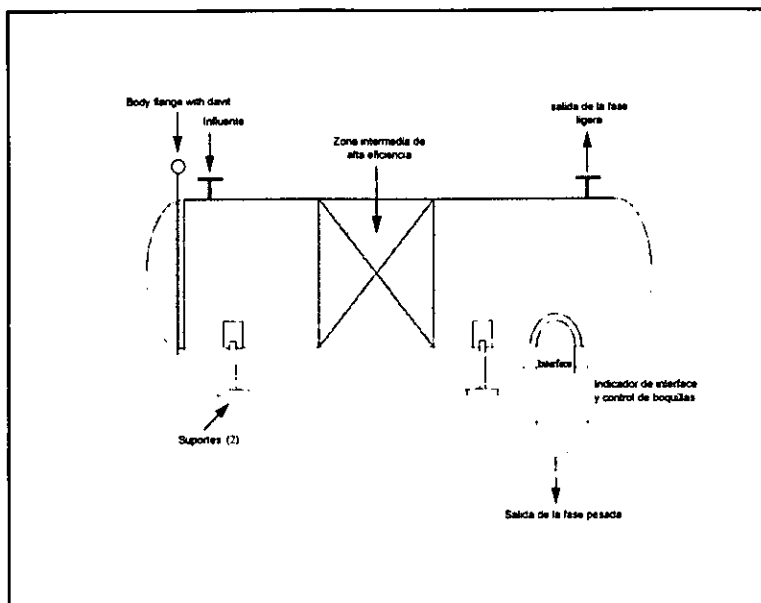


Figura 3.17. Geometría de un tanque coalescedor horizontal en donde la fase dispersa tiene la mayor gravedad específica.

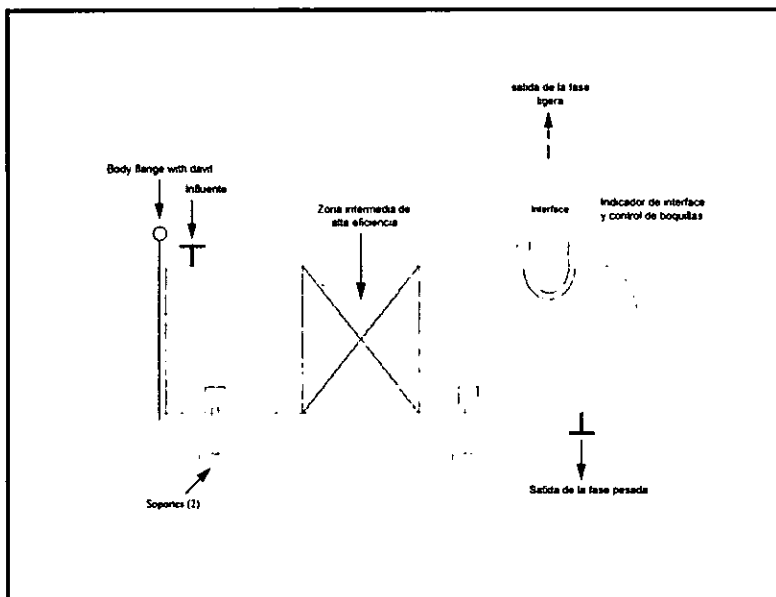


Figura 3.18. Geometría de un tanque coalescedor horizontal, donde la fase dispersa tiene gravedad específica más baja.

En coalescedores de flujo vertical, el arreglo debe permitir que las gotas que han coalescido se sedimenten o floten (figura 3.19). Así mismo estos tanques verticales requieren de un área de cimentación menor, y puede ser de diámetro mayor que uno de flujo horizontal.

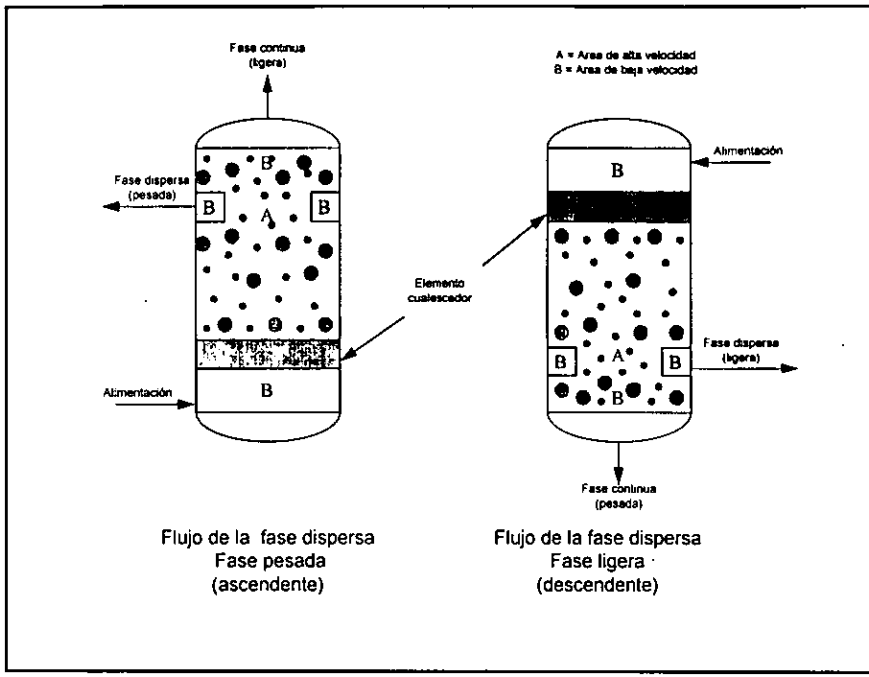


Figura 3.19. Geometría de tanques coalescedores verticales.

En párrafos anteriores se mencionó que la coalescencia se puede favorecer por medio de un proceso físico en el cual la emulsión es forzada a pasar por un medio poroso. La tabla 3.5. muestra los medios más comúnmente usados, así como sus aplicaciones principales.

Un caso especial es la separación de tres fases, donde el vapor es eliminado de dos fases líquidas. En la industria se han usado muchos arreglos para estos casos especiales y hay muy poca literatura que proveen bases de diseño, pero los separadores de tres fases no son muy comunes en refinerías. La figura 3.20 muestra un separador económico de tres fases.

Tabla 3.5. Medios comerciales coalescedores de alta eficiencia.

MEDIO	DIMENSION NOMINAL	OLEO o HIDROFILICO	APLICACION	CAIDA DE PRESION
Placas paralelas y corrugadas	de 1 a 4 plug. de espacio	ambos	Agua residual	Baja
Mallas de punto, metálicas, plásticas ó bicomponentes	10 a 500 $\mu\text{m}$	ambos	Recirculación de corrientes de columnas destiladoras, efluente de crudo desalado	Media
Lienzos multifibras	12-35 $\mu\text{m}$	ambos	Extractor recuperador de efluentes y refinados de gas natural licuado	Alta
Fibras comprimidas de vidrio, plástico o metal.	5-35 $\mu\text{m}$	ambos	Secado de turbocina o aceite para sellos.	Muy alta

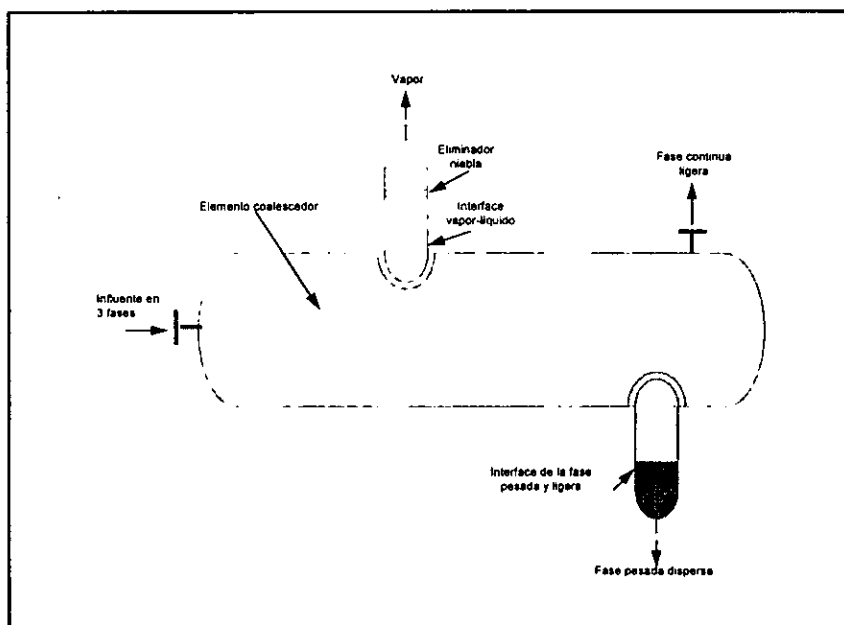


Figura 3.20. Configuración de un separador horizontal de tres fases que elimina el vapor de las dos fases líquidas.

Cualesquiera que sea el tipo o arreglo del coalescedor, un paso inicial para el diseño deberá estar basado en la Ley de Stokes, con la cual se calculará el tiempo de sedimentación de gotas grandes y permita el cálculo de las dimensiones del tanque.

### b.3. Centrifugación.

El proceso de separación final es similar al sistema anterior, se basa en el hecho de que las fases fluidas tienen diferentes densidades y momentos. La separación por centrifugación tiene lugar cuando la corriente de entrada es forzada a girar a alta velocidad dentro de un recipiente contenedor con entrada tangencial. El cambio en la dirección obliga a las gotas del líquido a desplazarse hacia la pared filtrante por efecto del momento. Finalmente, la fase sólida es separada de la líquida y esta última es tratada en un sistema convencional de separación con ayuda de un sistema químico, con calor y/o una electrocuagulación.

### c. Flotación por aire disuelto ("*Disolved air flotation*" -DAF-)

Métodos de tratamiento mecánicos para tratar emulsiones AC/AG a través de la flotación (FAD).

En una unidad de flotación, aire bajo presión (40 - 70 psig) se disuelve en el líquido que deba tratarse. Cuando se libera la presión, el líquido se sobresatura de aire y se forman pequeñas burbujas. Estas burbujas de un diámetro de 10 a 100 micras, tienen de ordinario una carga negativa pequeña. Pueden chocar con las partículas suspendidas en el líquido y uniéndose entre ellas dentro del flóculo mediante adhesión, adsorción o entrapamiento. Ya que la gravedad específica de esta partícula combinada aire-sólido o aire-líquido es menor que la del agua, la partícula subirá a la superficie; allí se combina con otras partículas para formar una espuma, o un flotante, que puede ser eliminado por desnatadores mecánicos.

Hay tres tipos de sistemas de flotación por aire disuelto: aeración directa, aeración parcial y recirculación del efluente. La experiencia ha mostrado que la recirculación del efluente es por lo común el más eficiente para la eliminación del aceite. Este incluye el sometimiento a presión y aeración de una corriente lateral del efluente clarificado. Entonces se mezcla esta corriente con la de desecho pretratada en el tanque de flotación. Puede emplearse en un producto químico (orgánico o inorgánico) rompedor de la emulsión en el desecho aceitoso para desestabilizar y aglomerar la suspensión coloidal de aceite. Es una práctica común en las plantas de tratamiento de desechos aceitosos alimentar el rompedor de emulsiones en el lado de succión de la bomba de levantamiento o en el tanque de mezclado instantáneo, y un coagulante inorgánico auxiliar en el lado de la

descarga de la bomba. Puede añadirse un polímero de peso molecular elevado a la corriente recirculada antes de que entre a la unidad de flotación.

La flotación puede limpiar gran cantidad de aceite suspendido en concentraciones que van de 200 a 5000 ppm, dependiendo de la naturaleza del hidrocarburo y de la emulsión formada.

En la mayoría de los casos, el hidrocarburo contenido en el efluente de un sistema de flotación puede llegar a ser menor a las 10 ppm de concentración.

### 3.3. Sustancias desemulsificantes

Como se ha mencionado, se emplean aditivos químicos para evitar la formación de emulsiones durante la refinación del crudo. Estos aditivos químicos ayudan en la remoción de agua y sólidos inorgánicos de la corriente de crudo y se conocen como rompedores de emulsiones ó desemulsificantes. El empleo de los desemulsificantes se extiende al tratamiento de corrientes acuosas donde la formación de emulsiones aceite-agua son las que se presentan con más frecuencia en los efluentes de refinería, las emulsiones agua-aceite son más habituales durante la explotación del crudo ya que las cantidades de hidrocarburo son mayores con relación al agua.

Se han propuesto varios mecanismos del funcionamiento de los desemulsificantes, pero en todos ellos se concluye que el desemulsificante debe alcanzar la interface de la gota emulsificada de hidrocarburo ó agua. En este punto, un desemulsificante destruye la tensión interfacial entre el hidrocarburo y el agua permitiendo a la gota dispersa coalesca, ascienda o sedimente según sea el caso.

El cómo funciona un desemulsificante no está claro ya que depende de las características del compuesto químico activo y de las correspondientes al desecho y/o emulsión a tratar. Es probable que un desemulsificante sea muy efectivo para cierto desecho como podría ser agua con hidrocarburo ligero e ineficiente si se tratara de agua con nafta o algún hidrocarburo pesado residual.

Los desemulsificantes deben de ser específicos para el sitio o tipo de crudo a tratar. Los desemulsificantes convencionales están formulados de los siguientes compuestos químicos básicos: poliglicoles, éster poliglicol, alcoholes, aminas de etoxilato, resinas de etoxilato, resinas de formaldehído fenol etoxilato, nonilfenoles etoxilato, alcoholes polihídricos y sales acidas sulfónicas. Los desemulsificantes comerciales pueden contener uno o varios ingredientes activos.

El grupo de resinas de etoxilato tienen pesos moleculares variables en su base resina, tiene diferentes cantidades y localizaciones del grupo etoxilato. Esas variaciones estructurales proporcionan un espectro muy amplio de solubilidades, tendencias en la neutralización de cargas y costo.

El proporcionar grados de calidad o eficacia en un desemulsificante es poco útil , con la posible excepción de las sales ácidas sulfónicas las cuales presentan una rápida adsorción del agua (cuando se trata de una deshidratación de crudo). Sin embargo, son necesarias altas dosis para lograr una eficiencia y por tanto el costo beneficio es nulo. Pero no se debe de descartar la posibilidad de que en ciertos casos puede ser la solución a un problema de desechos emulsificados.

Usualmente cada compuesto tiene un efecto diferente sobre una emulsión. Se pueden tener compuestos con un efecto sinérgico con otro compuesto, por ejemplo algún solvente orgánico (usualmente solventes orgánicos y alcoholes).

En emulsiones regulares, los agentes emulsificantes y las cargas eléctricas se deben neutralizar para lograr la coalescencia de las gotas de aceite. Para ello se requiere de dispositivos que proporcionen tiempos de retención para la sedimentación de sólidos y/o flotación de la fase aceitosa, Esto se logra con el empleo de separadores API, CPI, sistemas de flotación, etcétera.

Las dosis de desemulsificante pueden variar de 10 a 150 ppm incluyendo aquellos desemulsificantes de alto peso molecular. Los polímeros de alto peso molecular, por lo general son dosificados a concentraciones menores a 10 ppm si el sistema es acuoso y menor a 5 ppm si es de tipo aceitoso. En sistemas aceitosos los desemulsificantes son empleado para separar sólidos de los hidrocarburos.

En la recuperación y recirculación de hidrocarburos provenientes de corrientes acuosas de desecho es importante asegurar que la acumulación de hidrocarburos sea compatible con el químico empleado. Esta compatibilidad se puede ejemplificar cuando se usan polímeros de alto peso molecular y la emulsión está compuesta por agua, sólidos y grandes cantidades de asfaltenos. Las dosis superiores a 2 ppm pueden ser excesivas e incluso pueden estabilizar aún más la emulsión. Por lo tanto, los polímeros de alto peso molecular no son compatibles para tratar emulsiones de sólidos y asfaltenos en fase acuosa.

Entre los mecanismos más empleados para describir el funcionamiento de un desemulsificante es la neutralización de la doble capa, esta capa se presenta en soluciones con alto poder iónico, donde la habilidad de las especies iónicas permite una gran concentración de cationes para neutralizar la carga superficial. El efecto de este fenómeno es reducir el potencial zeta y el espesor de la doble capa de manera que las fuerzas repulsivas puedan ser destruidas, mientras que la superficie permanezca neutralizada. Sin embargo, la neutralización de las cargas produce una aglomeración muy débil de las partículas dispersas y por mecanismos hidráulicos pueden dispersarse nuevamente.

El método más efectivo para desestabilizar dispersiones secundarias es neutralizar la carga superficial por medio de la adsorción de una especie cargada. Los polielectrolitos son macromoléculas altamente cargadas que son empleadas para este fin. Cada molécula tiene un grado de actividad la cual es capaz de neutralizar la superficie cargada y también actúa como una liga entre las gotas dispersas. Los agregados son más estables y se produce la separación de aceite y agua.

Los polielectrolitos se pueden clasificar como catiónicos, aniónicos o no-iónicos dependiendo de la carga residual del polímero en solución. Algunos ejemplos de cada tipo de polímero se muestran en la tabla 3.6.


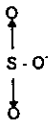
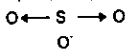
En solución, los polielectrolitos están dissociados en un macro-ión polivalente y un gran número de iones dispersos de cargas contrarias. Los macro-iones son de una estructura en cadena larga que se posesiona como una "cuña" al rededor de



la fase dispersa. Se puede entender cómo un polímero catiónico penetra la doble capa para neutralizar las cargas negativas en la superficie de una gota, sin embargo, no es tan simple de entender como un polielectrolito aniónico puede actuar de la misma forma.

Es posible entender el mecanismo mediante (figura 3.21) el cual el polielectrolito se aproxima a la capa doble (a) y los iones de cargas iguales son repelidos (b). La carga negativa permite al macroion ser atraído por los cationes de la superficie de la gota, una vez que se han aproximado, las fuerzas de Van Der Waals capturan al macro-ion en la gota y se presenta un reacomodo de cargas para formar una capa doble extendida (c), con lo anterior se establece un aglomerado de gotas de fase dispersa. Como los polímeros son polielectrolitos y están cargados a todo lo largo de su estructura, el mecanismo descrito se puede repetir varias veces sobre las gotas de la fase dispersa.

Tabla 3.6. Ejemplos de polielectrolitos catiónicos, aniónicos y no-iónicos

DESCRIPCION DEL POLIELECTROLITO	TIPO DE ESTRUCTURA	GRUPO FUNCIONAL	EJEMPLO
Catiónico	Aminas	R <sup>+</sup> -N-R H	$-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+\text{H}_2)_n\text{-Cl}^-$ Hidrocloruro de polietilamina
	Cuaternaria	R -N-R <sup>+</sup> R <sup>+</sup>	$-(\text{CH}_2\text{-CH})_n-$  Poli(N+metil-4-vinil cloropiridina)
No-iónico	Poliamida	O -C-NH <sub>2</sub>	$-(\text{CH}_2\text{-CH})_n-$ C=O NH <sub>2</sub> Poliacrilamida
	Polialcohol	-OH	$-(\text{CH}_2\text{-CH})_n-$ OH Polivinil alcohol
Anionico	Carboxilico	O -C=O <sup>-</sup>	$-(\text{CH}_2\text{-C})_n-$ R C O <sup>-</sup> Acido poli(meta)acrilico
	Sulfónico		$-(\text{CH}_2\text{-CH})_n-$  Polivinil sulfonato.

Adicionalmente a los compuestos desemeulsificantes ya señalados, se pueden mencionar los siguientes: Brumuro de tetrabutil amonio, bromuro de tributilmetil amonio, cloruro de tetrabutilfosfato, bromuro de tetrabutilfosfato (Merck), bromuro de sodio (Fisher), dodecano (Fluka) y Dodecanato de sodio (Sigma).

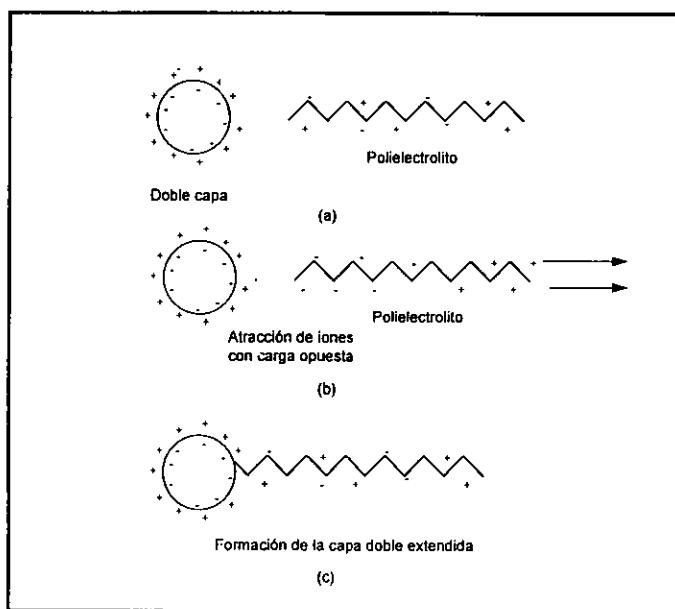


Figura 3.21. Mecanismo de desestabilización con un polielectrolito (secuencia de eventos).

### 3.1.3 Criterios de selección de desemulsificantes

La estabilidad de las emulsiones puede romperse a través del debilitamiento de la película que separa a las gotas de aceite emulsificadas, esto incrementa la tasa de coalescencia y propicia la separación de fases.

Para asegurar que el desemulsificante a seleccionar cumpla con los objetivos planteados deberá cumplir con las siguientes características<sup>6</sup>:

1. El desemulsificante debe particionarse o difundirse en toda la fase acuosa.
2. La concentración del desemulsificante en la gota debe ser suficiente para que cubra toda la interface aceite-agua.
3. La actividad interfacial del desemulsificador debe ser lo suficientemente alta para neutralizar el gradiente de tensión interfacial de tal forma que acelere la tasa de adelgazamiento de la película favoreciendo la coalescencia.
4. Se debe conocer el contenido de aceite, agua, sales y sólidos del fluido antes y después de la realización de pruebas de jarras.
5. Composición de la calidad de la interfase de los fluidos.
6. Costos asociados a la operación y químicos comerciales para el tratamiento de la emulsión.
7. Cantidad de desecho aceitoso y agua generados.

<sup>6</sup> Darsh T. Wasan, Krawczyk M. A. "Chemical Demulsification of Petroleum Emulsions Using Oil-Soluble Demulsifier". Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30, 367-375.

# CAPITULO 4:

## Sistemas y tecnologías de separación de hidrocarburos en lodos y agua de desecho

---

### 4.1. Sistema y tecnologías.

#### 4.1.1 *Sistemas de separación convencionales*

El método usual para prevenir el escape del aceite en las refinerías, involucra el drenaje y sistemas de recolección, más los separadores de aceite tipo gravedad de suficiente capacidad para eliminar el aceite y sedimento del agua de desecho. Los separadores principales pueden ser complementados por separadores auxiliares, localizados en los puntos en donde pueda ser ventajoso tratar separadamente las aguas de desecho; tal arreglo permite la recolección del aceite en el punto de origen y prevenir la entrada al separador principal.

#### a) Separador Aceite-agua

Todos los separadores principales en una refinería deberán ser de un diseño y tamaño adecuado para eliminar eficientemente el aceite separable. La función de los separadores tipo gravedad depende sobre todo de la diferencia en gravedad del aceite y agua. La velocidad de flujo a través del separador, tiempo de sedimentación y el diseño del separador son factores importantes para el comportamiento efectivo.

Los separadores tipo gravedad son empleados muy frecuentemente en la industria petrolera.

Los separadores en las refinerías son construidos en dos o más canales paralelos para mantener la continuidad de la operación cuando los canales individuales son drenados para reparación, limpieza o inspección.

Para determinar la susceptibilidad de la separación del agua de desecho aceitosa, se han hecho pruebas que indican de una manera aproximada, el grado de separación del aceite y del agua a través de un dispositivo de separación diferencial de la gravedad. De estas pruebas se menciona que los separadores de gravedad no proveen el paso de todo el aceite emulsificado, las emulsiones deben de romperse antes de que sean descargadas al sistema de drenaje si los aceites están contenidos en un separador.

Cuando hay cantidades de desecho aceitoso en ciertas áreas de la refinería, puede ser ventajoso proveerse de separadores auxiliares para eliminar la mayor parte del aceite antes de que el agua sea descargada al sistema principal de drenaje.

Dentro de los separadores aceite/agua tipo gravedad, los dispositivos instalados comunmente en las refinerías son:

b) Separador API tipo gravedad

Los datos de comportamiento de este separador deberán incluir como mínimo:

1. Diseño básico del separador.
2. Comparación de la velocidad de flujo real con la velocidad de flujo de diseño.
3. Aceite contenido en el influente y efluente.
4. Sólidos suspendidos en el influente y efluente.
5. La gravedad específica del aceite eliminado (después de sedimentar y filtrar el agua eliminada).
6. Temperatura de operación.
7. La gravedad específica del agua en el efluente.
8. El porcentaje de aceite en el influente que sea susceptible a la separación medido por el método AP 734-B.

El diseño del proceso de un separador API está basado puramente en estimaciones arbitrarias concernientes a la diferencia de la gravedad específica y el tamaño promedio de la partícula entre el aceite y el agua.

c) Interceptor de placas Paralelas

El agua es básicamente desaceitada en los interceptores de aceite tipo gravedad, consistiendo de un flujo de baja velocidad, en el que los glóbulos de aceite ascienden hacia la superficie del agua. El aceite flotante es retenido por un deflector en el extremo del pozo del separador.

Como un principio para mejorar la intercepción del aceite, Shell introdujo en 1960 un interceptor de aceite de placas paralelas (PPI) el cual garantiza una mejor separación por la intercepción de las placas dentro del cárcamo. Cientos de interceptores de placas paralelas son utilizados ahora en las refinerías de todo el mundo, ya que este interceptor realiza grandemente la eficiencia de separación tipo gravedad.

El uso del interceptor es puesto a disposición bajo licencia de la organización Shell. Básicamente es un separador API con placas de acero longitudinalmente instaladas paralelamente a lo largo del eje a la horizontal. La sección transversal del separador, mirando en la dirección del flujo es esquemáticamente mostrada:

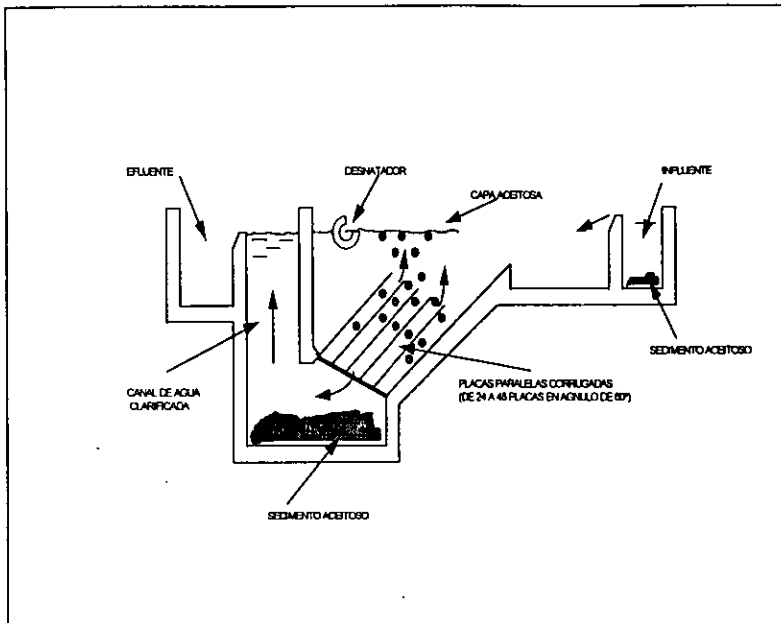


Figura 4.1. Interceptor de Placas Paralelas por Shell.

En la elevación de los glóbulos de aceite, éstos son coagulados abajo de la superficie de cada placa, deslizándose de la placa y elevándose a la superficie a través de los canales del flujo de aceite. El sólido sedimentado se desliza del extremo de la superficie de la placa a través de los canales de sedimento hacia el piso del separador.

Sin embargo, la experiencia ganada con el interceptor de placas paralelas se ha desarrollado un modelo más avanzado; es decir, un interceptor de Placas Corrugadas (CPI).

Las ventajas básicas sobre el PPI son el menor costo, la facilidad de limpieza y el uso de placas a prueba de corrosión.

#### d) Interceptor de Placas Corrugadas

El interceptor de placas corrugadas fue desarrollado para responder a la necesidad de una mayor eficiencia en la eliminación del aceite y lodo del agua de desecho de las refineras. El interceptor, consiste de una caja rectangular reforzada con plástico o estructura soportada, abierta en ambos extremos para

permitir que la corriente principal fluya a través de la unidad. En el interior de la caja se encuentra una caja de placas que está unida a la estructura soportada. Dependiendo de la capacidad deseada, la caja de placas consiste de 24 ó 47 hojas plásticas corrugadas montadas paralelamente una a otra, de aproximadamente 1.9 cm ó 3.81 cm separadas en la estructura. las dimensiones estándar globales de la caja CPI son 96.5 alto x 42 cm ancho x 175.6 de fondo. (ver figura 4.2).

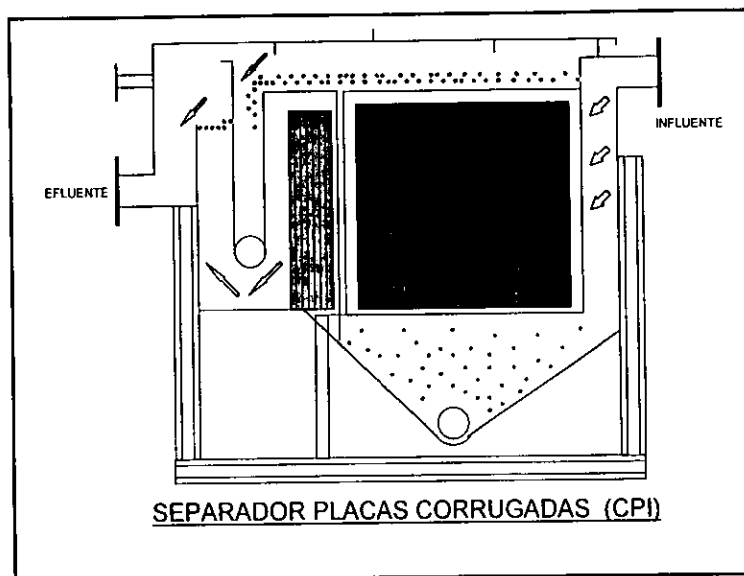


Figura 4.2. Interceptor de Placas Corrugadas.

Ambos extremos de la placa corrugada están unidos a un sistema de canal para la eliminación de los líquidos y sólidos recolectados. La unidad entera está instalada en la losa del separador en una manera inclinada con un ángulo de  $45^\circ$ , con las placas en dirección transversal y paralelamente a la horizontal del fondo en dirección longitudinal.

Para lograr una distribución uniforme del líquido, se coloca una placa deflectora que canaliza uniformemente la corriente principal hacia los canales corrugados.

Ya que las placas están instaladas en un ángulo inclinado, conforme la corriente separada pasa a través del interceptor, los materiales pesados acumulados caen desde la superficie de las corrugaciones al fondo del interceptor, en donde entran al sistema de canales. Los canales guían la materia hacia el fondo de la fosa colectiva, lejos de la corriente principal. Las placas espaciadas cercanamente

producen un flujo laminar y los sólidos viajan solamente una corta distancia para alcanzar las corrugaciones, proporcionando las condiciones ideales para una rápida separación por gravedad.

El aceite, u otros materiales con una gravedad específica menor que la corriente transportada, ascienden a las cimas de las corrugaciones conforme la corriente pasa a través del interceptor. Este material es ligero y viaja hacia las cimas de las corrugaciones hasta que entra al sistema de canal en el extremo del interceptor. De aquí el material es dirigido al extremo de la fosa, otra vez lejos de la corriente principal para evitar el peligro de entrada; entonces rápidamente es enviado por un rebosamiento en la fosa del acumulador o algún otro aparato.

#### d.1) Aplicaciones

El interceptor de placas corrugadas es un aparato para la separación heterogénea de sustancias mezcladas, transportada en un líquido tal como el agua. La unidad es única y el material es un tanto ligero como pesado en el flujo de la fase, pudiendo ser eliminado de la corriente. Algunos usos típicos son los siguientes:

1. Refinerías de aceite. En refinerías en que se requieren excelentes métodos de control de contaminación para la separación de aceite y lodos de las corrientes de desecho.
2. Plantas químicas. Separación del aceite insoluble de las plantas químicas y lodos de las alcantarillas.
3. Plantas de aceite natural. Para la separación de grasas y otras sustancias orgánicas.
4. Procesamientos de remolacha azucarera. Para la eliminación de la arena y arcilla.
5. Procesamiento de maíz y papa. Para la recuperación de la fécula.
6. Plantas fertilizadoras. Para la separación del yeso de los ácidos fosfóricos.

El primer interceptor de placas "Heil" vendido en los Estados Unidos para una fosa de separación fue en Argo, Illinois, terminal de la Shell Oil Company. Uno de los usos populares del aparato en Europa es en la industria del aceite en donde utilizan métodos de control de contaminación para la separación de las impurezas del agua de desecho. Indudablemente existen otras muchas industrial que utilizan agua en grandes cantidades, en donde estas unidades cumplen una función muy útil como en las fabricas, plantas químicas industriales, petroquímicas y las industrias metalmeccánicas primarias.

#### d. 2) Ventajas

**Compacto:** el tamaño compacto del interceptor de placas corrugadas es una de sus ventajas principales. Para una corriente dada conteniendo por ejemplo, 2000 mg/l de aceite en el efluente del separador de un interceptor de placas corrugadas contendrá menos de 20 mg/l de aceite, comparado con el interceptor de aceite tipo deflector el cual contendrá 100 mg/l de aceite. Por lo tanto, para un contenido de aceite dado de la descarga, el interceptor de placas corrugadas requerirá solamente un 20% del espaciado de un separador tipo deflector. En resumen, promueve el ahorro de espacio y reduce los requerimiento del terreno, el interceptor de placas corrugadas puede ser arreglado en pilas.

1. No utiliza partes móviles. No hay partes móviles en la unidad, tampoco desgaste, ya que no hay raspadores o agitadores, por lo cual los costos de mantenimiento prácticamente no existen.
2. Resistencia a la corrosión. La unidad es construida 100% de materiales plásticos. Resistencia a las formulaciones ácidas o alcalinas.
3. Sin obstrucción. Las unidades normalmente se limpian por si mismas, ya que el flujo de lodos en las "cimas" de las corrugaciones bajo modelos favorables, esta unidad tiende a limpiarse. La superficie brillante y lisa de la caja plástica y de las hojas, minimiza la acumulación de la materia extraña. Por lo tanto, si la obstrucción ocurriera, la unidad puede ser limpiada mediante un flujo con manguera.

La unidad puede también removerse de la cámara para limpiarse mecánicamente.

Eficiencia. Las unidades tienen una eficiencia del 98%. Los resultados reportados indican la eliminación de todas las partículas mayores a 10 micrones.

Menor Costo. El tamaño compacto de la unidad permite menores costos totales de construcción, siendo ligera y fácil de manejar, los costos de construcción son al mínimo y por lo tanto, la carencia de partes móviles, hace que los costos de mantenimiento sean también mínimos.

Flujo Laminar. El uso de placas corrugadas crea un flujo laminar el cual es ideal para la separación tipo gravedad y no puede ser obstruida en las grandes secciones transversales de los interceptores convencionales.

#### d.3) Datos comparativos en Refinería de los Separadores de Agua de Desecho.

Las capacidades relativas de los tres tipos comunes de separadores usados en refinerías, están ilustrados en la siguiente tabla:



Dispositivo	Caso I (ppm aceite) descarga	Caso II (m <sup>2</sup> ) de área superficial
Separador API tipo Gravedad	100	930
Interceptor de Placas Paralelas	25	232
Interceptor de Placas Corrugadas	20	186

Así, para una corriente conteniendo 2000 mg/l de aceite en el efluente del separador API contendrá 100 mg/l de aceite, El PPI Y CPI 25 y 20 mg/l respectivamente. O alternativamente, para un contenido de aceite dado en la descarga, el separador API requerirá 4 veces del área superficial. Puesto que el separador de cualquier tipo de placa puede ser arreglado en pilas, los requerimientos del terreno son, por lo tanto, mucho más pequeños. El tamaño compacto, costo y peso del interceptor de placas corrugadas, acopladas con la operación automática, lo hacen entonces ideal para uso general.

#### 4.1.2. Flotación

La flotación es un proceso para separar sólidos de baja densidad o partículas líquidas de una fase líquida. La separación se lleva a cabo introduciendo un gas (normalmente aire) en la fase líquida, en forma de burbujas. La fase líquida se somete a un proceso de presurización para alcanzar una presión de funcionamiento que oscila entre 2 y 4 atm., en presencia de suficiente aire para conseguir la saturación de aire del agua. Luego este líquido saturado de aire se somete a un proceso de despresurización llevándolo hasta la presión atmosférica por paso a través de una válvula reductora de presión. En esta situación, y debido a la despresurización se forma pequeñas burbujas de aire que se desprenden de la solución. Los sólidos en suspensión o las partículas líquidas (por ejemplo, aceite o petróleo) flotan debido a que estas pequeñas burbujas, asociándose a los mismos, les obliga a elevarse hacia la superficie. Los sólidos en suspensión concentrados pueden separarse de la superficie por sistemas mecánicos. El líquido clarificado puede separarse cerca del fondo, y parte del mismo puede reciclarse (figura 4.3). En la figura 4.4 se recoge el diagrama de un sistema de flotación sin reciclaje.

En el campo de tratamiento de aguas residuales, la flotación se usa para los siguientes objetivos: 1) separación de grasas, aceites, fibras, y otros sólidos de baja densidad, de las aguas residuales; 2) espesamiento de lodos procedentes de los procesos de lodos activados; 3) espesamiento de los lodos floculados químicamente resultante de los tratamientos de coagulación química. Una calidad superior de los efluentes (efluentes conteniendo porcentajes menores de sólidos en suspensión), y un ahorro de energía pueden conseguirse con sistemas por flotación con reciclaje.

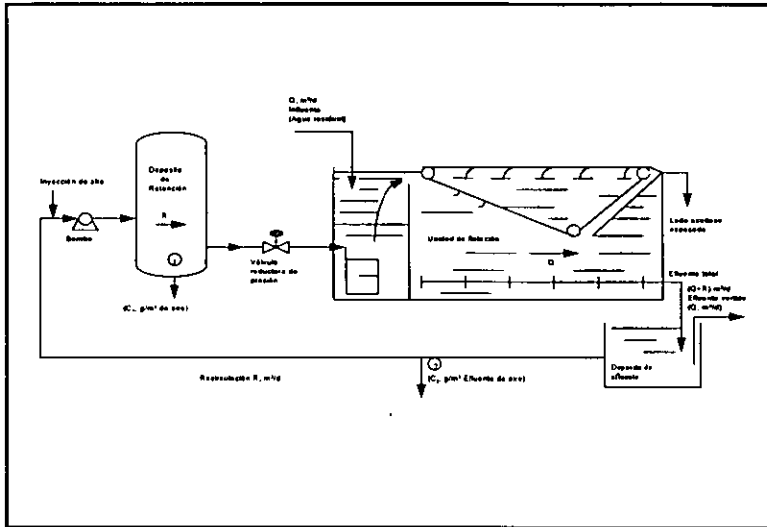


Figura 4.3 Sistema de flotación con recirculación.

Los componentes básicos de un sistema de flotación son : 1) bomba de presurización; 2) sistema de inyección de aire; 3) tanque de retención (para conseguir un contacto de aire-líquido); 4) válvula reductora de presión, y 5) tanque de flotación.

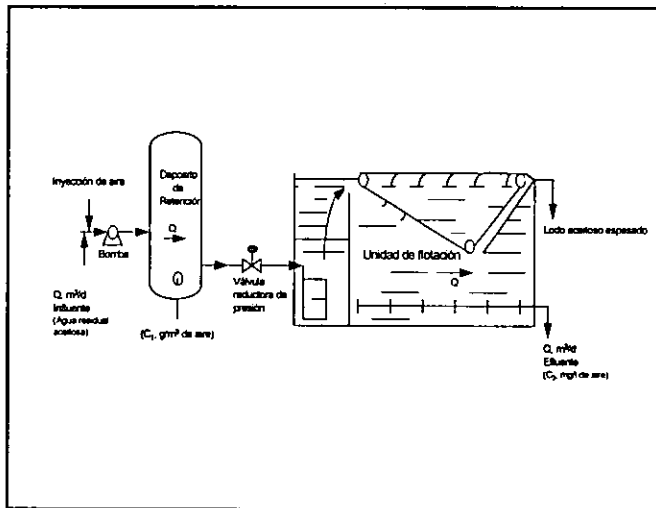


Figura 4.4. Sistema de flotación sin recirculación.

### **4.1.3. Desemulsificadores electrostáticos**

Los desemulsificadores electrostáticos se han empleado por muchos años en la desalación del petróleo crudo. Las emulsiones generadas en este proceso son ligeramente inestables y fácilmente destruidas. En el caso de emulsiones altamente estables se emplean sistemas de filtración y otros procedimientos como los químicos, térmicos y/o mecánicos (vistos anteriormente) que invariablemente requieren de la aplicación de una energía elevada de activación. En el caso de los desemulsificadores electrostáticos son una excepción, cuando es empleada correctamente. El método eléctrico de desemulsificación es el sistema más efectivo y conveniente disponible, la única desventaja es la eficiencia que tiene sobre emulsiones agua/aceite, la cual es mayor que la lograda en sistemas aceite/agua.

Los electrodesemulsificadores deben ser diseñados de tal manera que la generación del campo eléctrico no provoque un corto circuito, para ello se deben emplear electrodos aislados preferentemente con materiales de fibra de vidrio. Un de los parámetros que se deben considerar en el diseño de estos dispositivos es la distancia entre los electrodos, los cuales están bajo un arreglo concéntrico con lo cual se incrementa la tasa de desemulsificación. La tasa de desemulsificación puede incrementarse empleando una frecuencia alta (10 kHz) en lugar de la baja frecuencia (50Hz) de voltaje alterno.

Existen diferentes parámetros, modelos y criterios para el diseño y selección del dispositivo más adecuado para tratar emulsiones en especial del tipo aceite/agua. Sin embargo, se ha visto que es muy importante realizar pruebas a nivel laboratorio y/o piloto para determinar el sistema o configuración del dispositivo y el tiempo de residencia requerido. En principio cualquier arreglo debe contar con dos electrodos (condensador) entre los cuales la emulsión será transportada. Los tres siguientes arreglos son los más empleados.

- a. Desemulsificador de petróleo. Este diseño contiene un electrodo metálico, el otro es la fase acuosa, que actúa como medio coalescente por sí mismo, de forma que el campo eléctrico actúa entre el metal y la frontera. La ventaja de este dispositivo es que el área superficial del electrodo es mínima con lo cual es posible alcanzar altos rendimientos. La desventaja es la fluctuación de distancias entre los electrodos, otra desventaja es que se requieren de volúmenes relativamente grandes.
- b. Desemulsificador cilíndrico. Dos electrodos concéntricos donde uno de ellos es una barra cilíndrica interna, tiene la ventaja de lograr una desemulsificación completa. La desventaja es el alto costo de operación a causa del campo eléctrico que se tiene que lograr para lograr la desemulsificación.
- c. Desemulsificador de placas. Este desemulsificador consiste de placas paralelas donde todas las placas o sólo algunas pueden estar aisladas. La ventaja incluye una definición en la separación de electrodos, un campo eléctrico

resultante capaz de ser controlado mediante la regulación del voltaje requerido y se puede construir en módulos. La desventaja incluye la posibilidad de varios efectos por la edad de las placas y el rápido agotamiento de las mismas.

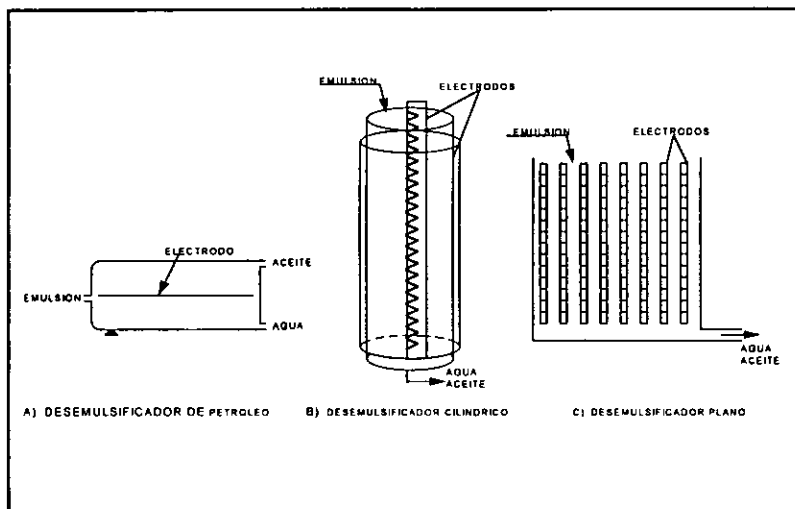


Figura 4.5. Dispositivos de electrodesemulsificación.

## 4.2. Criterios de diseño

### 4.2.1. Separadores API: Principios básicos de diseño

Los principios básicos de diseño de la separación por la diferencial de la gravedad pueden ser expresados matemáticamente y aplicados cuantitativamente. Cuando una partícula se mueve libremente en un fluido y es sujeta a la fuerza gravitacional, la velocidad de ascenso o sedimentación con respecto al fluido llega a ser constante cuando la resistencia al movimiento es igual al peso de la partícula en el fluido. En otras palabras, la resistencia al movimiento de una partícula en un medio líquido es igual al peso efectivo de la partícula cuando la velocidad final ha sido alcanzada, ejemplo, cuando la aceleración causada por la gravedad llega a ser cero. La ecuación general para esta resistencia, fue propuesta por Newton y es:

$$D_F = CA (P_w V^2 / 2) \quad (1)$$

Donde:

$D_F$  = resistencia al movimiento de la partícula en un medio líquido, dinas.

$C$  = coeficiente de resistencia al movimiento (adimensional).

$A$  = área proyectada de la partícula (glóbulo de aceite) en  $\text{cm}^2$ .

$P_w$  = densidad del medio líquido (agua en  $\text{g/cm}^3$ )

$V$  = velocidad final de la partícula (glóbulo de aceite) en el medio líquido (agua),  $\text{cm/seg}$ .

La ecuación para el peso efectivo de la partícula es:

$$W = (\pi D^3) / (P_w - P_o) g \quad (2)$$

donde:

$W$  = peso efectivo de la partícula (glóbulo de aceite) en el medio líquido (agua) en dinas.

$D$  = diámetro de la partícula (glóbulo de aceite), en  $\text{cm}$ .

$P_o$  = densidad de la partícula (glóbulo de aceite),  $\text{g/cm}^3$

$g$  = aceleración causada por la fuerza de la gravedad,  $981 \text{ cm/s}^2$

Igualando las fórmulas (1) y (2):

$$CA (P_w V^2/2) = (\pi D^3/6) (P_w - P_o) g \quad (3)$$

Puesto que la partícula es una esfera:

$$A = (\pi D^2 /4)$$

$$C \pi D^2/4 (P_w V^2/2) = (\pi D^3/6)(P_w - P_o) g$$

Simplificando términos:

$$(\pi D^2/4) (V^2/2) (6/\pi D^3) = (P_w - P_o)g/(C P_w)$$

$$3/4 (V^2/D) = (P_w - P_o) g / C P_w$$

La velocidad de ascenso es:

$$V = \sqrt{(4D/3)[(P_w - P_o) g / C P_w]} \quad (4)$$

La ecuación para la resistencia al movimiento de una partícula esférica pequeña esta dada por su velocidad final:

$$D_F = 3 \pi \mu D V \quad (5)$$

Donde:

$\mu$  = viscosidad absoluta del agua de desecho turbia a la temperatura de operación, en poises.

Si  $W$  en la ecuación (2) se iguala a  $D_F$  en la ecuación (5), se obtendrá una nueva expresión para  $V$ , por la sustitución de  $V_r$ , la velocidad de ascenso de los glóbulos de aceite (cm/seg), para el término general  $V$ , da lugar a la bien conocida Ley de Stokes para la velocidad final de esferas en un medio líquido seria aplicable a la velocidad de ascenso de los glóbulos de aceite en el agua como:

$$V_r = (g/18\mu)(P_w - P_o) D^2 \quad (6)$$

Esta ecuación incluiría teóricamente un coeficiente de deformación dependiendo de las viscosidades relativas del aceite y del agua; sin embargo, en la práctica, el coeficiente no requiere una estimación de la velocidad de ascenso para los pequeños glóbulos de aceite en el agua de desecho. Las ecuaciones (5 y 6) son estrictamente correctas sólo cuando el Número de Reynolds de la elevación de la partícula (basado en el diámetro de la partícula) es menor de 0.5.

Teóricamente, la consideración nos daría la naturaleza deformable de un glóbulo de aceite al elevarse a través de un medio líquido por el cambio de forma causado por el contacto con el líquido a través del cual se eleva. Este cambio de forma da como resultado un flujo interno, ya que la resistencia al movimiento de la partícula es minimizado, y se obtienen velocidades de ascenso mayores. Lo anterior expresado en término de viscosidades de la partícula y del medio como sigue:

$$C_v = (2/3 + \mu_1/\mu_2)/(1 + \mu_1/\mu_2)$$

Donde:

$C_v$  = coeficiente de deformación teóricamente aplicable a la ecuación (6);  
 $\mu_1$  y  $\mu_2$  = viscosidad absoluta de la partícula y del medio respectivamente.

Si esta corrección para el flujo interno es aplicada a la ecuación (6) Ley de Stokes, para la determinación de la velocidad de ascenso de una partícula de aceite en el agua sería:

$$V_t = (1/C_v)(1/18)(g/\mu)(P_w - P_o) D^2 \quad (6a)$$

Donde:

$V_t$  = velocidad de ascenso del glóbulo de aceite (0.15 cm de diámetro) en el agua de desecho, cm/min

Sin embargo, en la aplicación de esta ecuación para el diseño de los separadores del agua de desecho, el factor  $C_v$  puede ser omitido para propósitos prácticos, porque este valor es muy cercano a la unidad por las viscosidades del aceite al ser separado del agua de desecho de las refineries.

a) Tamaño y gravedad de los glóbulos de aceite.

La aplicación de la ecuación (6) a los glóbulos de aceite en el agua de desecho, ha sido investigada y determinada a partir de los resultados de los experimentos y de los datos de operación de la planta para el diseño de los separadores del agua de desecho, basados en la velocidad de ascenso de los glóbulos de aceite que tienen diámetro de 0.015 cm. Este tamaño de glóbulos ha sido adoptado arbitrariamente para los propósitos de diseño porque los experimentos de

laboratorio y el estudio de los datos en las plantas indican que se obtienen satisfactorias remociones de aceite cuando el diámetro de la partícula es de 0.015 cm.

Con un valor de 0.015 cm para D en la ecuación (6), la velocidad de ascenso de tales glóbulos de aceite en el agua de desecho puede ser expresado en cm/min.

$$V_t = 0.0241 (S_w - S_o / \mu) \quad (7)$$

Donde:

$V_t$  = velocidad de ascenso del glóbulo de ascenso (0.015 cm de diámetro) en el agua de desecho, cm/min.

$S_w$  = gravedad específica del agua de desecho turbia a la temperatura de diseño del flujo.

$S_o$  = gravedad específica del aceite de desecho a la temperatura del flujo.

b) Criterio básico de diseño.

La ecuación (7) puede ser aplicada en el diseño de las cámaras del separador rectangular si los glóbulos de aceite en las aguas de desecho tienen 0.015 cm de diámetro y el flujo del agua de desecho es uniforme y libre de corrientes en remolino. La existencia de tales condiciones ideales está limitada en los separadores de las refinerías.

El diseño de la cámara de un separador rectangular está basado principalmente en 3 relaciones:

Area Horizontal Mínima  $A_H$ , expresada como:

$$A_H = F(Q_m/V_t) \quad (8)$$

Donde:

F = factor para contrarrestar los efectos de turbulencia.

$Q_m$  = Flujo del agua de desecho,  $\text{cm}^3/\text{min}$

Area Mínima Vertical de la Sección Transversal,

$A_c$ , calculada de la fórmula:

$$A_c = Q_m / V_H \quad (9)$$



Donde:

$V_H$  = velocidad horizontal del flujo no mayor de 15 veces la velocidad de ascenso y ni excedida 0.91 m/min.

Relación Mínima Profundidad/Ancho de 0.3:

$$d/B = 0.3 \quad (10)$$

c) Area horizontal mínima del separador

En un separador ideal, por ejemplo, aquel en el que no existe turbulencia o remolinos, la eliminación de una suspensión dada es una función de la descarga dividida por el área superficial, o de la velocidad de ascenso. La velocidad de rebose tiene las dimensiones de velocidad. Cualquier glóbulo de aceite cuya velocidad de ascenso sea igual o mayor que la velocidad de rebose, será removido en un separador ideal. Así, cualquier partícula cuya velocidad de ascenso es igual o mayor que la profundidad del agua dividida pro el tiempo de retención, alcanzará la superficie aunque parta del fondo de la cámara. Cuando la velocidad de ascenso es igual la velocidad de rebose de la relación es expresada como:

$$V_t = d_i/T_i = d_i/L_i B_i / Q_m = Q_m/L_i B_i = V_o \quad (11)$$

Donde:

$d_i$  = profundidad del agua de desecho en el separador ideal, cm.

$T_i$  = tiempo de retención en el separador ideal, min.

$L_i$  = longitud del separador ideal, cm

$B_i$  = ancho del separador ideal, cm

$V_o$  = velocidad de rebose, cm/min.

La ecuación (11) establece que el área superficial requerida para un separador ideal es igual al flujo de agua de desecho dividida por la velocidad de ascenso del glóbulo de aceite.

En trabajos realizados con anterioridad (López Lorenzo: Diseño y Experimentación de un Separador Aceite-Agua en Aguas de Desecho de Refinerías) recomienda un desecho el cual se basó en un glóbulo de aceite de 0.02 cm de diámetro. pero con un factor de seguridad de 2.4 aplicado al área superficial. En pruebas con separadores superficiales de tipo experimental indican que el factor F, como se muestra en la ecuación (8), esta basado en los efectos de turbulencia. Como resultado de dichos estudios experimentales, un factor de 1.2 es recomendado para permitir un corto circuito.

Para los efectos de turbulencia, Camp., muestra que éste aumenta con la velocidad de eliminación deseada y con la relación de velocidad horizontal promedio a velocidad de ascenso de la partícula,  $V_t$ .

El producto del factor (corto circuito) y los rendimientos del factor de turbulencia  $F_1$ , por el cual el área superficial del separador ideal es multiplicado para obtener el área superficial requerida en un separador real.

El método de diseño muestra que el valor del área horizontal  $A_H$ , no es determinada directamente, pero valores aceptables de ancho y profundidad son establecidos, primero, con las relaciones mostradas en las ecuaciones (9) y (10). La longitud es entonces calculada de la fórmula:

$$L = (V_H/V_t)d \quad (12)$$

donde:

$L$  = longitud de la cámara del separador, en cm.

La ecuación (12) es derivada a partir de la ecuación (8) como sigue:

$$A_H = L_B = F (Q_m/V_t)$$

$$L = F (V_H/V_t)(A_c/B) = F (V_H/V_t)(B_d/B)$$

$$L = F (V_H/V_t) d$$

d) Área mínima de la sección transversal de un separador.

El propósito de esta especificación es limitar la extensión de la turbulencia, la cual afectará la operación del separador. Los efectos de turbulencia, explicados en los párrafos precedentes aumentan con la relación de la horizontal a la velocidad de ascenso. Teóricamente, se puede compensar el efecto de la turbulencia disminuyendo la velocidad de ascenso. Una velocidad máxima de relación  $V_H/V_t$  de 15 a 1 es la más recomendable.

Un valor máximo de  $V_H$  de 0.91 m/min no es excesivo y puede ser usado como un criterio para el diseño de los separadores de acuerdo con las recomendaciones propuestas en este capítulo.

e) Relación mínima de profundidad-ancho.

Así como la velocidad horizontal máxima, la relación profundidad-ancho tampoco está sujeta a un análisis teórico. Sin embargo, las pruebas realizadas en los separadores experimentales<sup>7</sup> indican que, para cámaras con la misma área superficial, la influencia de la profundidad en la relación del aceite no es tan marcada hasta que la relación profundidad ancho es menor de 0.3. Con los valores de relación profundidad ancho de 0.2 existe una apreciable disminución en la eliminación, cuando las comparaciones son hechas con cámaras que tienen valores mayores de d/B.

No obstante, una relación recomendable de profundidad-ancho puede ser de 0.5.

f) Número y dimensiones básicas de los canales en el separador.

En la explicación de las 3 relaciones recomendadas para el diseño de un separador, puede encontrarse que 2 o más canales paralelos requerirán el conocimiento de las limitaciones prácticas necesarias para la instalación y operación de los limpiadores necesarios. Entre estas limitaciones se encuentran:

1. Los canales de los separadores equipados con limpiadores normalmente están limitados a un ancho de 6.09 m.
2. En el efecto disturbante de la operación de los limpiadores en las aguas poco profundas se recomienda que el ancho mínimo del agua sea de 0.9 m.
3. Se recomienda como primera consideración el uso de secciones paralelas para que así una unidad esté disponible para uso cuando sea necesario que una unidad paralela sea puesta fuera de servicio para propósitos de reparación y/o mantenimiento.

Se ha demostrado experimentalmente<sup>8</sup> que las características hidráulicas son mejoradas por el incremento y reducción de la longitud y ancho respectivamente. Dentro de los límites recomendados de diseño, al mejorarse la retención del aceite se mejoran las características hidráulicas. Un canal largo tiene el efecto de minimizar la influencia disturbante en las zonas de entrada y salida.

Por lo tanto, un separador debe de ser diseñado dentro de los límites siguientes:

- Velocidad horizontal,  $V_H$  máxima: 0.9 m/min ó  $15 V_t$  u otra más pequeña.
- Profundidad: 0.9 m mínimo a 2.43 m. como máximo.

<sup>7</sup> López Lorenzo. Diseño y Experimentación de un Separador Aceite-Agua en Aguas de Desecho en Refinerías. Tesis UNAM. 1977.

<sup>8</sup> IDEM.

- Relación profundidad-ancho,  $d/B = 0.3$  mínimo a  $0.5$  máximo.
- Ancho,  $B$ :  $1.80$  m mínimo a  $6.0$  m máximo.

g) Detalles de diseño.

Contenido de aceite en el agua de desecho. Para calcular las dimensiones del canal en el separador, es necesario conocer o estimar las cantidades y propiedades físicas del agua de desecho y las propiedades físicas del aceite en el agua.

Cálculo del flujo del residuo acuoso: Normalmente, el agua de desecho viene del agua de refinería. La velocidad máxima del flujo será establecida a través de una serie de mediciones en un periodo (24 horas) representativo de la operación de planta y que incluya todas las condiciones normales de la misma.

En muchas refinerías, el agua de desecho también incluye la superficie del drenaje que se tiene en la refinería. En tales casos, se ha reconocido que los separadores diseñados para procesar el agua, solamente estarán sobrecargados durante periodos de lluvias, a menos que sean acondicionados para que no se rebosen. Tales sobre cargas, originan un decremento en la eficiencia del separador. Si la refinería esta localizada en una región en donde una velocidad alta de eliminación del aceite debe ser mantenida durante periodos de tormenta. La cantidad a incluir depende de la localización de la refinería y es proporcional al:

1. Area del drenaje.
2. Impermeabilidad de la superficie drenada.
3. Intensidad de lluvia.

Propiedades físicas del agua de desecho: Las características del agua de desecho pueden ser resumir de la manera siguiente:

1. Presencia o ausencia de emulsiones.
2. Temperatura del agua de desecho al entrar al separador.
3. Gravedad específica del agua de desecho.
4. Viscosidad del agua de desecho.
5. Cantidad de sólidos sedimentables.

#### 4.2.2. Evaluación de los criterios de diseño de la flotación.

##### Parámetro A/S

Para el diseño de los sistemas de flotación, un parámetro fundamental normalmente utilizado es la relación entre el aire utilizado y los sólidos (A/S) definida por la ecuación (1):

$$A/S = \frac{\text{kg/día de aire liberado por despresurización}}{\text{kg/día de sólidos en el efluente}}$$

Este parámetro se estima a partir de estudios realizados a escala de laboratorio en células de flotación o en planta piloto. El valor de A se obtiene a partir de determinaciones de aire disuelto (mg/l) en los puntos de muestro indicados como (1) y (2) en las figuras 4.3 y 4.4, siendo su valor el indicado por la ecuación (2):

$$A = A_1 - A_2$$

donde A son los kg/día de aire que se emiten por despresurización:  $A_1$  son los kg/día de aire disuelto en el punto (1) (figura 4.3 y 4.4), y  $A_2$  son los kg/día de aire disuelto en punto (2).

Para los sistemas de flotación sin recirculación, se puede obtener la ecuación (3):

$$A_1 = Q(\text{m}^3 \text{ vertido/d}) \times C_1(\text{g aire/m}^3 \text{ vertido}) \times 1/1000 = Q C_1/1000 \text{ kg aire/d}$$

De forma similar la ecuación (4):

$$A_2 = Q C_2/1000 \text{ (kg aire/d)}$$

En consecuencia

$$A = A_1 - A_2 = Q(C_1 - C_2) / 1000 \quad (\text{kg/d aire liberado})$$

Para un sistema de flotación con recirculación, la ecuación correspondiente sería:

$$A = A_1 - A_2 = R(C_1 - C_2) / 1000 \quad (\text{kg/d aire liberado})$$

Si  $X_0$  es la concentración de sólidos en suspensión (mg/l) en el efluente, el valor de S (denominador de la ecuación (1)) es:

$$S = Q \text{ m}^3/\text{d} \times 1/1000 \text{ kg/g} \times X_0 \text{ g SS/m}^3 = Q S_1 / 1000 \text{ kg/d}$$

Sustituyendo las ecuaciones (5) (o 6) y la ecuación (7) en la ecuación (1) nos llevaría a:

Sistemas de flotación sin recirculación:

$$A/S = (C_1 - C_2) / X_0 \quad (8)$$

Sistemas de flotación con recirculación:

$$A/S = (R/Q)(C_1 - C_2) / X_0 \quad (9)$$

*Correlación de las variables de flotación con el parámetro A/S*

Utilizando las células de flotación del laboratorio, o los datos de plantas piloto, es posible establecer una correlación entre los sólidos en suspensión (mg/l) y el parámetro A/S. Una curva típica de correlación para un agua residual tiene la forma indicada en la figura 4.6.

Para un efluente dado, los kg/d de sólidos en suspensión (término S en la relación A/S) son fijos. La relación A/S se incrementa haciendo operar la instalación con mayores cantidades de aire, lo cual da como resultado un aumento en el aire que se libera (A). A partir de la figura 4.6 se obtiene como conclusión que se consigue un efluente de mayor calidad.

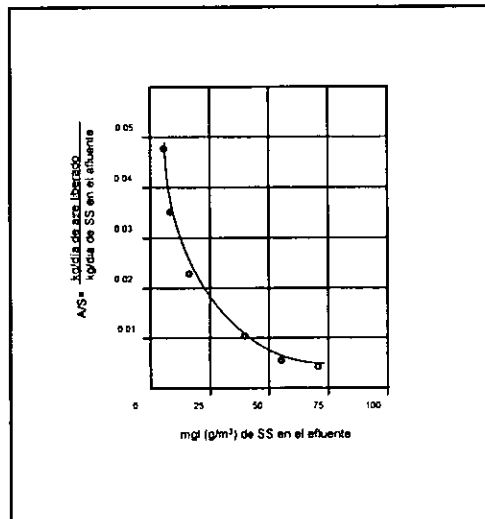


Figura 4.6. Correlación típica del parámetro A/S en función de SS en el efluente.

Gráficos como los de la figura 4.6. permiten seleccionar la relación A/S para el grado de clarificación requerida en el efluente. Estas curvas indican que un

aumento en la relación A/S por encima de un valor óptimo, no nos lleva a una reducción sustancial de los sólidos en suspensión en el efluente.

Una selección adecuada de la relación A/S nos lleva a un equilibrio económico entre los costos de mantenimiento y de equipos y de la cantidad del efluente deseada. Los intervalos típicos de la relación A/S para el espesamiento de lodos en los tratamientos de aguas residuales oscilan entre 0.005 y 0.060.

#### *Expresiones alternativas para el parámetro A/S [5]*

Considerando la ecuación (4) para  $A_2$ , en la cual  $C_2$  es la solubilidad del aire en el agua en mg/l. Frecuentemente, la solubilidad del aire es expresada en  $\text{cm}^3$  de aire/litro de agua. Se supone que las condiciones en (2) (Figura 4.3 y 4.4) son presión atmosférica y temperatura ambiente. La solubilidad del aire en agua en  $\text{cm}^3$  de aire/litro de agua (a partir de aquí denominado  $S_a$ ) se indica en cuadro para presión atmosférica a varias temperaturas.

Esta concentración de aire disuelto en  $\text{cm}^3$  de aire/litro de agua puede convertirse en el valor  $C_2$  (mg aire/litro de agua):

$$S_a \text{ cm}^3 \text{ aire/litro agua} \times \rho_a \text{ mg aire/cm}^3 \text{ aire} = C_2 \text{ (mg aire/litro agua)} \quad (10)$$

Utilizando para la densidad del aire  $\rho_a$  un valor medio de  $1.2 \text{ mg/cm}^3$  (correspondiente a las condiciones de 1 atm y  $20^\circ\text{C}$ ), se obtiene la ecuación (11):

$$C_2 = 1.2 S_a \quad (11)$$

Considerando ahora la ecuación (3) donde  $C_1$  es la solubilidad del aire en mg/l. Definir un cociente  $\Phi$  como la relación de las solubilidades del aire en agua a la presión del tanque de retención con respecto a la presión atmosférica, es decir:

$$\Phi = C_1/C_2 \quad (12)$$

suponiendo que el agua está saturada de aire, y que se puede aplicar la Ley de Henry, se puede escribir

$$\Phi = C_1/C_2 = P/1 = P \quad (13)$$

donde  $P$  es la presión de funcionamiento en atmósferas. (Para  $C_2$  la presión se toma como 1 atm.) En la práctica hay que incluir un factor  $f$  en la ecuación para tener en cuenta la saturación incompleta, con lo que :

$$\Phi = f P \quad (14)$$

El valor de  $f$  depende del diseño del tanque de retención. A  $20^\circ$  para un intervalo de presiones entre 2 y 4 atm., que es el utilizado en la mayoría de los sistemas de

flotación, el valor de  $f$  está normalmente entre 0.5 y 0.8. Adoptando el valor más conservador de  $f=0.5$  los valores varían entre:

$$\begin{aligned} 0.5 \times 2 &= 1 \\ 0.5 \times 4 &= 2 \end{aligned} \quad (15)$$

Por lo tanto para el intervalo de presión entre 2 y 4 atm. y a 20 ° la solubilidad del aire en los tanques de retención con deflectores varían entre 1 y 2 veces su valor de saturación a 20 °C y 1 atm. Por lo tanto, a partir de la ecuación:

$$C_1 = \Phi C_2 \quad (16)$$

Sustituyendo  $\Phi$  y  $C_2$  por sus valores, dados por las ecuaciones (14 y (11) se obtiene:

$$C_1 = f P (1.2 S_a) \quad (17)$$

Sustituyendo los valores de  $C_1$  y  $C_2$  dados, respectivamente, por las ecuaciones (17) y (11), en las ecuaciones (8) y (9), se obtiene:

Sistema de flotación sin recirculación

$$A/S = 1.2 S_a (f P - 1) / X_o \quad (18)$$

Sistema de flotación con recirculación

$$A/S = (R/Q) 1.2 S_a (f P - 1) / X_o \quad (19)$$



### 4.2.3 Criterios de diseño para desemulsificadores electrostáticos.

Para el diseño de un desemulsificador electrostático es necesario conocer los mecanismos de coalescencia de las partículas aceitosas, de acuerdo con los aspectos señalados en el punto 3.2 Métodos de resolución de emulsiones del capítulo 3. Los mecanismos de electrode-semulsificación se pueden resumir como sigue:

- a. Mecanismos básicos
- b. Tasa de coalescencia
- c. Parámetros del proceso eléctrico
- d. Diseño del desemulsificador

a. **Mecanismos básicos** se contempla el desplazamiento y aproximación de las gotas por medio de efectos gravitacionales, debilitamiento de la doble película iónica que separa a las gotas de aceite y ruptura total de la película con la consecuente coalescencia. Estos pasos son comunes en cualquier mecanismo de desemulsificación que se desee emplear. En el caso de la desemulsificación eléctrica, se incrementa la tasa de movimiento de las gotas a través de un campo eléctrico. El debilitamiento de la película entre dos gotas no está influenciado por la presencia del campo eléctrico pero la ruptura de dicha película si puede afectarse por fuerzas eléctricas, principalmente si estas son de alta frecuencia.

Existen tres fuerzas en la electrode-semulsificación que son las responsables de inducir el movimiento en las gotas aceitosas y fase dispersa las cuales pueden actuar simultáneamente o de manera independiente, lo anterior está en función de los parámetros eléctricos y el equipo a diseñar. Las fuerzas que ya se han descrito previamente son la *interacción dipolo-dipolo*, *electroforesis* y *dielectroforesis*.

Se han establecido modelos teóricos para determinar el valor de estas fuerzas, los cuales se describen a continuación:

#### a.1 Interacción dipolo dipolo

Una gota de agua es polarizada en un campo eléctrico (figura 4.7); las cargas son inducidas en la superficie de la gota. Como resultado dos gotas pueden atraerse mutuamente, incluso si tienen cargas netas diferentes. La fuerza que actúa entre las dos gotas polarizadas está dada por la siguiente ecuación:

$$F_{dip} = -\nabla \left[ \mu_1 \mu_2 - \frac{3(\mu_1 S)(\mu_2 S)}{s^2} \right] \frac{1}{4\pi\epsilon_c S^3} \quad (1)$$

donde:

$$\mu_i = \frac{1}{2} \pi \frac{\epsilon_c (\epsilon_d - \epsilon_c) d_i^3 E}{\epsilon_d + 2\epsilon_c} \quad (2)$$

Sustituyendo la ecuación (2) en la (1), después de la integración, con la condicionante de que el campo eléctrico es paralelo al eje de las Z, la expresión obtenida para la fuerza de interacción dipolo-dipolo:

$$F_{dp} = \frac{3}{8} \pi \epsilon_c \left( \frac{\epsilon_d - \epsilon_c}{\epsilon_d + 2\epsilon_c} \right)^2 \frac{d^6 E^2}{S^4} \quad (3)$$

De acuerdo a esta ecuación, las fuerzas que actúan sobre los dipolos son proporcionales al cuadrado del campo eléctrico, la sexta potencia del diámetro de la gota e inversamente proporcional a la cuarta potencia entre la distancia de las dos gotas.

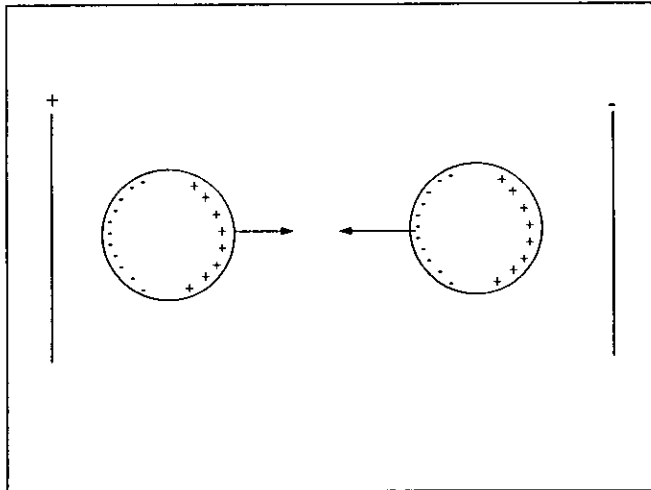


Figura 4.7. Fuerza de interacción dipolo-dipolo.

## b.2. Electrofóresis

Una gota cargada eléctricamente, producida por el contacto con un electrodo es atraída o repelida por cualquiera de los dos electrodos en un campo eléctrico (figura 4.8). La fuerza electroforética  $F_{el}$  que actúa sobre una gota cargada está descrita por la siguiente ecuación:

$$F_{el} = \eta \frac{\pi^3}{6} \epsilon_c d^2 E^2 \exp \frac{\sigma_c t}{\epsilon_c} \quad (4)$$

La fuerza de electrofóresis es también proporcional al cuadrado de la magnitud del campo eléctrico, pero en contraste con la fuerza de interacción dipolo-dipolo, esta fuerza decrece exponencialmente con el tiempo, ya que las gotas son descargadas en la fase continuo; incluso un medio aceitoso tiene cierta conductividad. La distancia que una partícula puede viajar antes de que su carga sea igual a cero esta dada por la ecuación:

$$X = \frac{(\pi \epsilon_c E)^2 d}{18 \nu_c \rho_c \sigma_c} \quad (5)$$

Las gotas pierden su carga en contacto con un electrodo, la polaridad se invierte y emigran hacia el electrodo opuesto. Las gotas cargadas, sin embargo, pueden descargarse por medio de otras gotas. La electrofóresis y la transferencia de cargas resulta de una serie de colisiones aleatorias y de coalescencia.

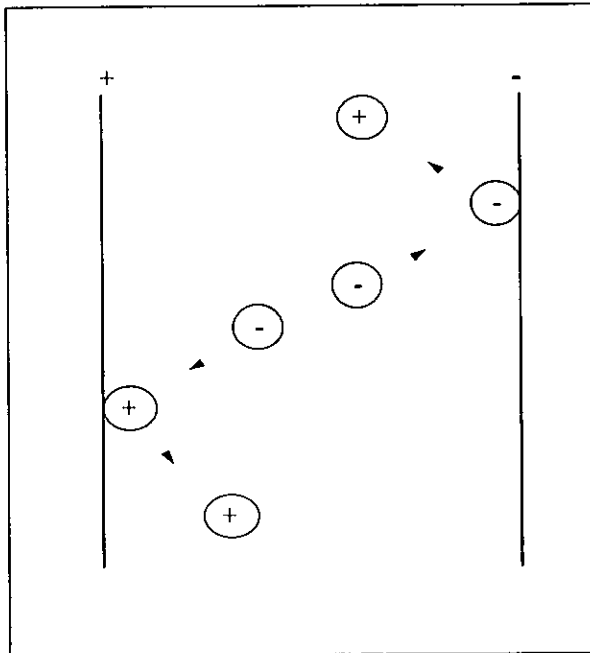


Figura 4.8. Electrofóresis

### c.3 Dielectrofóresis

El movimiento de las gotas en un campo eléctrico no homogéneo es conocido como dielectrofóresis. En contraste con la electrofóresis, las gotas no viajan hacia cualquiera de los electrodos, por ejemplo, los cationes hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo, pero siempre viajan en dirección del campo eléctrico de mayor magnitud, a pesar de la polaridad. La expresión de la fuerza de dielectrofóresis  $F_{die}$  en un campo eléctrico no homogéneo de un medio conductor está dada por:

$$F_{die} = \frac{1}{4} \pi d^3 \epsilon_c \left( \frac{\sigma_d - \sigma_c}{\sigma_d + 2\sigma_c} \right) \nabla E^2 \quad (6)$$

Para el caso de dos cilindros coaxiales, donde el cilindro interno de diámetro  $D_i$  y el exterior con diámetro  $D_o$ , la ecuación (6) se puede transformar en:

$$F_{die} = \frac{1}{2} \pi d^3 \left( \frac{\sigma_d - \sigma_c}{\sigma_d + 2\sigma_c} \right) \epsilon_c \frac{E^2}{R \ln^2 \frac{D_o}{D_i}} \quad (7)$$

Donde R es la distancia entre una gota y el centro del electrodo interno.

Todos los modelos contienen cierta proporcionalidad de la fuerza que actúa sobre la gota por el cuadrado de la magnitud del campo eléctrico. Como resultado mientras mayor sea la magnitud del campo eléctrico mayor será el movimiento y coalescencia de la gota.

Sin embargo, El campo eléctrico puede incrementarse hasta cierto límite, primero para evitar un posible corto circuito y ruptura del campo eléctrico y por otro lado puede resultar una reemulsificación. Si la magnitud del campo eléctrico se incrementa como resultado las fuerzas inducidas, las gotas son deformadas elipses y pueden extenderse hasta que se rompo formado dos gotas más pequeñas. La limitante de un campo eléctrico esta dado por:

$$\frac{\epsilon_c E^2 d}{\gamma} > 0.409 \quad (8)$$

De los modelos descritos esta claro que es el campo eléctrico y no la corriente eléctrica la que hace posible el movimiento y coalescencia de las gotas dispersas.

**b. Tasa de coalescencia.** Los modelos descritos anteriormente, dan una idea del posible mecanismo de desemulsificación a emplear. Pero por otro lado, solo proporcionan información cualitativa de la tasa de desemulsificación, el cual es un dato importante para el diseño de los electrodesemulsificadores.

Un modelo general para la determinación de la tasa de desemulsificación es empleando datos conocidos como la propiedades físicas de la emulsión, diámetro de la gota promedio, tensión superficial y geometría del desemulsificador. Sin embargo, estos parámetros no proporcionan datos a tiempo real por lo que es necesario realizar ensayos experimentales para determinar la tasa de desemulsificación y con ello calcular en tiempo de residencia que finalmente es el parámetro más importante en el diseño de un dispositivo de esta índole. Para lograr esta aproximación se puede emplear la relación de Hauertmann, que define la curva de desemulsificación con respecto al tiempo (curva tipo "S"):

$$\frac{dWP}{dt} = \frac{4WP_{max}ABt^{(B-1)}}{e^z + e^{-z} + 2} \quad (9)$$

Donde WP es la fase acuosa separada; A y B son constantes experimentales; y  $z=2At^B$ .

**d. Parámetros del proceso eléctrico.** Los modelos del punto 1 señalan que el movimiento de la gota en una emulsión es lograda por medio de un campo eléctrico y que por tanto se propone una proporcionalidad de la fuerza conductora por el cuadrado de la intensidad del campo eléctrico. Luego entonces, surge la pregunta, Con qué tipo de campo eléctrico conviene trabajar; uno de tipo directo o de tipo alterno. Para responder a esta pregunta es necesario analizar y seleccionar las opciones más adecuadas con relación a los siguientes parámetros:

#### d.1 Aislamiento de electrodos

En principio, se recomiendan electrodos no aislados ya que el aislamiento implica un consumo mayor de energía. Sin embargo, se corre el riesgo de que se presenten cortos circuitos. Un criterio empleado es el siguiente, cuando la emulsión tiene un contenido del 4% agua, es decir que se trata de una emulsión agua/aceite se pueden emplear electrodos no aislados. Por otro lado si la relación aceite/agua es del 50% se deberán emplear electrodos aislados.

El siguiente criterio se puede aplicar para determinar el material de aislamiento:

1. Material de alta resistencia al quebrantamiento, ésto hace posible un aislamiento delgado.
2. Alta constante dieléctrica para poder mantener un campo eléctrico fuerte, como se expresa en la siguiente relación:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \quad (9)$$

3. Resistencia química. De acuerdo con los requerimientos, los compuestos cerámicos son los ideales.

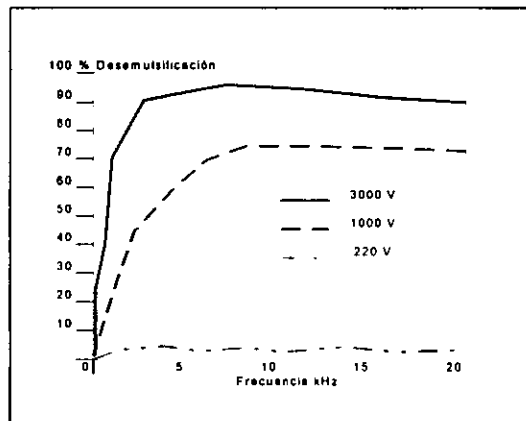
## b.2 Forma del campo eléctrico<sup>9</sup>.

Independientemente del tipo de voltaje directo o alterno, el parámetro más importante es la forma de la curva del campo eléctrico. Se ha determinado que la función de onda cuadrada (voltaje) es la más adecuada para el proceso de desemulsificación, se ha empleado la sinusoidal, la triangular, la exponencial y la superposición de varias funciones pero la onda cuadrada ha dado los mejores resultados. Las razones de lo anterior podrían ser las siguientes:

1. La ruptura de la película entre dos gotas puede acelerarse como un resultado del ascenso violento de la onda cuadrada.
2. La frecuencia tiene un efecto significativo en la desemulsificación, Como el voltaje de la onda cuadrada a lo largo de su movimiento armónico cubre un rango amplio de frecuencia, este rango estará disponible por mayor tiempo.
3. Para cada función de onda se emplearon picos de voltaje comparable y se encontró que en la mayoría, este valor fue semejante en todas las curvas, pero superior al registrado en la función de onda cuadrada, lo cual puede ser la razón para la obtención de tasas eficientes de desemulsificación.

## c.3 Frecuencia.

Se ha reportado que a voltajes altos y frecuencias bajas se logra una desemulsificación adecuada, en la gráfica 4.1 se muestra una relación de frecuencias y eficiencia de desemulsificación.



Gráfica 4.1. Dependencia de la desemulsificación de la frecuencia de onda.

<sup>9</sup> J. DRAXTER, R. MARR "Design Criteria for Electrostatic Deemulsifiers", International Chemical Engineering, Vol. 33, No. 1, January 1993.

#### d. Diseño del desemulsificador

Después de haber decidido sobre cualquiera de los tres tipos de electrodesemulsificantes descritos en la sección 4.1.4 y elaborado la curva frecuencia vs % de desemulsificación, se tendrá el voltaje de operación, la frecuencia óptima y el tiempo de residencia. La configuración del desemulsificador dependerá también de la eficiencia deseada, por ejemplo si se desea coalescer el 95% de la fase acuosa en una emulsión agua/aceite de manera rápida se recomienda un dispositivo cilíndrico.

#### Nomenclatura

d diámetro de la gota, m

D diámetro del cilindro, m

E fuerza del campo eléctrico, V/m

F fuerza, N

R distancia entre la gota y el electrodo interno, m

s separación de dos placas paralelas, m

S distancia entre dos gotas, m

t tiempo, s

$\gamma$  tensión superficial, kg/s

$\epsilon$  constante dieléctrica,  $C_2/Nm^2$

$\eta$  Relación de carga actual y la carga de saturación de una gota después de hacer contacto con el electrodo.

$\mu$  momento inducido por el dipolo, Nm

$\nu$  viscosidad cinemática,  $m^2/s$

$\rho$  densidad,  $kg/m^3$

$\sigma$  conductividad, S/m

$i$  (1,2) gota  $i$

$c$  fase continua

$d$  fase dispersa

$i_o$  interno, externo respectivamente.

# CAPITULO 5:

## Catálogo de equipo de separación y recuperación de hidrocarburos.

Para el tratamiento de residuos acuosos y lodos aceitosos se han desarrollado diferentes sistemas y equipos de separación, basados en los métodos básicos que se han descrito en los capítulos 3 y 4. Estos equipos presentan ventajas y desventajas que pueden ser decisivas en el proceso de selección de cualquiera de ellos. El objetivo es recuperar el hidrocarburo y al mismo tiempo tratar la corriente acuosa y/o el lodo antes de descargarse a un cuerpo receptor o al relleno sanitario. Al mismo tiempo se garantiza que los productos finales del tratamiento no tengan características de peligrosidad, cumpliendo con lo establecido por las leyes y normas mexicanas ó las extranjeras emitidas por la Environmental Protection Agency de Estados Unidos.

Antes de proporcionar cualquier información sobre empresas que ofrecen estos sistemas de tratamiento y recuperación de hidrocarburos (en corrientes acuosas y lodos de desecho), se presenta la tabla 5.1 que muestra una guía para la selección de separadores aceite/agua, indicando la relación entre el equipo y la condición de la corriente de desecho.

Tabla 5.1 Guía de selección para separadores aceite/agua de acuerdo a las condiciones de la corriente.

Clasificación	Características	Equipo de separación recomendado.
Aceite libre	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diámetro de la gota de 150 micrones y mayores.</li> <li>• Requiere de un tiempo de residencia de aproximadamente 90 segundos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• API</li> <li>• CPI</li> </ul>
Aceite disperso	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diámetro de la gota de 149 micrones y menores hasta 20 micrones.</li> <li>• Requiere de un tiempo de residencia de 80 minutos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• CPI con ayuda de un desemulsificante, lo que permitirá reducir el tiempo de retención.</li> </ul>
Hidrocarburos emulsificados mecánicamente.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diámetro de gota menor a 20 micrones.</li> <li>• Tiempo de residencia dependiente de las características del desecho y la configuración del sistema de tratamiento.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tratamiento químico-térmico.</li> <li>• Tratamiento químico y flotación.</li> <li>• Ultrafiltración</li> <li>• Filtro coalescedor.</li> </ul>
Hidrocarburo emulsificado químicamente	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diámetro de gota menor a 20 micrones.</li> <li>• Tiempo de residencia dependiente de las características del desecho y la configuración del sistema de tratamiento.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tratamiento químico-térmico.</li> <li>• Tratamiento químico y flotación</li> <li>• Ultrafiltración.</li> </ul>
Hidrocarburo soluble	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Partícula con diámetro variable formando puentes iónicos con el agua.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tratamiento químico-térmico.</li> <li>• Tratamiento químico y flotación</li> <li>• Ultrafiltración.</li> <li>• Osmosis inversa.</li> <li>• Tratamiento biológico</li> </ul>



Otros factores que se deberán tener en cuenta para especificar y seleccionar un equipo de separación y recuperación de hidrocarburos son los siguientes.

1. Caudales: máximo y normal
2. Temperatura de operación: normal y mínima estacional.
3. Clasificación de la corriente acuosa-aceitosa de acuerdo a la tabla 5.1.
4. Gravedad específica de hidrocarburo o aceite.
5. Gravedad específica del agua
6. pH de la corriente de desecho: alto, bajo y promedio.
7. Identificación de otros contaminantes que acompañen a la corriente como son sólidos suspendidos y disueltos.

Los valores que se le asigne a cada uno de los factores serán decisivos para la selección del tipo y número de dispositivos a seleccionar.

Así mismo, es necesario considerar las ventajas y desventajas de los diferentes sistemas y/o equipos de separación-recuperación, para lo cual en la tabla 5.2 se presenta una relación de éstas.

Tabla 5.2. Resumen comparativo de ventajas y desventajas de sistemas de separación.

TÉCNICA	VENTAJA	DESVENTAJA
API	Operación y mantenimiento simple y económico	Baja eficiencia.
Separador de placas paralelas.	Requerimientos razonables de espacio.	Limpieza periódica.
Separador de placas corrugadas (CPI).	Operación simple.	Difícil de operar con crudos parafínicos.
Tanque de desnatado y sedimentación.	Tratamiento primario simple y económico.	No desestabiliza emulsiones.
Flotación (DAF, IAF)	Potencial para el tratamiento de sólidos suspendidos; efectivo en la remoción de aceite disperso y emulsificado con adición química; seguro en el proceso el cual trata efectivamente las cargas de choque. Muy efectivo con ayuda de químicos..	Maneja sedimentos químicos cuando se usan coagulantes
Filtración: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Arena</li> <li>• Antracita</li> <li>• Multimedia</li> <li>• grafito quebrado</li> </ul>	Efectivo en la remoción de sólidos suspendidos, tiene aplicación a la separación de aceite libre, disperso y emulsificado.	Requiere de constante retrolavado. Problemas de taponamiento. Automatización sofisticada.
Coalescencia <ul style="list-style-type: none"> <li>• Medio fibroso</li> </ul>	Remoción de aceite soluble mostrado en pruebas de laboratorio.	Niveles altos de sólidos suspendidos, lo que implica un pretratamiento de separación. Este método no está demostrado como un proceso práctico en operación a escala completa

Tabla 5.2. (continuación).

Centrifugación	Alta eficiencia en la separación de sólidos y fluidos (aceite/agua). Lodos aceitosos.	Consumo de energía alto. Relaciones de flujo bajo. Operación por lotes. El efluente aceite/agua requiere de un tratamiento de separación adicional.
Procesos de membrana: • Osmosis inversa • Ultrafiltración • Hiperfiltración	Excelente remoción de aceite soluble, mostrado en pruebas de laboratorio.	Relaciones de flujo bajo; ensuciamiento de membrana y vida de la misma limitada; no está demostrado como un proceso práctico a gran escala; necesita de un extenso pretratamiento. Aplicación limitada en desechos acuosos de refinería.
Proceso biológico Aerobios	Remoción efectiva de aceite soluble.	Concentración de grasas y aceites a la entrada del proceso no debe ser mayor a 50 mg/l. Implica adicionar un pretratamiento extenso.
Adsorción con carbón activado.	Remoción efectiva de trazas de aceite soluble para el pulimento de corrientes acuosas.	Costos prohibitivos. Regeneración de carbón constante. Requiere de un pretratamiento previo.
Sistemas de electrocoagulación desemulsificación.	Remoción efectiva de hidrocarburos emulsificados y solubles. Bajo consumo de energía eléctrica.	Requiere de un pretratamiento para eliminar sólidos. Poca efectividad en corrientes de desecho con relaciones agua aceite 1:1.
Sistemas térmicos.	Se pueden aplicar a cualquier corriente con hidrocarburo emulsificado y aceite soluble.	No se emplea como tratamiento principal ni único, es un sistema complementario a cualquiera de los antes descritos. Ya que los requerimientos de energía son elevados.

El tratamiento y recuperación de hidrocarburos en corrientes de desecho y lodos aceitosos requiere no de un sistema único sino de la combinación de métodos y sistemas de acuerdo a lo comentado en la tabla 5.1. La mayoría de los proveedores proporcionan sistemas de separación que incluyen una etapa de separación, concentración y recuperación de aceite y una etapa de tratamiento posterior para disminuir aún más el contenido de hidrocarburos en agua y sólidos (lodos) hasta los niveles máximos permisibles recomendados por las normas oficiales mexicanas y los estándares de la USEPA.

En la tabla 5.3 se presentan algunos proveedores y sus sistemas de separación aprobados por el gobierno norteamericano. Es importante mencionar que además de los convencionales como pueden ser los sistemas de separación gravitacional (API, PPI y CPI), sistemas de flotación (DAF y IAF), y sistemas biológicos. Se proporciona la información de proveedores de equipos compactos de separación que comúnmente se emplean en plataformas marinas y/o en buques tanque que

requieren de dispositivos de alta eficiencia, uso continuo y de dimensiones reducidas, lo cual puede ser interesante ya que estos equipos se pueden implementar en una refinería, específicamente a pie de fuente de generación de corrientes aceitosas y que por constructabilidad no sea posible instalar un sistema convencional por los requerimientos de área que los caracterizan.

Tabla 5.3 Proveedores de equipo.

FABRICANTE	DIRECCION	MODELO	CAPACIDAD (m3/h)	SISTEMA DE BOMBEO INCLUIDO	CONTROLES AUTOMATICOS	ETAPAS	SUSTITUCION FILTRO/COALESCEDOR	LAVADO
<b>Equipo convencional</b>								
Pollution Control Inc	7529 Sussex Drive Florence, Kentucky 41042 606-282-2205	Oil coalescing separators (OCS) varios modelos	3-4-680	opcional	Opcional	de y a tres cámaras de coalescencia dependiendo del caudal	No	Las placas requieren ocasionalmente un lavado con manguera
General electric Company	751 Vandenberg Road, King of Prussia, PA 19406	Separadores OPL 25 OPL 75 OPL 150	5-34	opcional	No requiere	NO contempla	No	Las placas requieren ocasionalmente un lavado con manguera
Great Lakes Environmental Inc	463 Vista Addison, IL 60101 708-543-1163	Separadores SRC-15 SRC-5000	3-1100	Opcional	No requiere	Depende del caudal a tratar	No	Las placas requieren ocasionalmente un lavado con manguera
Quantek Inc & Facet Subsidiary	2929 e Apache (74110) P O BOX 50096 Tulsa, OK 74150 (918) 634-2929	Separadores coalescedores tipo OPL y OCL	ND	ND	ND	ND	ND	ND
U.S. Filters	12442 East Putnam street Whittier CA, 90602 310-698-9414 Fax 310-698-1960	Separadores Flocación Hydrocell Quadricell	23-660 Alto vol	Si Si	Si Si	En ambos casos de 3 a 4 cámaras de flocación	No aplica	Por el proveedor
		Placas corrugadas	3-500	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Equipo compacto especial</b>								
Alexander Esplan & Co Ltd	Graphic House 107 Duke St Liverpool L14JR UK Tel 051-7089696 Tx: 672160	COMYN	0.25-50	Cualquier tipo	Si, con instalación de calentamiento	Dos 1-Separación gravitacional 2-Coalescencia con cartucho	Arriba de tres empaques	No se proporciona conexión automática de vapor
Alsthan Atlantic (Neytec)	BP No 61 x 38041 Grenoble CEDEX France Tel (76) 988198 Tx: 320547F	TURBIFLUX	50	Capacidad limitada por bomba integral	Si, el taponamiento del cartucho se indica	Tres 1-Separación gravitacional 2-Filtrado con cartucho o unidad de coalescencia	Un modelo	Reemplazamiento o opcional de filtros después del taponamiento o retrolavado.
Facet Interprises Inc (Tulsa, USA)	e.g Facet Industrial UK, Ltd Treforest Trading Estate Mid Glamorgan, CF3 5YL Tel (044385) 4141	CPS B-Mod 1 CPS B-MK II CPS BV-Mod 1	Rango estándar 0.22-10	Bomba de capacidad progresiva	Si, con instalación de calentamiento	Dos 1-Cámara de precoalescencia de placas corrugadas de polipropileno 2-Empaque coalescente en modelos MKII	No	Las placas requieren ocasionalmente un lavado con manguera

Esta lista contiene a los principales proveedores de equipo de línea nacionales y en el exterior; sin embargo, esta lista es de carácter ilustrativo más no limitante.

Tabla 5.3 Proveedores de equipo. (continuación).

FABRICANTE	DIRECCION	MODELO	CAPACIDAD (m <sup>3</sup> /h)	SISTEMA DE BOMBEO INCLUIDO	CONTROLES AUTOMATICOS	ETAPAS	SUSTITUCION FILTRO/COALESCEDOR	LAVADO
Heshen Pumps Works Co Ltd	572 Furutu, Harima-cho Koko-gun Hyogo Pref 673-01 Japan Tel: Kakogawa 0794-378721 Tlx 5654-517	HSN  PU	0.25-10  0.5-10	SI  SI	SI, con calentamiento con vapor.	Dos y tres 1-Cámara de precolección con multicapas de placas paralelas para separación de sólidos 2-Una o dos mallas coalescedoras de acero inoxidable	No	Puertos de limpieza disponibles
Odge Separators	1 Jennings Rd Kernock Ind Estate Penryn, Cornwall TR 10 9 LY, UK Tel: (0326) 75388 Tlx 45179 Vicesp G	VICTOR MiniSep	0.25-30	Bomba de desplazamiento positivo	SI	Tres 1-Cámara de precolección con coalescedor 2-Una etapa con empaques coalescedor	SI, polímero olefínico	No hay retrolavado, se requiere cambio de filtro
Howaldswerke-Deutsche Werft & Sasakura Eng Co Ltd Japan	PO Box 111480 D-2000 Hamburg 11 Tel 217603 217635	TURBULO	0.5-20  0.25-10	SI  Si no se ajusta la capacidad de la bomba, entonces se define	SI, con calentamiento eléctrico o vapor	Tres 1-Etapa de prefiltrado 2-Etapa de lechos filtrantes	SI, uso de agentes japoneses como medio de coalescencia	No
Keene Corporation & Oil Production Engineering Co. Ltd Japan	Hoboken, NJ USA & Wilson Walton Int Ltd Pembroke House 44 Wellesley Rd Croydon, Surrey Tel 01-686-7011 Tlx 917158	KEENE	2.5-15  0.1-12	SI, bomba de desplazamiento positivo  Si no se ajusta la capacidad de la bomba, entonces se define	SI, con monitor de descarga	Tres 1-Filtrado 2-Filtrado	SI	Retrolavado automático
National Fluid Separators Inc	827 Harley Industrial Court St Louis, Mo 63144 USA Tel: (314) 968-2838 Tlx 910-7601410	BILGEMASTER I  BILGEMASTER II	0.4-2.5	SI	SI, con sensor para evaporación de chimenea	Unidad de gravedad y elementos de coalescencia combinados	No	No
Nylands Verksted	PO Box 1356 Vika N-Gato 1 Norway Tel (02) 419-000 Tlx 16640	AKERS	2.5-10	Se recomienda una bomba recíproca	SI, con carbón de calentamiento	Dos 1-Cámara de separación y un coalescedor de placas inclinadas con bordes 2-Filtro	SI	SI
RWO Maschinenfabrik	Armaturen-und Apparatebau GmbH Gutenbergstrasse 8 D-2803 Weyhe-Dreye F R G Tel 04203/1067 Tlx 0245937 rwo	WZF GSF	1 y 2.5 0.25-10	SI, tornillo helicoidal	SI	Dos 1-Separador por gravedad 2-Filtro coalescedor/Agotador	Los empaques pueden reemplazarse	En el retrolavado se emplea agua purificada
Salen Wicander AB	Salen Vattenvard PO Box S-17203 Sunbyberg Sweden Tel (08) 980680 Tlx 11728	PP Matc BS	1.5-5	SI	SI	Dos 1-Cámara de colección con anegio de placas coalescedoras 2-Coalescedores integrados con medio cristalino olefínico	Pueden ser reemplazados	Disponible

Tabla 5.3 Proveedores de equipo. (continuación)

FABRICANTE	DIRECCIÓN	MODELO	CAPACIDAD (m <sup>3</sup> /h)	SISTEMA DE BOMBEO INCLUIDO	CONTROLES AUTOMÁTICOS	ETAPAS	SUSTITUCIÓN FILTRO/COALESCEDOR	LAVADO
Separation and Recovery Systems Inc. (SRS) & Nippon Oil and Fats Co Ltd Japan	1733 Kaiser Ave Irvine, Cal 92705, USA Tlx: 655695	SAREX VGS	0 22-45	SI "MOYNO"	SI	Tres o cuatro 1-Sedimentador gravitacional con placas paralelas 2- Prefiltrado 3-Lino o dos elementos de coalescencia	SI	El retrolavado automático para todas las etapas prolonga la vida del coalescedor
Société d'Etudes et de Réalisation d'Equipements Pétroliers	SEREP 11 rue Du Port V 76600 Le Havre France Tel: 35 2581 15 Tlx: 190571 Sotran F	SFC	0.5-20	SI, se recomienda de desplazamiento positivo cuando no se proporcione	SI, con instalación de calentamiento	Unidad con dos etapas principales 1-Separación con cámara de intercepción con placas concéntricas internas 2-Filtro coalescedor con medio granular oleofílico	SI, después de su detencor	Retrolavado automático
Stork Services B V	PO Box 2013 7550 CA Hengelo-Netherlands Tel: (074) 45 4321 Telefax: 074-426665	Aquamarr IAP Aquamarin Mill	1-10 0.25-1	Bomba de pistón o de desplazamiento positivo	SI, para alarmas y lavado	Dos 1-Separador gravitacional 2-Filtro coalescedor/ Apotador	No reemplazables hasta después de 7 años	

Los esquemas de los sistemas de tratamiento de los fabricantes de la tabla 5.3 se muestran en las figuras 5.1 a 5.25.

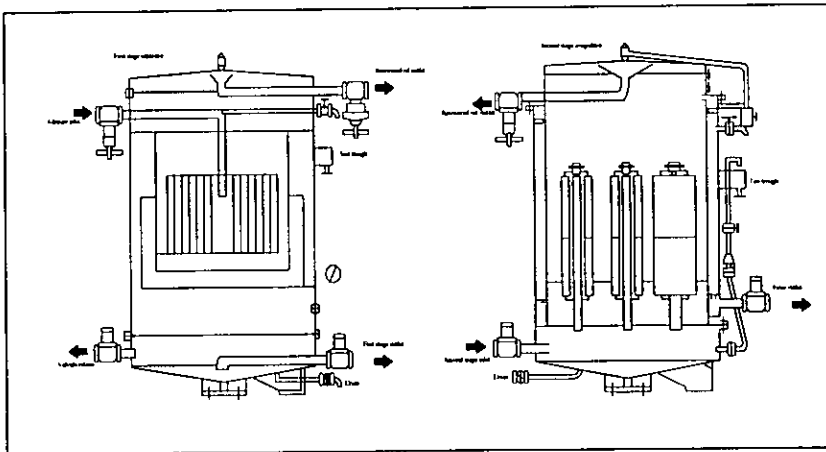


Figura 5.1 (a) Sistema de separación COMYN 15 ppm de dos pasos (De acuerdo con información de Alexander Esplen Ltd.).

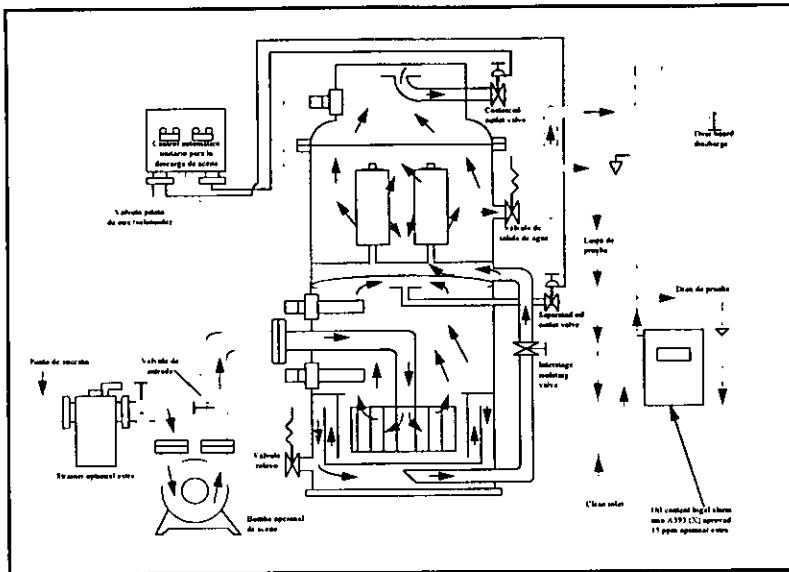


Figura 5.1 (b) Arreglo típico de un módulo de separación COMYN (De acuerdo con información de Alexander Esplen Ltd.)

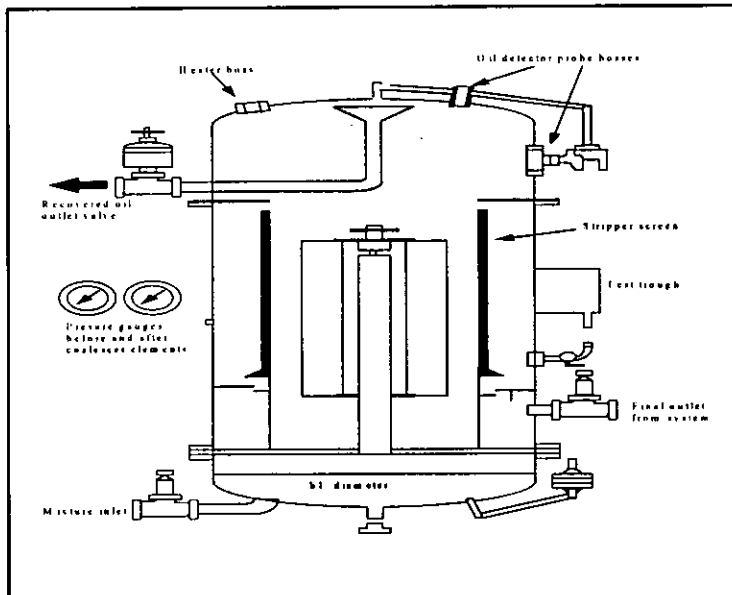


Figura 5.1 Unidad COMYN señalando los componentes de control (De acuerdo con información de Alexander Esplen Ltd.)

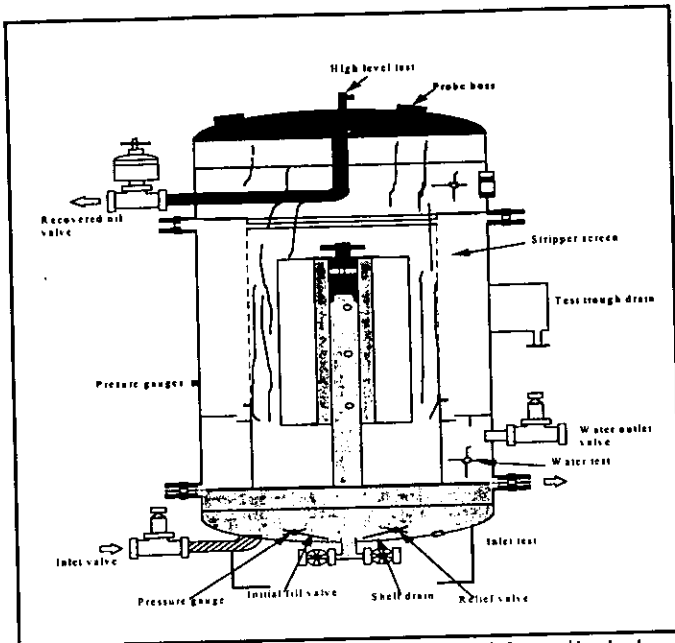


Figura 5.3. Unidad de 0.5 m<sup>3</sup>/h (De acuerdo con información de Alexander Esplen Ltd.).

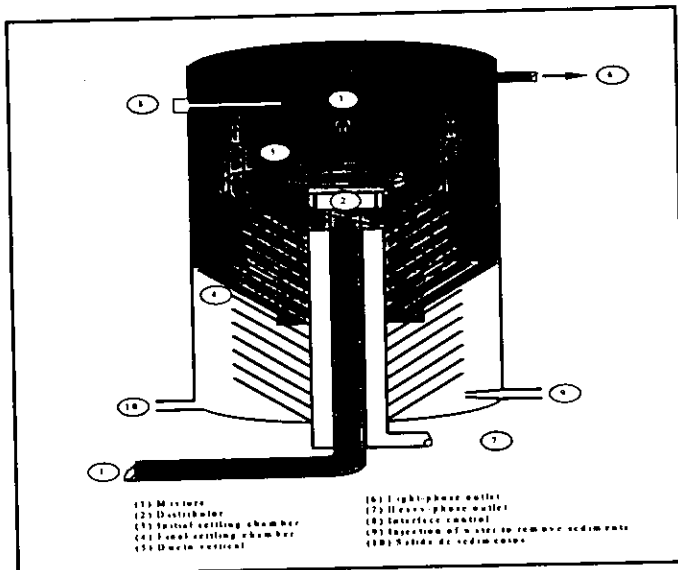


Figura 5.4. Representación esquemática de un separador Turbiflux LL (De acuerdo con información de Alstom Atlantique).

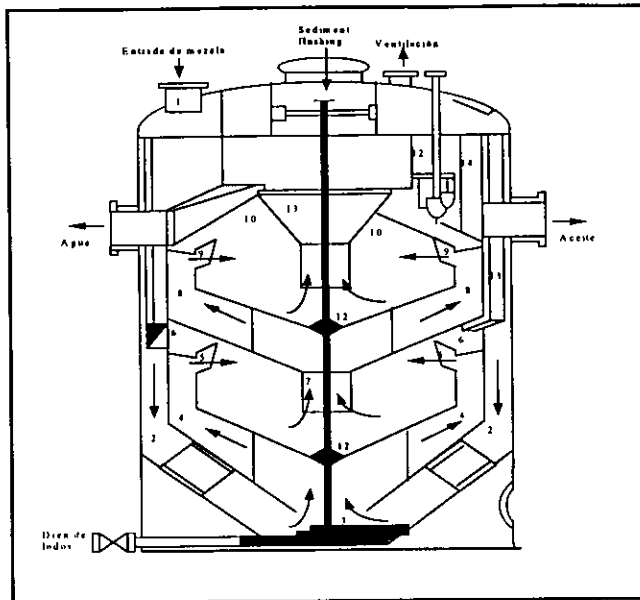


Figura 5.5. Diagrama de un separador de aceite-agua tipo gravitacional SEREP (De acuerdo con información de SEREP).

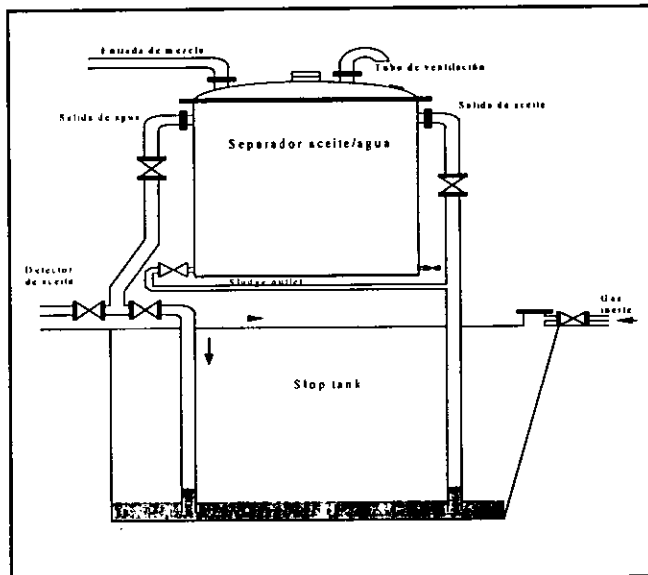


Figura 5.6. Arreglo de tubería del separador SEREP sobre un cárcamo de recepción de efluente aceitosos (De acuerdo con información de SEREP).



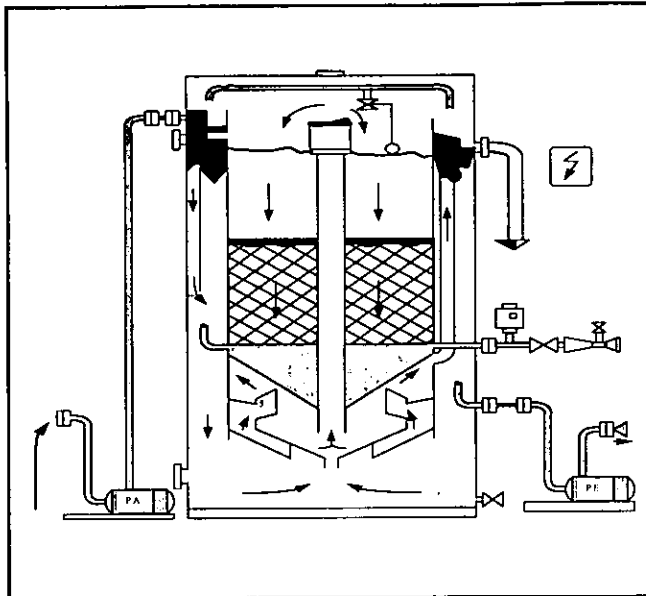


Figura 5.7. Sistema combinado filtro-coalescedor (SFC) con descargas acuosas con contenido de hidrocarburos menores a 15 ppm. (De acuerdo con información de SEREP)-

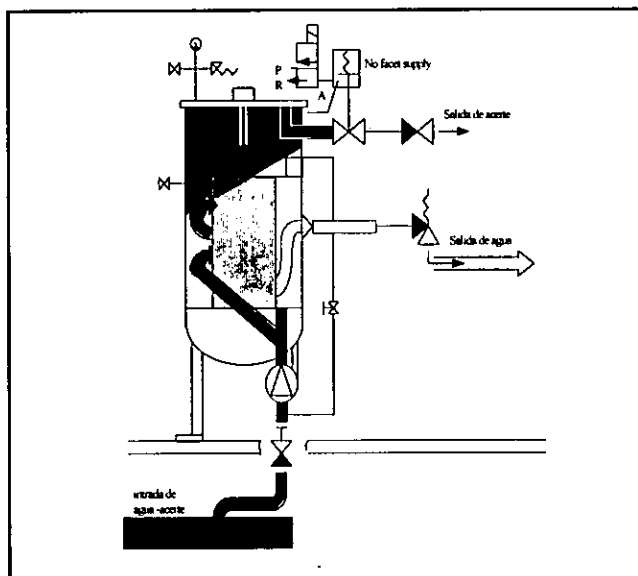


Figura 5.8. Instalación vertical 2.5 BV Mod 1 (0.5 m<sup>3</sup>/h) Facet, (De acuerdo con información de Facet).

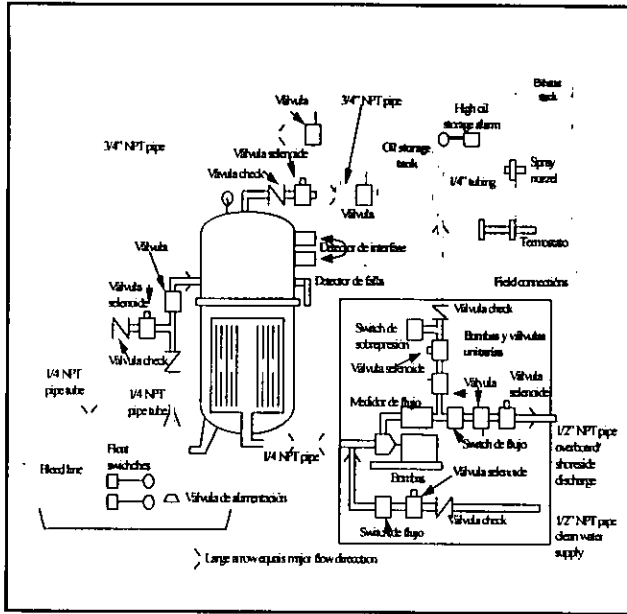


Figura 5.9. Diagrama de tuberías de un sistema "BilgeMaster 1" (De acuerdo con información de National Fluid Separators Inc. USA).

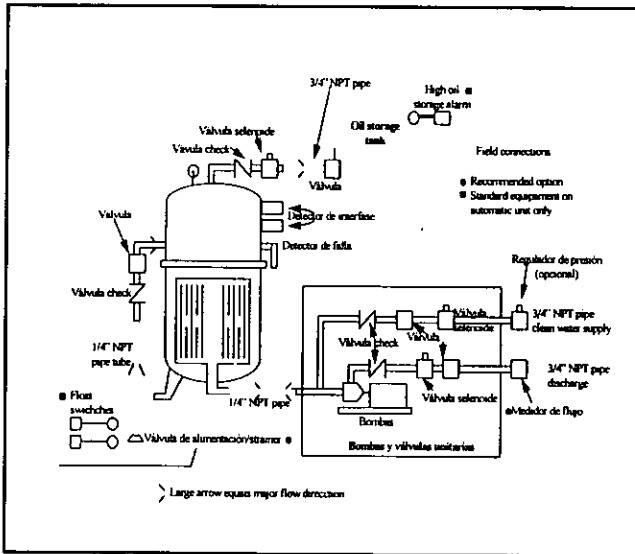


Figura 5.10. Diagrama de tuberías del "BilgeMaster II" (De acuerdo con información de National Fluid Separators Inc. USA).

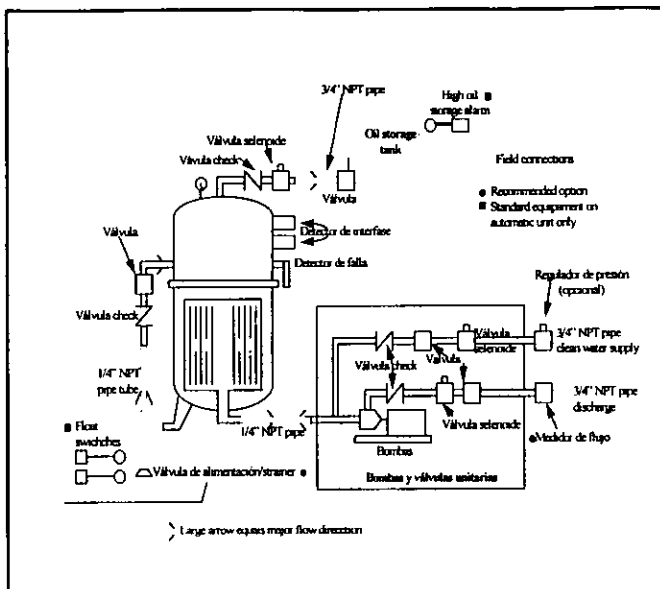
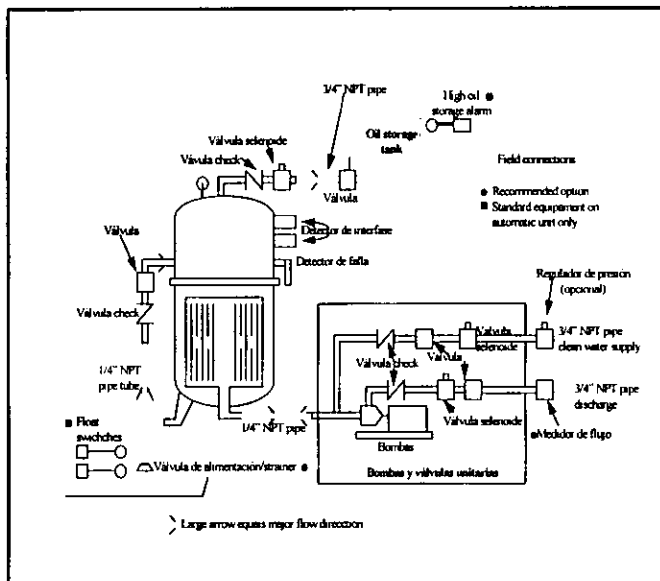


Figura 5.11a. Ciclo de separación de hidrocarburos.



Ciclo de retolavado.

Figura 11.b. Separador de aceite y agua AQUAMARIN Mk II. Arreglos de tubería de los ciclos de separación y retolavado (De acuerdo con información de Stork, Geurtsen).

## **CAPITULO 6:**

### **Ejercicio ilustrativo: Refinería Miguel Hidalgo**

---

El presente estudio hace un análisis de la situación actual que enfrenta la Refinería Miguel Hidalgo en cuanto a la generación de desechos aceitosos en corrientes acuosas y/o lodos provenientes de las diferentes operaciones de refinación que forman parte de la planta.

Estos efluentes contienen una variedad de contaminantes como los aceites o hidrocarburos que en particular representan gran importancia, tanto en el aspecto de su recuperación como el de protección al ambiente, ya que en ambos casos las repercusiones económicas pueden llegar a ser muy significativas.

La refinería Miguel Hidalgo tiene una capacidad de 160,000 MBD. Esta compuesta por dos naves de refinación (destilación combinada, unidad reductora de viscosidad, deshidrosulfuradora y cracking catalítico, entre otras) y la planta de refinación de hidrocarburos pesados "HDR" hacia la cual se podrían enviar los hidrocarburos recuperados de las diferentes áreas de la refinería. Así mismo, este complejo petrolero reviste gran importancia por el hecho de que destina la totalidad de su producción a la ciudad de México para cubrir sus necesidades energéticas.

Para llevar a cabo la identificación de fuentes y características de los desechos aceitosos generados en la refinería de Tula Hidalgo; se realizó una visita a las instalaciones, en la cual se estudiaron específicamente las siguientes áreas:

- i. Unidad de destilación atmosférica.
- ii. Unidad de destilación al vacío.
- iii. Unidad reductora de viscosidad.
- iv. Unidad hidrodesulfuradora de naftas.

Es importante señalar que de acuerdo con lo observado en campo, el estudio se separó en dos grupos principales: los desechos aceitosos en fase acuosa y los de fase sólida.

A continuación se presenta una descripción de los resultados obtenidos en cada una de las áreas señaladas anteriormente:

## 6.1. Residuos en fase acuosa

### i. Unidad de destilación atmosférica.

Esta unidad tiene una capacidad de procedimiento de crudo de 160,000 BPD de mezcla de crudo tipo Istmo y Maya, en ella se identificaron como fuentes generadoras de corrientes acuosas de desecho con Hidrocarburos, así como aquellas fuentes de pérdida del crudo. Las fuentes principales fueron la desaladora de crudo, purgado de equipo, toma de muestras de producto para el laboratorio químico, por reparación y limpieza de equipo. No se cuenta con datos de generación de caudales y/o de concentración de hidrocarburos a excepción de la desaladora la cual es operada por una empresa contratista que reporta una eficiencia de un 99%, ya que el crudo entra con una concentración de sales de 14.56 lb/10,000 BL y se reduce a 0.21 lb/10 000 BL.

En cuanto a la generación de agua residual se estima en 927.8 m<sup>3</sup>/d con una concentración de hidrocarburos de 21 ppm. Es decir que se eliminan 19.5 kg de hidrocarburos (Según datos proporcionados por la empresa contratista en el mes de septiembre de 1996).

### ii. Unidad de destilación al vacío.

En esta unidad, las descargas de hidrocarburos se identificaron en purgas, en operación de limpieza, mantenimiento de equipos, toma de muestras para laboratorio y principalmente en los condensador provenientes del sistema de vacío. Es importante mencionar que estos condensados se emplean como agua de lavado en las desaladoras lo que contribuye una minimización de descargas acuosas y a su vez pérdida de hidrocarburos en la descarga.

De acuerdo al diseño de la Unidad de destilación se tiene un sistema de eyectores en tres etapas que se encargan de generar el vacío requerido para evacuar el vapor de agua, aire e hidrocarburos generados en la torre de destilación. Los condensados recuperados están compuestos principalmente por agua e hidrocarburo en un 97.5 y 2.5% respectivamente. Es decir que por diseño se generan diariamente 195.44 m<sup>3</sup>/d de efluentes aceitosos de los cuales el 2.5% en volumen es de hidrocarburos (30 BPD).

### iii. Unidad reductora de viscosidad

La planta reductora de viscosidad no presentó una fuente evidente de generación de hidrocarburos de desecho, la fuente principal de efluentes líquidos es principalmente de tipo amargo, con trazas de hidrocarburos que no representan un mayor problema. Sin embargo, se mencionó que durante las tareas de mantenimiento se generan efluentes con alto contenido de hidrocarburos y que

aparentemente la compañía encargada de estas labores disponían adecuadamente de los desechos y de los cuales no se tiene una cuantificación.

iv. Unidad hidrodesulfuradora de naftas.

Se identificaron como fuentes las purgas, toma de muestras para laboratorio y limpieza de equipos.

Para el caso de la Planta Catalítica I, no se identificó alguna fuente importante de generación de efluentes acuosos conteniendo hidrocarburos, la generación del líquido de desecho es del tipo amargo (solución cáustica con ácido sulfhídrico) misma que es enviada a la planta de aguas amargas para su tratamiento y posterior reuso. Se identificó como fuente de hidrocarburos la toma de muestra y purgado que representa una mínima cantidad y no representan mayor atención, sin embargo, es conveniente inducir al personal encargado sobre las técnicas más adecuadas para el purgado y toma de muestra del hidrocarburo.

Como resultado de lo anterior, no se logró identificar con exactitud todas las fuentes generadoras de aguas residuales aceitosas que llegan hasta la planta de tratamiento de efluentes que se localiza en el sector 6 del centro de trabajo. En este sitio se encontró por medio de una inspección visual, un alto contenido de hidrocarburos recuperados y almacenados en las etapas iniciales del tratamiento de efluentes, es decir en cárcamos de regulación. Para determinar de alguna manera el flujo efluente y la concentración de hidrocarburos contenidos, se realizó una entrevista al operador de la planta de tratamiento que a continuación se describe.

Planta de tratamiento de efluentes.

De acuerdo con el diagrama bloques de efluentes (Figura 6.1A) mostrado por personal del Centro de Trabajo, la planta de tratamiento únicamente recibe las descargas de drenajes aceitosos del complejo petrolero y de acuerdo con información verbal, estos efluentes son del orden de 8000 a 9000 m<sup>3</sup>/día de los cuales se recuperan 400 BPD (63.6 m<sup>3</sup>/d) de aceite; mismos que provienen de las siguientes áreas:

- 1 *Áreas de esferas, plantas y tanques nuevos:* estos efluentes son enviados hacia cárcamos reguladores donde se hace una primera recuperación de aceite libre, así también existe la opción de enviarlos a un preseparador de aceites tipo "API". el aceite recuperado es enviado a los tanques de almacenamiento de recuperados TV 72,71,70,73,113,114 y 115. Los efluentes acuosos de los cárcamos de regulación son enviados a los separadores de placas corrugadas y los provenientes de los separadores API a las lagunas de retención .

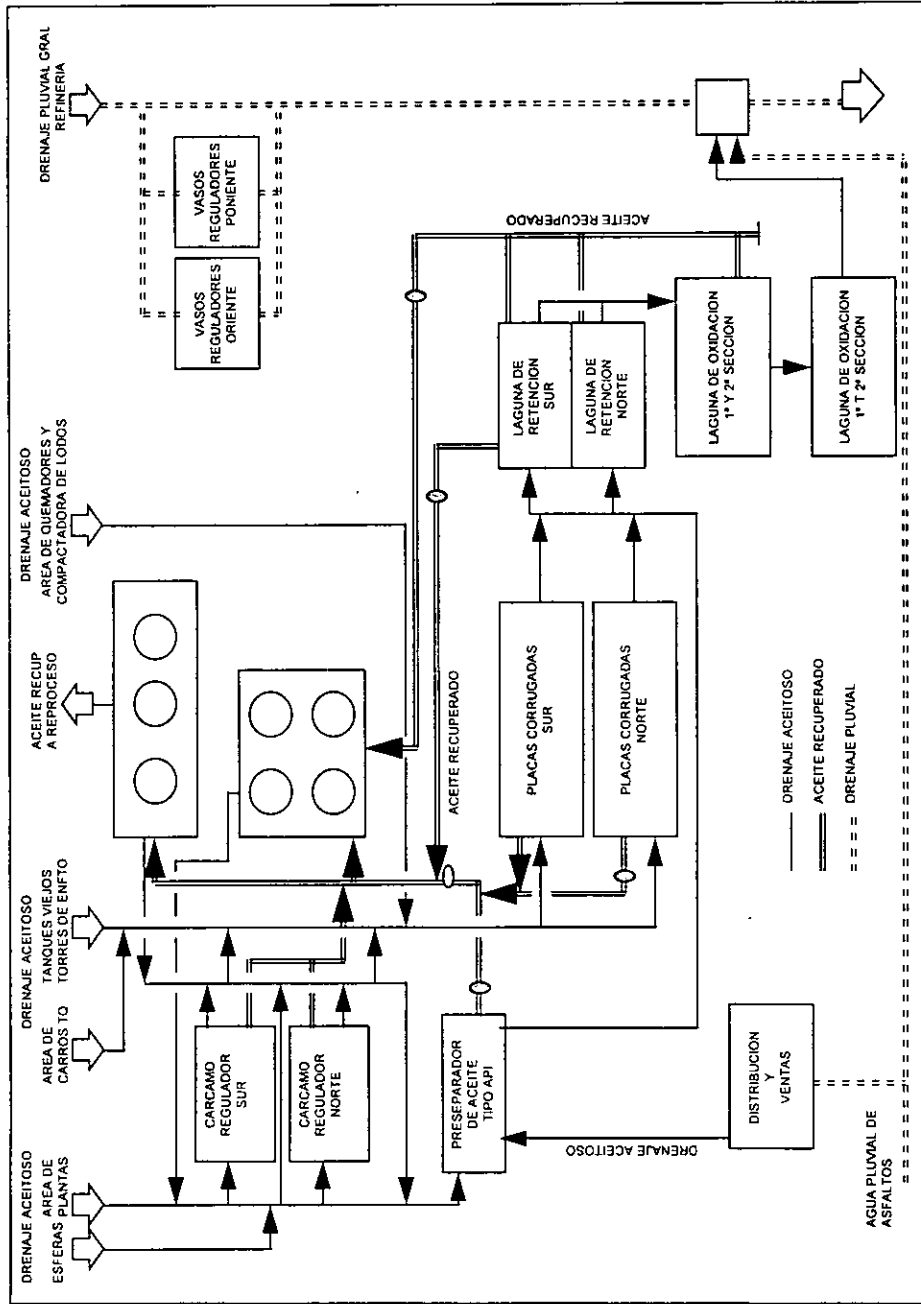


Figura 6.1A Diagrama de bloques de tratamiento de efluentes aceitosos de la refinería Miguel Hidalgo.

- 2 *Área de carros tanque, tanques viejos y torres de enfriamiento:* las corrientes provenientes de estas áreas son reunidas con los efluentes de los cárcamos reguladores y son enviados hacia los separadores CPI.
- 3 *Área de quemadores y centrifugadora de lodos:* Los efluentes generados en estas áreas son enviados también a los CPI.
- 4 *Área de distribución y ventas:* las corrientes son enviadas a los separadores API.

Todos los caudales pasan por los separadores CPI y API que finalmente llegan a las lagunas de retención (2) que están interconectadas, de estas lagunas pasan a una laguna de oxidación y posteriormente a una de estabilización donde se lleva a cabo una recuperación de hidrocarburos libres y se envían a los tanques de almacenamiento de aceite recuperado; el agua tratada es enviada a una caseta de cloración y descargada al Río Tula.

La calidad del efluente final hasta el mes de Octubre de 1996 era la siguiente:

PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN	NORMA Nom-031-Ecol-96
DBO mg/L	36	70
Sol.Susp mg/L	2g	70
Grasas y Ac mg/L	1.5	60-70
pH	7.5	6.0-9.0
Sol.Sed ml/L	0.1	1
Conductividad	3.92	4000 máx.
DQO mg/L	76	100 Máx.
Sulfuros mg/L	0	0.2 máx.
Fenoles mg/L	0.4	0.5
Cr <sup>6+</sup> mg/L	0	0.0
Cr Tot. mg/L	0	0.0

De acuerdo con la tabla anterior se aprecia que la calidad del agua descargada al Río Tula se encuentra dentro de los límites permisibles. Sin embargo; durante la visita a se apreció que las unidades de oxidación presentaban cantidades significativas de hidrocarburos y sedimentos aceitosos. En cuanto a la cantidad de Hidrocarburos recuperados no se tiene una estadística de control ni tampoco del caudal de la corriente acuosa-aceitosa.

Para estimar la cantidad de hidrocarburos contenidos en los efluentes acuosos que llegan a la planta de tratamiento de aguas residuales, se realizó un ejercicio de estimación de volúmenes. Para ello se emplearon factores teóricos producto de observaciones realizadas en diferentes refinerías del mundo reportados en la bibliografía y de datos proporcionados por los operadores del Centro de Trabajo.



La estimación del balance hidráulico de la refinería se basa en factores<sup>10,11</sup> teóricos obtenidos del análisis en refinerías semejantes a la Miguel Hidalgo realizadas por el American Petroleum Institute. De tal forma que el consumo de agua de proceso en una refinería se establece entre 132.5 L(35 gal) y 454 L (120 gal)/BL producido. El estimado sentó sus bases en tres valores: mínimo, promedio y máximo del posible consumo de agua en el centro de trabajo bajo una producción de 160,000 BPD de crudo procesado.

Así que el consumo teórico de agua en la refinería Miguel Hidalgo será:

Consumo: Promedio: 46,900 m<sup>3</sup>/día  
 Mínimo: 21,200 m<sup>3</sup>/día  
 Máximo: 72,640 m<sup>3</sup>/día

Asimismo, se establecen factores porcentuales promedio para la distribución del agua de proceso requerida en una refinería. Para este caso la distribución sería como se señala en la tabla siguiente:

AREA	FACTOR		DISTRIBUCION		
	%	% seleccionado	Promedio m <sup>3</sup> /día	Mínima m <sup>3</sup> /día	Máxima m <sup>3</sup> /día
Torre de enfriamiento	60-70	60	28,140	12,720	43,584
Calderas	20-30	25	11,725	5,300	18,160
Desaladora	4	4	1,876	848	2905.6
Sanitarios/Lab	4	4	1,876	848	2905.6
Proceso	<1	1	469	212	726.4
Misceláneos (riego, lavado de áreas etc.)		6	2814	1272	4358.4

El consumo de agua de proceso para la Planta Combinada Primaria de Tula y que está estrechamente relacionado con la generación de agua residual aceitosa, es la procedente de las desaladoras y que a su vez reciben el condensado del sistema de vacío de la planta correspondiente. En la tabla inferior se muestran los consumos de agua de proceso según los libros de proyecto para las dos unidades antes mencionadas:

Unidad	Suministro Normal m <sup>3</sup> /día	Suministro máximo m <sup>3</sup> /día
Desalador	616.3	1090.0
Sistema de eyectores	190.0 aprox.	--

Sabiendo que la totalidad del efluente proveniente de los eyectores se recircula hacia las desaladoras y estas generan a su vez un efluente final de aproximadamente 927.8 m<sup>3</sup>/d (septiembre de 1996).

<sup>10</sup> Frayne, S.P. Minimize Plant Waste Water, Hydrocarbon Processing, August, 1992, p 79.

<sup>11</sup> Estrada, V. Usos y Aprovechamiento del Agua en la Industria de la Refinación de Petróleo en México, seminario de la Industria Química II, Facultad de Química, UNAM, mayo 1996.

De acuerdo con los resultados de la tabla anterior, los datos extraídos de los libros de proyecto y datos de operación recopilados en campo, se aprecia un punto de comparación adecuado. En este caso, la desaladora según diseño operará en un intervalo de entre 610 a 1090 m<sup>3</sup>/d, mientras que el encontrado mediante la estimación teórica se establece un consumo de agua de 848 a 1876 m<sup>3</sup>/d (mínimo y promedio) que se puede considerar como aceptable si comparamos estos resultados con los reportados por ROLMEX, empresa encargada de la operación de las desaladoras que suministro en el mes de septiembre 927.8 m<sup>3</sup>/día de agua de proceso a la desaladora. Para el resto de las corrientes no se tienen datos disponibles.

De la tabla de estimados, el consumo de agua de proceso que se aproxima más a las condiciones actuales de operación de la refinería están entre el valor mínimo y el promedio. En este intervalo se podría esperar la distribución de agua a la refinería y en particular a las áreas visitadas.

A través del consumo de agua a proceso en las desaladoras se puede establecer la generación de agua residual para esta operación unitaria. Sin embargo, para el resto de la refinería es necesario aplicar factores teóricos de generación de aguas residuales y para ello se tiene que la tasa de generación de agua residual es de 23 a 83 l/BI<sup>12</sup>. Con estos datos se determinaron tres valores posibles: un promedio, un mínimo y un máximo dando los siguientes resultados:

Generación de agua residual: Promedio: 8,484 m<sup>3</sup>/d.  
 Mínima : 3,680 m<sup>3</sup>/d  
 Máxima : 13,280 m<sup>3</sup>/d

El efluente total de una refinería se ha tasado en fracciones porcentuales dependiendo del área de procedencia, de tal forma que las aportaciones de agua residual pueden distribuirse de la siguiente manera:

Tabla de estimación de efluentes

AREA	FACTOR		DISTRIBUCION		
	%	% seleccionado	Promedio m <sup>3</sup> /día	Mínima m <sup>3</sup> /día	Máxima m <sup>3</sup> /día
Purgas de torre de enfriamiento	20-40	30	2,544	1,104	3,984
Condensados perdidos	20-40	30	2,544	1,104	3,984
Agua amarga en exceso	10-30	15	1,272	552	1,992
Desalador	10-20	10	848.0	368	1,328
Sanitarios/Lab	1-10	4	339.2	147.2	531.2
Agua de lluvia.	6-8	6	508.8	220.8	797.0
Purga de calderas	4-8	4	339.2	147.2	531.2
Pretratamientos.	2-5	1	84.8	36.8	1328.0
<b>TOTAL</b>			<b>8,480.00</b>	<b>3,680.00</b>	<b>14,475.40</b>

<sup>12</sup> Goldblatt, M. How Justify Water Conservation Projects, Hidrocarbon Processing, Dec. 1993, p. 65.

Con base a la información proporcionada por el personal de operación de la planta de tratamiento de aguas residuales la generación de efluentes de la refinería se estima entre 8000 a 9000 m<sup>3</sup>/día, misma que es recibida y tratada por la planta. Esta corriente esta compueesta por todos los drenajes aceitosos de las instalaciones, no se menciona si la planta de tratamiento recibe algún otro aporte como pugas de torres de enfriamiento y/o aguas de servicios. Asimismo, no se tiene un registro adecuado de la cantidad recuperada de hidrocarburos.

Con los resultados de la tabla de estimados de aguas residuales, se muestra que una refinería con la capacidad de 160,000 BPD tendría una generación total de 8,484 a 13,280 m<sup>3</sup>/d de residuos acuosos aceitosos con una composición de 60% agua, 10% sólidos, 30% grasas y aceites. Por su parte, la refinería Miguel Hidalgo con la tasa de generación de efluentes señalada podría colocarse dentro del intervalo estimado, siempre y cuando el volumen reportado correspondiera a la producción total de aguas residuales en las instalaciones.

La composición de las aguas residuales aceitosas de la refinería Miguel Hidalgo suponiendo que la densidad<sup>13</sup> de la mezcla agua, hidrocarburo y solidos fuera de 1003 kg/m<sup>3</sup> y el volumen diario fuera de 8000 a 9000 m<sup>3</sup>/d sería la siguiente:

EFLUENTE		AGUA		HIDROCARBURO		SOLIDOS	
m <sup>3</sup> /d	Ton/d	m <sup>3</sup> /d	Ton/d	m <sup>3</sup> /d	Ton/d	m <sup>3</sup> /d	Ton/d
8000	8024	4800	4814.4	2400	2407.2	800	802.4
9000	9027	5400	5416.2	2700	2708.1	900	902.7

Los datos mostrados por la tabla anterior sugieren que la cantidad de hidrocarburos posible de recuperar estaía entre 2400 a 2700 toneladas al día. Es decir de 15,095 a 16982 BPD que equivale del 9.4 al 10.6% respectivamente, de la capacidad de procesamiento de la Planta Combinada Primaria.

#### Conclusión preliminar (residuos acuosos)

Es evidente la presencia de residuos aceitosos en los efluentes provenientes de las instalaciones de refinación hacia la planta de tratamiento de aguas residuales.

En las plantas de proceso que se visitaron no se identificaron fuentes significativas de desechos aceitosos, a excepción de las desaladoras localizadas en la Unidad de Destilación Atmosférica. No se tiene cuantificación exacta de la cantidad de hidrocarburos contenidos en el efluente de las desaladoras.

Se detectaron pérdidas de hidrocarburo a través de pequeñas fugas en equipos, al realizar toma de muestras del producto en las diferentes etapas del proceso de refinación y en las actividades de mantenimiento. Estas pérdidas por si solas no

<sup>13</sup> Gerhard Leopold, "Breaking produced-fluid and Process-Stream Emulsions". 0065-2393/92/0231-0341, 1992 American Chemical Society.

representan gran importancia, pero el volumen compuesto de todas ellas si puede ser bastante significativo.

Las condiciones físicas y de operación de la planta de tratamiento de aguas residuales, presenta grandes oportunidades de mejora en todas sus operaciones y procesos unitarios. Entre las mejoras posibles estaría, el implementar sistemas modernos de separación de grasas y aceites como los mostrados en el capítulo 5, operaciones de separación y recuperación de hidrocarburos contenidos en lodos extraídos de sedimentadores y lagunas de oxidación. Finalmente, el agua residual libre de hidrocarburos sería tratada de manera convencional por medio de un sistema biológico de alta tasa. El efluente tratado se destinaría para riego de áreas verdes o si la calidad lo permite, como agua de repuesto a las desaladoras y/o a la torre de enfriamiento.

Es necesario realizar una evaluación de las condiciones físicas y operativas de las unidades de transformación de la refinería. Con lo anterior, se identificarían áreas de mejora que permitieran la minimización de desechos aceitosos. Por ejemplo, en la planta de Destilación al Vacío se puede sustituir el sistema de eyectores por una bomba de vacío y condensadores de superficie. Entre los resultados esperados de esta acción estaría una reducción notable del consumo de vapor y en consecuencia de la generación de desechos acuosos aceitosos. El condensado del vacío podría recircularse a las desaladoras.

Otra posible mejora es el tratamiento "en sitio" de los residuos aceitosos, como puede ser el efluente proveniente de las desaladoras. Es decir, que estas corrientes de desecho pueden tratarse inmediatamente por medio de separadores coalescentes, de forma que todos hidrocarburos contenidos en el agua residual no se emulsifique, lo que complica su separación y recuperación si fueran arrastrados hasta la planta de tratamiento de aguas residuales.

Es necesario implementar un sistema de medición y cuantificación de desechos acuosos para cada área de proceso. También de la cantidad de hidrocarburo contenido en las corrientes acuosas así como de la cantidad recuperada y almacenada en los tanques de residuos y aceite recuperado. Esto es con el fin de establecer una estrategia de minimización de descargas ya que con la información obtenida, se pueden determinar los puntos, áreas y/o actividades que generan de manera sistemática y continua la pérdida de hidrocarburos y sobre ellos dirigir acciones de optimización de proceso y modificar las prácticas de ingeniería durante la operación y mantenimiento de las unidades de refinación.

## 6.2 Residuos sólidos aceitosos

Finalmente, se visitó la zona de almacenamiento y tratamiento de lodos aceitosos, en este caso se mencionó la generación durante las labores de desasolve y limpieza eran de aproximadamente 750 m<sup>3</sup>/mes, los cuales se almacenan en fosas, que originalmente eran de quemadores atmosféricos con una dimensión de 40x40x2.5 metros. Aparentemente, el nivel de estos lodos alcanza el borde de la fosa y no se puede estimar su cantidad real. Una de las causas es que puede existir abajo de este manto lodoso una capa de agua acumulada por la lluvias.

Por otro lado, se tiene una cantidad indeterminada de tambores de 200 lts con lodo sin tratar, lo cual revierte una gran importancia debido a las repercusiones que puedan presentar sobre el ambiente, aunado a su clasificación por las leyes nacionales en materia de protección al ambiente como un desecho de tipo peligrosos.

En esta materia, es importante implementar un sistema de tratamiento adecuado con la capacidad suficiente para tratar el volumen de lodos aceitosos generados diariamente por la planta de tratamiento de aguas residuales, por las acciones de limpieza, desasolve de tanques de almacenamiento y drenajes de las instalaciones, así como para tratar los lodos almacenados en las fosas de los quemadores atmosféricos..

En el marco legal, los lodos aceitosos están clasificados como de tipo peligrosos por las leyes mexicanas: La Norma NOM-CRP-001-ECOL/93 establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. En el inciso 10 y de acuerdo con la clasificación de residuos peligrosos por giro industrial y proceso, se hace mención a los residuos generados en una planta de refinación y/o petroquímica. De manera paralela, la Environmental Protection Agency de los Estados Unidos de América ha clasificado estos desechos como peligrosos y los identifica con la letra "K", (se conocen como "K-wastes"). A continuación se presenta la tabla 6.1 que muestra la clasificación de la norma mexicana NOM y de la correspondiente a la USEPA.

La USEPA ha establecido una certificación que deben cumplir todas aquellas tecnologías y procesos que tengan como objetivo el tratar los desechos aceitosos provenientes de refinarias. A esta certificación se le conoce como "Best Demonstrated Available Technology" (BDAT) y consiste en que todo proceso deberá tener una eficiencia para cumplir con los estándares de remoción de ciertos constituyentes del desecho aceitoso, antes de ser enviados a su sitio de disposición final.

En la tabla 6.2 se muestran los estándares BDAT para los desechos conocidos como "K Wastes" y lodos provenientes de sedimentadores primarios y secundarios de una planta de tratamiento de efluentes de refinaria.

Tabla 6.1. Definición de los desechos aceitosos en refineries<sup>14</sup>.

Desecho	Clasificación		Descripción
	NOM	EPA	
Natas del sistema de flotación	RP10.1/01	K046	Natas generadas del tratamiento de agua residual en refineries por la separación a través de flotación con aire disuelto.
Derrames de lodos con aceite emulsificado	Sin clasificación	K049	Emulsión y lodos residuales sedimentados en unidades de proceso. Emulsiones difíciles de resolver
Lodo generado por la limpieza de intercambiadores de calor	Sin clasificación	K050	Lodo resultante del proceso de limpieza de intercambiadores de calor en una refineria, usados para el enfriamiento.
Lodo de los separadores API	RP10.2/02	K051	Lodos generados en el separador primario API aceite/agua/sólidos. Los separadores API se conectan comúnmente al sistema de drenaje. Esta clasificación no incluye el lodo proveniente de tanques de igualación.
Sedimentos de tanque de almacenamiento.	RP10.2/03	K052	Desecho generado por la limpieza de tanques de almacenamiento de productos (sedimentos).

Tabla 6.2. Estándares BDAT para lodos aceitosos antes de su disposición final<sup>15</sup>.

Constituyente (mg/l)	Natas del sistema de flotación (K048)	Derrames de lodos con aceite emulsificado (K049)	Lodo generado de intercambiadores de calor. (K050)	Lodo de los separadores API. (K051)	Sedimentos de tanque de almacenamiento (K051)	Lodos primarios† (F037)	Lodos secundarios ‡ (F038)
Antraceno	NA*	28	NA	28	NA	28	NA
Benceno	14	14	14	14	14	14	14
Benzo(a)antraceno	NA	NA	NA	20	NA	20	NA
Benzo(a)pireno	12	NA	12	12	12	12	12
Bis(2-etilhexil)ftalato.	7.3	7.3	NA	7.3	NA	7.3	7.3
Criseno	15	15	NA	15	NA	15	15
Di-n-butilftalato	3.6	NA	NA	NA	NA	3.6	3.6
Etilbenceno	14	14	14	14	14	14	14
Naftaleno	42	42	42	42	42	42	42
Fenantreno	34	34	34	34	34	34	34
Fenól	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
Pireno	36	36	NA	36	NA	36	36
Tolueno	14	14	14	14	14	14	14
Xileno total	22	22	22	22	22	22	22
Cromo total	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Niquel	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Cianuro	1.8	NA	6.2	1.8	6.2	1.8	1.8
o-Cresol	NA	NA	6.2	NA	6.2	NA	NA
p-Cresol	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

\* No aplicable a este desecho.  
 † Generado en almacenamientos y separadores tipo CPI  
 ‡ Generados de unidades de flotación y otros dispositivos en drenajes aceitosos

<sup>14</sup> Broussard-Welther P. GDC. Engineering Inc. "Thermal desorption meets BDAT standards at Louisiana refinery". Oil & Gas Journal, Nov. 2, 1992, OGJ Special.

<sup>15</sup> Abrishamian R, Kabrick R., Swelt G. "Two on site treatment methods reduce sludge waste quantities" Oil & Gas Journal, Nov. 2, 1992, OGJ Special.

Entre los procesos y tecnologías que han sido certificados bajo los estándares de la BDAT para el tratamiento de desechos aceitosos se encuentran los siguientes:

- Tratamiento biológico
- Bioreactores de alta tasa
- Evaporación de desechos "K-wastes" y extracción con solventes
- Desorción térmica y recuperación de aceites (hidrocarburos)
- Proceso "Ohsol"

### ***Tratamiento biológico de lodos***

**Aplicación:** Es un tratamiento que cumple con los estándares de la BDAT para desechos aceitosos, identificados de acuerdo con la tabla 6.1 (K048, K052, F037 y F038) y que posteriormente pueden ser depositados en rellenos sanitarios.

**Descripción:** Un desecho aceitoso<sup>16</sup> contiene de comúnmente un 60% aproximadamente de agua, 30% de hidrocarburos extractables con freón y 10% de impurezas, arenas y otros sólidos. Este proceso ha sido desarrollado para recuperar la mayor cantidad de hidrocarburo, destruir biológicamente los constituyentes orgánicos definidos por la BDAT, estabilizar metales y desaguar los residuos antes de su disposición final.

La separación de hidrocarburo-agua-sólido se lleva a cabo por un decantador centrífugo (1) el cual constituye el primer paso del proceso. La centrifugación permite la recuperación del hidrocarburo y reduce la carga orgánica.

Posteriormente, los sólidos provenientes de la etapa de centrifugado son alimentados a un reactor biológico (2), donde la degradación de los componentes orgánicos se lleva a cabo. Los reactores de lodos se encuentran agitados y aerados mecánicamente para alcanzar un metabolismo aerobio y mantener a los sólidos en suspensión.

Los lodos digeridos son espesados (3) y el agua recuperada es reciclada, en consecuencia minimización del efluente acuoso. Adicionalmente a los constituyentes orgánicos, los metales pesados níquel y cromo son estabilizados adicionando carbonato de calcio.

Finalmente, después del tratamiento biológico y químico, el sólido residual de desaguado por medio de una centrifuga (1) antes de su disposición final. Junto con el desecho sólido generado se recupera el hidrocarburo, se genera agua residual que es enviada al sistema de tratamiento de aguas y gas producido por el proceso biológico en el bioreactor de lodos. El hidrocarburo puede ser retornado al proceso y/o enviarlo a la planta Hidrodesulfuradora de Residuos Pesados (HDR).

<sup>16</sup> Environmental Processes '94, Hydrocarbon Processing, agosto 1994.

Economía: Para producir 2,000 toneladas por año de sólidos libres de hidrocarburo y agua equivalentes a 9,000 toneladas por año de un desecho acuoso (10% sólidos, 30% de grasas y aceites) alimentados al sistema se tienen los siguientes costos:

	Total	Unitario
Costo de capital	\$3.4 millones	\$280 por ton.
Costos de operación	\$0.25 millones/año	\$120 por ton.

Adicionalmente, se incluye un costo por tonelada de residuo (250 dólares) trasladado y dispuesto en un relleno sanitario industrial. También se considera que el hidrocarburo recuperado tiene un costo de recuperación que es aproximadamente de 150 dólares por tonelada de desecho procesado.

Información proporcionada por Radian Corporation.

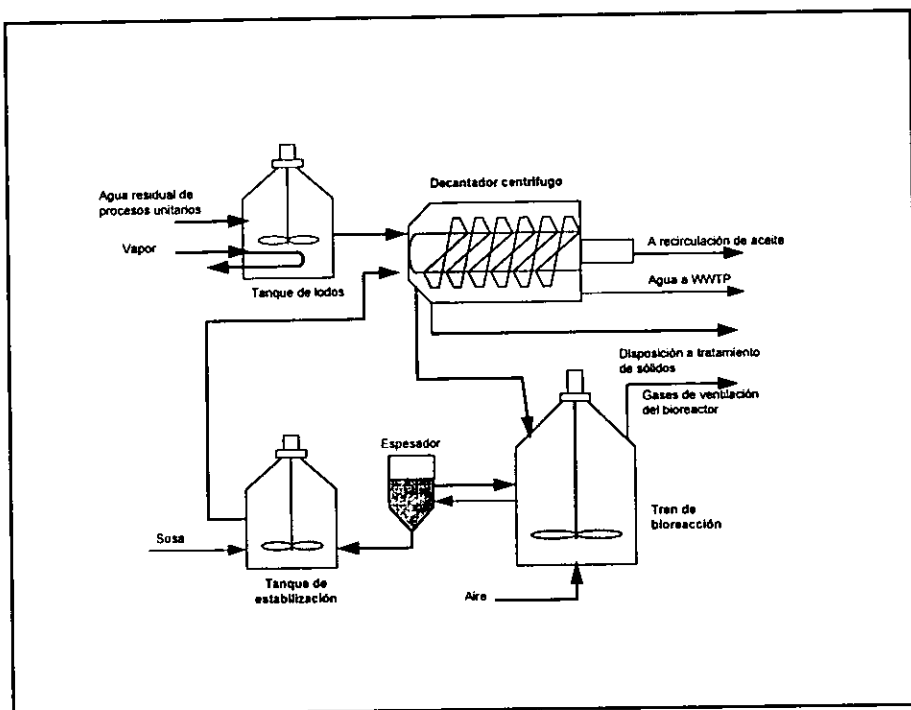


Figura 6.1. Diagrama de flujo del proceso biológico de estabilización de lodos y recuperación de hidrocarburos.



### ***Bioreactor de alta tasa.***

**Aplicación:** El bioreactor de alta tasa (HRB "High Rate Bioreactor) es un sistema que cumple con los estándares de la BDAT, para el tratamiento de desechos aceitosos peligrosos provenientes de las refinerías y plantas petroquímicas.

**Descripción:** La tecnología del bioreactor esta específicamente diseñada para cumplir con las restricciones ambientales para el caso de desechos "F" y "K" según la EPA de Estados Unidos.

El reactor está diseñado de acuerdo con estándares del API-650, el cual ha sido adaptado con los accesorios internos. Dentro de la cámara de reacción, los compuestos orgánicos son biológicamente convertidos a CO<sub>2</sub>, agua, residuos inertes y no peligrosos. El proceso se puede controlar para que opere de modo aerobio y anaerobio. Los vapores generados durante la reacción dentro de la cámara son evacuados, mientras que los líquidos y los sólidos son continuamente recirculados.

La tecnología de biodegradación de alta tasa, tiene los costos de capital y operación son semejantes a otras de las alternativas certificadas por la BDAT. Este dispositivo degrada biológicamente, elimina agua y desechos volátiles de una forma controlada proporcionando una reducción del volumen. Esta tecnología puede operarse de manera continua o por lotes.

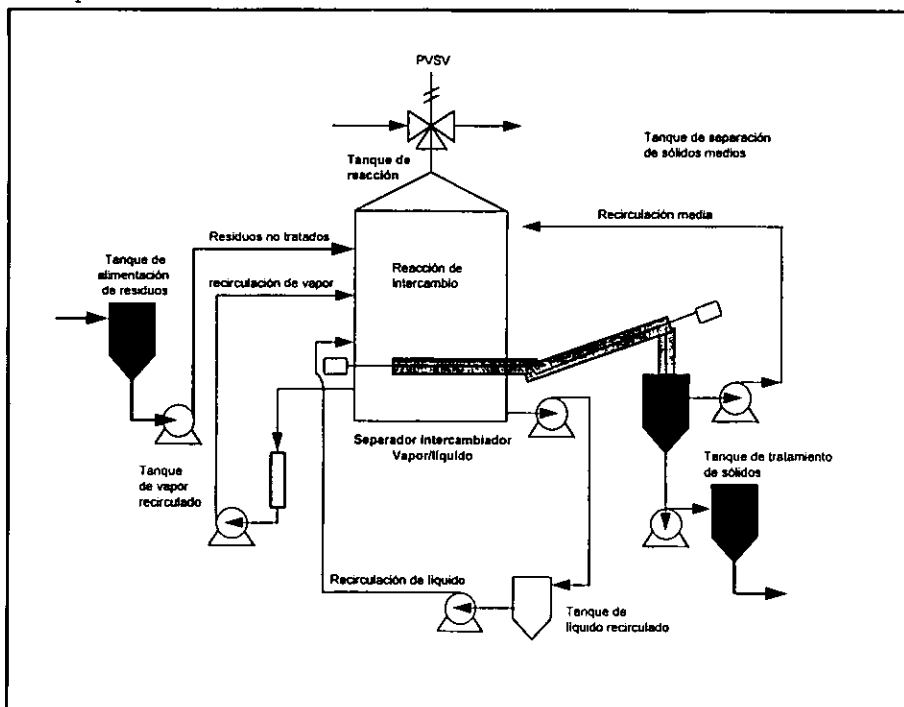


Figura 6.2. Diagrama de flujo del proceso Biodegradación de Alta Tasa para la estabilización de lodos y recuperación de hidrocarburos.

Condiciones de operación: A temperatura y presión ambiental, el reactor debe estar aislado y calentado en climas fríos.

Economía: el costo por tonelada de lodo en base seca va de 110 a 650 dólares estadounidenses, dependiendo del contenido de sólidos, agua e hidrocarburos contenidos en el desecho.

Instalaciones: una en la "Satr Enterprise Refinery", en Port Arthur, Texas

Licenciador: Stone & Webster Engineering. Corp. (en acuerdo con Texaco).

### **Evaporación de desechos "K-wastes" y extracción de solventes**

Aplicación: La reducción de volumen y el tratamiento de desechos peligrosos de refinería (K048-K052 y F037-K038) por medio de la separación en sólidos, agua y aceite empleando el proceso Caver-Greenfield (C-G), el cual combina de deshidratación y extracción de solventes.

**Descripción:** El proceso incluye dos secciones principales la evaporación y la extracción de solventes. El lodo aceitoso entra inicialmente a la sección de evaporación en la cual el desecho es suspendido en aceite empleando técnicas apropiadas al mismo tiempo el agua es evaporada a baja presión. El agua evaporada se condensa y junto con los hidrocarburos ligeros inmiscibles en el agua, los cuales son separados más adelante. Con la evaporación del agua, se produce en rompimiento de emulsiones presentes en la alimentación.

La pasta resultante libre de agua es alimentada a una centrífuga donde los sólidos son removidos del aceite. El aceite separado contiene bajas concentraciones de sólidos y agua que pueden ser recirculados a la refinería. Dependiendo de las necesidades de la planta de refinación, el volumen de desechos sólidos reducidos puede disponerse sin ningún problema.

Por otro lado, La pasta centrifugada es alimentada a la sección de extracción de solventes donde los sólidos son puestos en contacto con un solvente en la unidad de extracción. Los hidrocarburos extraídos son separados del solvente mediante una destilación y enviados nuevamente a la refinería. El solvente empleado en la separación se regenera en la destilación y puede emplearse nuevamente. Muchos de los hidrocarburos que tienen un punto de burbuja entre los 300 y 400 °F pueden utilizarse como solventes.

Después de que el solvente se ha separado térmicamente de los sólidos, los compuestos orgánicos residuales en el producto puede ser baja y variar dependiendo del número de pasos de extracción, el solvente utilizado y las características del lodos aceitoso. El proceso C-G puede diseñarse para cumplir con los estándares BDAT y producir un residuo sólido no peligroso.

**Condiciones de Operación:** El proceso puede operarse bajo condiciones aceptables ( Vacío a 5 psig, temperaturas entre 150 y 300 °F), virtualmente no hay descomposición térmica del lodo.

**Economía:** Los costos de capital y operación dependen de la capacidad de la planta y composición de producto alimentado. Los estimados para la Costa del Golfo de los Estados Unidos son de 40 a 60 dólares por tonelada.

**Instalaciones:** cerca de 80 plantas a lo largo del mundo se han licenciado para tratar desde lodos provenientes de drenajes municipales hasta complejos petroquímicos.

**Licenciador:** Dehydro-Tech Corp.

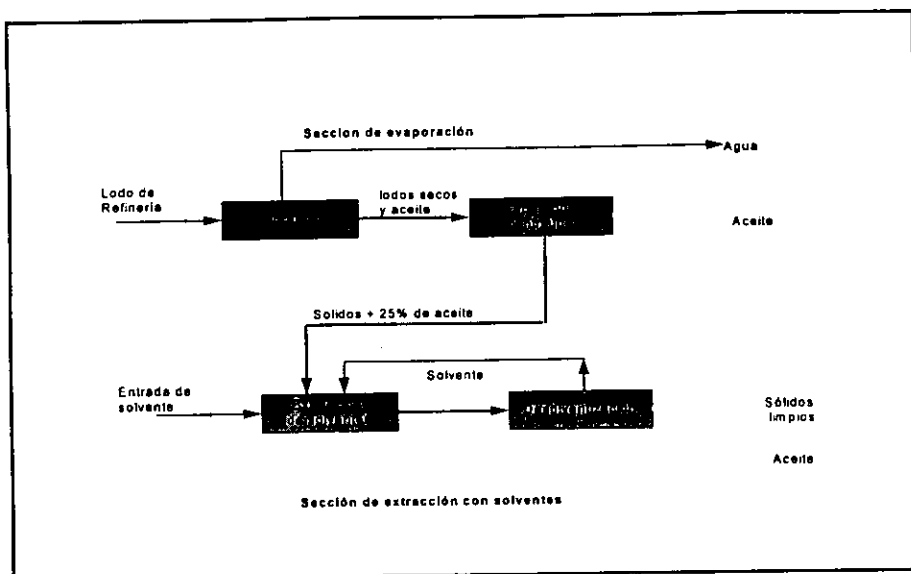


Figura 6.3. Diagrama de bloque del sistema de evaporación y extracción de solventes de desechos aceitosos de refinerías.

### ***Desorción térmica y recuperación de aceites (hidrocarburos)***

La desorción térmica es un tratamiento a alta temperatura de lodos aceitosos. El material es calentado entre 600 °F a 1100<sup>17</sup> °F en una atmósfera deficiente en oxígeno en donde los hidrocarburos son desorbidos del sólido.

La desorción de los hidrocarburos son extraídos a través de un sistema de vacío con gas nitrógeno (purga). El desecho tratado es enfriado y removido de la unidad térmica. Un sistema de condensación recupera los hidrocarburos. Pequeñas cantidades de hidrocarburos no condensables son controlados por medio de filtros de carbón activado.

Existen variantes del proceso de desorción térmica entre las cuales está la propuesta de RETEC/TETRA Technologies Inc. El proceso está basado en el uso de un calentador tipo tornillo el cual se ha modificado para incrementar su efectividad y eficiencia. Esas modificaciones incrementan el rango de temperatura hasta los 850 °F.

A esas temperaturas, el proceso se puede aplicar a una amplia variedad de desechos sólidos y lodosos. La concentración de compuestos orgánicos en los

<sup>17</sup> Abrishamian, R., R. Kabrick and G. Swett, "Two Onsite Treatment Methods Reduce Sludge Waste Quantities", Oil & Gas Journal, Nov. 2, Houston, Texas.

desechos finales cumplen con los requerimientos de los estándares de la EPA (BDAT).

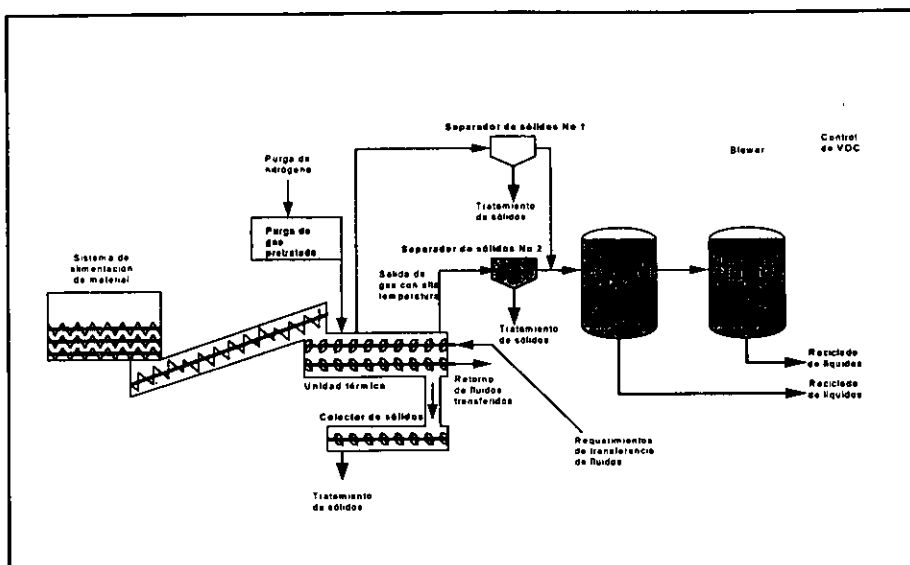


Figura 6.4. Diagrama de flujo del sistema de desorción térmica. (RETEC/TETRA).

Economía del proceso: se ve afectado por diferentes variables, similares a la de procesos anteriores, como son el composición de los desechos y del volumen a tratar. El costo oscila entre 150 a 750 dolares por tonelada de lodo procesado.

Licenciador: RETEC/TETRA L.C.

El proceso de desorción térmica propuesto por la **GDC Engineering Inc.** permite la máxima del volumen de los lodos de refinería mientras se recuperan los hidrocarburos para su reuso. La separación del componente acuoso permite obtener la reducción máxima del desecho peligroso.

El diagrama de flujo de proceso se muestra en la figura 6.5.

El proceso da inicio con la adición de un polímero floculante que ayuda a la aglomeración de sólidos contenidos en la pasta aceitoso, junto a esta adición se aplica un calentamiento. La aplicación del polímero se efectúa con bombas dosificadoras, cámaras de mezcladío rápido y mezcladores estáticos. En todo aceitoso es sometido a una centrifugación hasta de 2100 Gs. Esta fuerza comprime los sólidos hasta que los expulsa de la centrífuga. Durante esta fase de

compresión, los sólidos son desplazados continuamente hacia un Sistema de secado térmico de lodos.

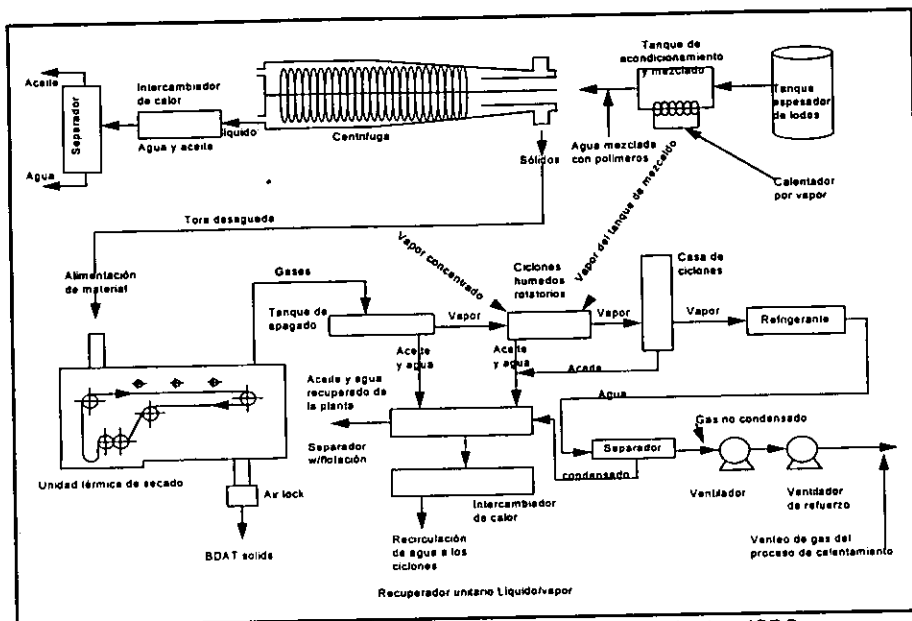


Figura 6.5. Diagrama de flujo del sistema de desorción térmica. (GDC Engineering Inc.).

La fase líquida del lodo es descargada a un intercambiador para enfriar la mezcla acuosa antes de pasar a una serie de separadores aceite/agua. La mezcla es transportada a través de una bomba de diafragma para evitar que la agitación forma una emulsión. El agua separada es entonces enviada al inicio del sistema de tratamiento de efluentes (separador API).

Los vapores generados durante el proceso de calentamiento y deshidratado son recuperados por un sistema de control líquido/vapor que elimina las emisiones fugitivas

El sistema de secado térmico de lodos (SSTL) está compuesto por un horno de secado provisto de una banda de velocidad variable la cual se ajusta dependiendo de la carga orgánica. Este ajuste puede proporcionar de 10 a 40 minutos de residencia. Una vez que los sólidos han pasado por el sistema de secado, pueden ser dispuestos en un sitio final cubriendo los requerimientos de la BDAT de la USEPA:

El SSTL está dividido en dos zonas de secado las cuales pueden ajustarse desde 250 a 1750 °F para proporcionar el control de temperatura deseado. El SSTL

opera a una temperatura promedio de 1000 °F, con un tiempo de residencia de 30 minutos.

Los vapores provenientes del SSTL, del tanque de mezcla rápida y del centrifugado son enviados a un sistema de recuperación de líquidos y vapores, con el objeto de recuperar los líquidos condensables y reciclarlos, mientras que los vapores incondensables pueden ser quemados y/o empleados como fuente de energía en el SSTL. Este sistema de recuperación consta de un tanque de enfriamiento que recibe los gases a una temperatura de hasta 1,500 °F y los enfría a 150 °F. los gases que logran salir del sistema pasan a un ciclón húmedo.

Las fuerzas centrífugas en el ciclón causan la impactación del agua con las partículas finas de aceite y sólido, logrando la separación del vapor. El gas pasa entonces a través de un separador de lecho empacado y enfriado para remover la humedad antes de transferirlo al proceso de calentamiento en la refinería.

Empleando los gases eliminados como fuente de energía se eliminan los compuestos orgánicos volátiles produciendo únicamente gases de combustión.

### **Proceso "Ohsol"**

El proceso "Ohsol"<sup>18</sup> es una tecnología para romper emulsiones estables formadas principalmente por sólidos y aceites. El proceso fue desarrollado por el Dr. Ernest Oshol bajo el patrocinio de la Unipure Corp. Este proceso consta de dos operaciones principales:

1. Adición bajo presión de calor (y agua si no existe en cantidad adecuada 70%) al sistema para alcanzar la temperatura y presión en el sistema mayor a 100 °F y 150 psig respectivamente.
2. Una súbita caída de presión el cual vaporiza parte del agua en fase acuosa.

La emulsión alimentada es mezclada en un sistema de mezclado estático con una cantidad de detergente el cual actúa como desemulsificante. En un sistema de presión de 150 psig, se adiciona el agua a la mezcla la cual es calentada a más de 300 °F. El calentamiento puede realizarse por inyección directa de vapor y a través de un intercambiador de calor de tubo y coraza.

Después del proceso de alta presión y temperatura, un agente floculante es añadido empleando un mezclador estático. El empleo de los desemulsificantes se recomienda para emulsiones conteniendo sólidos orgánicos.

---

<sup>18</sup> Rhodes A. "New Process Effectively Recovers Oil from Refinery Wastes Streams", Oil & Gas Journal, Aug. 15, 1994.

La presión es relevada repentinamente a través de boquillas tipo venturi la cual flachea y enfría la mezcla. Este proceso de calentamiento presurizado, seguido de la expansión súbita, desestabiliza la emulsión produciendo una niebla de gotas de agua y aceite atomizadas.

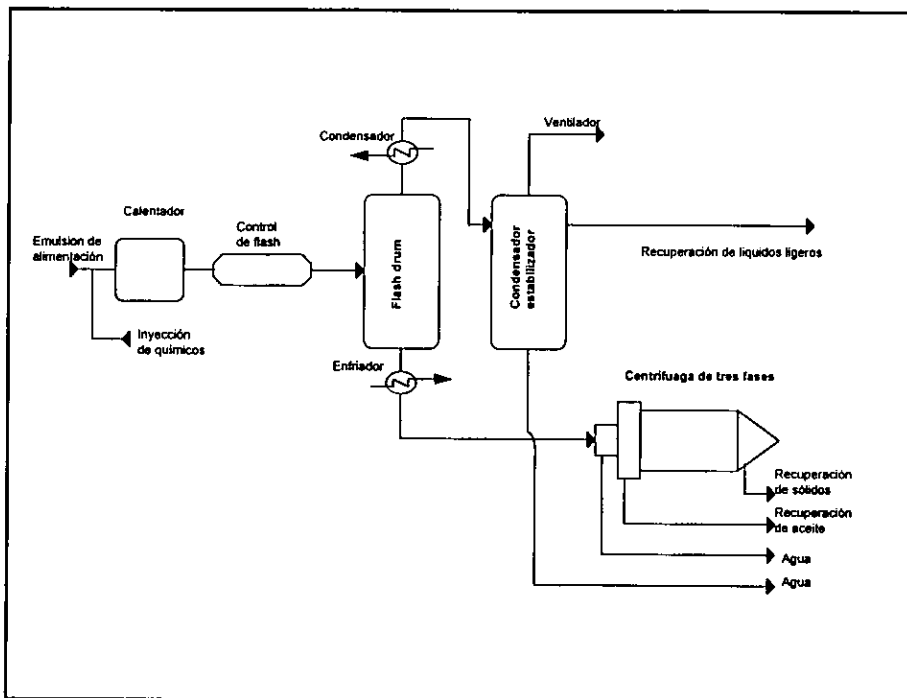


Figura 6.6. Diagrama de flujo del sistema "Ohsol" para tratar desechos aceitosos emulsificados.

La caída de temperatura originada por la expansión también interrumpe la degradación de la poliamidas u otro detergente desemulsificante, logrando con ello la remoción de los sólidos.

Esta neblina proporciona el ambiente adecuado para la transición de fases. Los agente desemulsificantes favorecen la separación de los sólidos. Una vez que la mezcla ha sido expandida, el aceite, agua y sólidos son separados fácilmente empleando una centrifuga convencional para tres fases. Los vapores son condensados y separados espontáneamente en agua y nafta ligera.

El proceso elimina la necesidad de enviar a la desaladoras el hidrocarburo recuperado.



**Economía:** El proceso puede generar ahorros en la recuperación de hidrocarburos, reducción de volúmenes de sólidos para disposición final y rompimiento sencillo de emulsiones altamente estables, evitando un almacenamiento prolongado.

#### **Conclusion:**

De acuerdo con los procedimientos antes descritos se puede observar que existen varias alternativas para el tratamiento de los lodos aceitosos de la refinería Miguel Hidalgo, que a excepción del proceso "Oshol" todos tienen la certificación del BDAT de las USEPA. La selección de la mejor tecnología para el desecho deberá realizarse después de estudios de caracterización de la pasta aceitosas, determinando las características en cuanto a composición % agua, sólido, hidrocarburo en forma libre y/o emulsificada, así como componentes tóxicos según la tabla 6.2 ya que las concentraciones pueden inhibir cualquier acción bacteriológica y por lo tanto, el empleo de un proceso biológico puede no ser el adecuado. Sin embargo, en el aspecto de economía los procesos biológicos pueden no ser tan atractivos ya que en ambos casos los costos oscilan entre los 150 a 650 dólares por tonelada tratada de lodos, en contraste con el proceso de evaporación y extracción de solventes para el tratamiento de los desechos que va de los 40 a 60 dólares por tonelada, que reserva de confirmar este dato sería una opción más viable ya que las dos anteriores requieren de un control más avanzado por cuestión de la actividad microbiológica. La segunda opción más viable es la desorción térmica la cual ha resultado en últimas fechas la más empleada, aunque los costos índices por tonelada tratada van de 150 a 750 dólares.

En conclusión, los lodos generados por la refinería Miguel Hidalgo deben ser tratados por un sistema que permita procesar el volumen de lodos actualmente existente (incuantificable) y los 750 m<sup>3</sup> diarios producidos por las actividades de refinación de una manera continua, y las mejores opciones son la **evaporación de lodos y extracción con solvente y la desorción térmica.**

Es importante mencionar que existen otras técnicas para la disposición de lodos o desechos aceitosos de refinería entre los cuales están la incineración, la disposición en rellenos sanitarios, sistema de agricultura, solidificación y confinamiento.

**Incineración:** la incineración es un proceso costoso pero efectivo en el tratamiento de lodos, empero no es del todo aceptado en nuestro país por cuestiones ecológicas y políticas. El sistema debe de constar de dos etapas, una de volatilización en un horno rotatorio a 700 °F. Los gases de la volatilización pasan a una cámara de combustión con temperaturas de 1600 a 2400 °F. Los gases de combustión son controlados a través de un filtro de bolsas y un ciclón húmedo con lo que se asegura que no haya la emisión de gases tóxicos.

Relleno sanitario: este sistema no es muy recomendable ya que puede producirse la infiltración de lixiviados a los mantos acuíferos contaminándolo, además de que puede generarse un ambiente explosivo por la volatilización de los compuestos orgánicos contenidos en el lodo aceitoso.

El sistema por agricultura, es un método similar al de remediación de suelos en el cual los lodos aceitosos son esparcidos en grandes extensiones de tierra y por medio de la acción bacterias especializadas se produce la degradación de los hidrocarburos. Sin embargo, este método requiere de largos períodos de tiempo (hasta más de dos años) para que el residuo se estabilice. Este método no podría aplicarse a los desechos acumulados en la refinería Miguel Hidalgo por la disponibilidad de terreno, pero si sería posible instrumentar un proceso de biodegradación del lodo actualmente almacenado en el contenedor (quemador atmosférico).

Solidificación es un proceso para convertir el desecho en sólido. El desecho se mezcla con cemento o con silicato de sodio, pero para desechos aceitosos no es muy efectivo para controlar los "escurrimientos" de aceite por lo que se recomienda que antes de solidificar el sólido se haga una separación/recuperación de hidrocarburos.

El confinamiento es un proceso en el cual se construyen contenedores de concreto en torno al desecho generado.

# CAPITULO 7:

## Conclusiones

---

Son muchos los factores que han influenciado sobre el concepto de un desarrollo sustentable. Este concepto involucra la interacción de la sociedad dentro de un marco que permita su crecimiento y evolución sin generar deterioro sobre el medio ambiente. Para lograr lo anterior se han establecido leyes, reglamentos y normas no solo a nivel nacional. Internacionalmente se tienen bases legales que cada nación debe cumplir tanto para la preservación del ambiente como para obtener un beneficio económico.

Asimismo, el acelerado crecimiento de la sociedad, y de la demanda de energéticos en México, ha planteado en PEMEX (explotación, refinación y petroquímica) un objetivo: *"lograr la máxima producción de energéticos aprovechando eficientemente los recursos de los que dispone sin afectar al medio ambiente"*. La explotación y consumo eficiente de los recursos, implica que dentro de cada planta industrial, existan los mecanismos para minimizar las pérdidas de materia prima. Esta minimización se logra a través de programas de investigación y desarrollo; innovación tecnológica, modernización de las instalaciones, control avanzado de los procesos productivos, reuso, recuperación y reciclaje de los subproductos que ya no representan interés en el ciclo. Sin embargo, estos subproductos (desechos) aún conservan características de utilidad que pueden ser recuperados y devueltos al proceso. Otros en cambio presentan propiedades que no les permiten ser retornados al ciclo de producción, tampoco se pueden desechar sin un tratamiento previo ya que tienen propiedades de peligrosidad al medio ambiente.

La necesidad de reducir las pérdidas económicas y las presiones de la sociedad con respecto a la preservación del medio ambiente, han obligado a la industria del petróleo a elaborar e implementar programas de minimización de residuos. Estos programas tienen como fin el detectar aquellos puntos en donde es posible realizar mejoras al proceso para aumentar su eficiencia, eliminar o controlar las fuentes generadoras de residuos aceitosos, emisiones fugitivas, entre otros. Las auditorías ambientales realizadas a instalaciones de PEMEX, son un paso adelante en este programa.

La refinación de petróleo se caracteriza por ser una industria que produce grandes cantidades de agua residual (23 a 83 l/barril), misma que debe ser tratada antes de ser descargada ya que arrastra concentraciones elevadas de hidrocarburos (ver tabla 1.1). Las fuentes de estos hidrocarburos de desecho son diversas y se

recomienda que cada una sea tratada de acuerdo a las características que presenta (segregación de efluentes).

El medio en donde se identifican los hidrocarburos eliminados del proceso se dos fundamentales el acuoso y el sólido (lodos aceitosos), así como la combinación de ambos.

Las características de estos desechos aceitosos pueden ser las siguientes:

- a) Hidrocarburos libres en medio acuoso.
- b) Hidrocarburos disueltos en medio acuoso.
- c) Hidrocarburos emulsificados en medio acuoso y sólido.

Los desechos aceitosos emulsificados son los más difíciles de tratar y requieren de un análisis minucioso de sus características físicas y químicas antes de seleccionar un método ó sistema de tratamiento.

Entre las características que se deben considerar para el diseño y selección de un sistema de recuperación de hidrocarburos son:

- a) Fuente de generación.
- b) Caudal máximo y normal de producción del desecho aceitoso
- c) Relación en por ciento (peso o volumen) de los constituyentes principales del desecho: hidrocarburo, agua y/o sólidos.
- d) Clasificación de la corriente aceitosa de acuerdo a la tabla 5.1 de capítulo 5.
- e) Gravedad específica de hidrocarburo.
- f) Gravedad específica del agua
- g) pH de la corriente de desecho
- h) Identificación y cuantificación de otros contaminantes que acompañen a la corriente de desecho, en particular de los sólidos suspendidos.
- i) Estabilidad de la emulsión.
- j) Presencia de agentes químicos emulsificantes.

En todo método para el tratamiento de emulsiones (mecánico, químico, térmico y/o eléctrico) se debe tomar en cuenta los siguientes factores:

- a) Velocidad de migración de la interface aceite-agua, La cual cumplirá con la ley de Stoke.
- b) Tendencia a la coalescencia, que dependerá de las características fisicoquímicas de ambas fases y de la presencia de otros componentes tensoactivos en la interfaces hidrocarburo-agua.
- c) Eficiencia de separación eficiente de las fases, de acuerdo a las condiciones de no turbulencia, alcanzando el régimen laminar de la corriente a través de un separador.

El separador que involucra principios mecánicos, químicos (adición de desmulsificante), térmicos e incluso eléctricos, es el interceptor de placas

paralelas corrugadas, que en la actualidad tiene una gran demanda pues su eficiencia es superior al 95%. Sin embargo, este equipo requiere de auxiliares como precalentamiento y adición de agentes químicos con tiempo de contacto suficiente para su reacción. Se recomienda sea utilizado únicamente en corrientes acuosas con aceite libre y emulsificado. En este trabajo se han mencionado diferentes proveedores que ofrecen este tipo de equipos.

En el caso de residuos emulsificados mecánicamente (Corrientes a través de bombas o algún mecanismo de agitación) se recomienda aplicar un tratamiento químico y térmico como base antes de utilizar un separador tipo CPI ó bien un sistema de flotación con aire disuelto. De este último sistema se han dado las bases de diseño así como algunos proveedores sugeridos. También se han incluido equipos de filtración y ultrafiltración de los cuales no se dan datos técnicos de diseño ya que son equipos de línea. Los proveedores únicamente requieren de las características mencionadas con anterioridad.

Los tratamientos biológicos como lodos activados, también pueden emplearse en desechos aceitosos pero cuando éstos están disueltos y su concentración no es superior a los 50 mg/l, ya que con valores mayores inhiben la actividad bacteriana. En el otro caso, lo recomendable es el empleo de métodos químicos, térmicos y de flotación.

Se consideró muy interesante incluir en el catálogo de proveedores, una selección de equipo compacto empleado en plataformas marinas de explotación de crudo y en buques tanque. Las características que presentan estos equipos los hacen adecuados para su instalación en sitios donde la disponibilidad de espacio es limitada; su alta eficiencia permite la recuperación del hidrocarburo in-situ devolviéndolo inmediatamente al proceso.

En el caso de la refinería Miguel Hidalgo en Tula, Hgo. se detectaron una serie de oportunidades en las cuales se pueden implementar programas y sistemas de recuperación y reciclaje de hidrocarburos. Al mismo tiempo se reducirían las pérdidas del hidrocarburo y se estaría cumpliendo con las disposiciones legales en cuanto a la protección del ambiente.

La refinería cuenta con instalaciones que datan de 1970 (planta primaria), así como de las más modernas como es el caso de la planta hidrodesulfuradora de pesados ("HDR").

En cuanto a las fuentes de desechos aceitosos, como primer paso se recomienda elaborar un programa de minimización de pérdidas, el cual incluiría un análisis de las condiciones actuales de operación de proceso y de la viabilidad técnica y económica para su modificación. Por ejemplo, para el sistema de vacío y condensadores barométricos, se podría considerar su sustitución por medio de una bomba de vacío y un condensador de superficie. Con lo anterior se evitaría el

consumo elevado de agua y el efluente se puede tratar por medio de un sistema paquete de separación de hidrocarburos. Los condensados podrían ser retornados de manera inmediata a la línea de producción, o en su caso, enviarlos al sistema de tratamiento de efluentes. El objetivo del programa sería el reducir al máximo las pérdidas de hidrocarburo, recuperarlo de manera inmediata, retornarlo al sistema lo más pronto posible y evitar su mezclado con otras corrientes que compliquen su recuperación y reciclaje.

Dentro de estas instalaciones, la generación de residuos líquidos y de lodos aceitosos tiene una gran relevancia, las fuentes de estos residuos son principalmente los sistemas de vacío, desaladoras, condensadores barométricos, derrames frecuentes, fugas en válvulas, toma de muestras y durante operaciones de mantenimiento.

No se tiene un estimado de la cantidad de agua residual producida y las cifras que se manejan no están plenamente confirmadas. Así mismo la cantidad de hidrocarburos recuperados en los separadores CPI y API no está cuantificada. En este caso es recomendable instalar medidores de flujo en las líneas de entrada al sistema de tratamiento, esto dará un dato confiable del caudal real manejado. Asimismo, se deberá instrumentar un programa de análisis fisicoquímico y cuantificación del contenido de grasas y aceites en la corriente. Con esto se determina la relación aceite-agua pudiéndose realizar una evaluación de eficiencia en los separadores de placas existentes, así como de la posible adecuación de módulos coalescedores en los separadores API para aumentar su eficiencia.

En cuanto a la planta actual de tratamiento de aguas residuales, es necesario realizar una modificación integral de todo el sistema. A pesar de que se cumple con la calidad requerida por las normas oficiales mexicanas, en cuanto a descargas industriales a cuerpos receptores, es conveniente y saludable hacer un cambio de filosofía. Esta filosofía estaría basada en el reuso, recirculación y descarga cero del agua. Se propone adecuar la planta a un sistema de lodos activados de alta tasa con desnitrificación. Al optimizar la operación de los separadores de aceite y evitar que lleguen grandes cantidades de hidrocarburos en las corrientes acuosas (debido a que éstos han sido recuperados y retornados previamente al sistema) se tendría un efluente con muy bajo contenido de hidrocarburos, lo que permitiría que el sistema biológico trabajara eficientemente. Las operaciones terciarias que incluirían una filtración con arena-antracita y una postoxidación con ozono que reducirían el contenido de materia orgánica. La adición de un bactericida diferente al cloro, permitiría al agua obtenida ser empleada como agua de enfriamiento en las torres, en lavado de áreas, en riego de prados y jardines. Los lodos biológicos obtenidos pueden servir como reacondicionadores de suelos en aquellas zonas afectadas por derrames e infiltraciones de hidrocarburos posteriores a un tratamiento.

El empleo de separadores de hidrocarburos en corrientes acuosas cercanos a la fuente de generación es muy importante, con ello se evitaría la llegada de efluentes con altas concentraciones de hidrocarburos a la planta de tratamiento.

La selección adecuada de los dispositivos de recuperación puede tener como base las recomendaciones hechas en esta tesis.

El problema más relevante en materia de desechos aceitosos en la refinería Miguel Hidalgo, es la elevada acumulación y manejo inadecuado de los lodos aceitosos. Se tiene una cantidad indeterminada de lodos aceitosos acumulados en las fosas de quemadores atmosféricos y en múltiples tanques de 200 litros. Esto tiene varias implicaciones, se está generando un residuo peligroso de acuerdo con las normas oficiales mexicanas y se corre el riesgo de incendio del desecho. El sistema actual de tratamiento es insuficiente, pues se cuenta con un sistema simple de centrifugación, que aunque permite recuperar pequeñas cantidades del hidrocarburo, el sólido final queda sin control.

En esta tesis se presentan diferentes métodos y procesos para el tratamiento de lodos con una eficiencia muy cercana al 100%. Todos ellos cumplen con la certificación de la "Environmental Protection Agency" como la mejor tecnología posible para lodos aceitosos ("Best Demonstrated Available Technology" -BDAT- ). Esta certificación aún no se ha implantado en México. Sin embargo, no está descartada la posibilidad, de que en un futuro sea adoptada por las autoridades.

El sistema a seleccionar deberá cumplir con los siguientes criterios: Tener la capacidad suficiente para tratar los lodos generados y acumulados en su totalidad. La recuperación de hidrocarburos no debe ser inferior al 97% del contenido total por unidad volumen.

Asimismo, el estudio ha de realizarse en las instalaciones de la refinería Miguel Hidalgo debe contemplar los siguientes puntos:

- a) Identificación de las fuentes que originan al desecho.
- b) Posibles adecuaciones a procedimiento de operación y mejoras en las prácticas de ingeniería para su minimización.
- c) Cuantificación de los desechos actuales y determinación de la tasa de generación de lodos bajo las condiciones actuales.
- d) Análisis de laboratorio para establecer las características fisicoquímicas del lodo existente y del generado en tiempo real.
- e) Relación del contenido de hidrocarburo, sólido y agua.
- f) Revisión de los métodos y tecnologías disponibles para el tratamiento de lodos aceitosos (de los aquí descritos y de otros no contemplados).
- g) Licenciadores de las tecnologías
- h) Análisis de factibilidad costo-beneficio y de inversión inicial.
- i) Selección de la mejor opción.

## CAPITULO 8:

### Bibliografía.

---

Riiconnen, Nancy, *Industrial wastewater: Source control and inspection Guide*

Parker, H.D.; Pitt, G.D.: *Pollution control instrumentation for oil and effluents*, Graham & Trotman, 1987

Shramm, Laurier, *Emulsions: Fundamental and applications in the petroleum industry*, Advances in chemistry Series 231, Petroleum Recovery Institute, 1992

American Petroleum Institute: *Manual on disposal of refinery wastes*, Vol. I Wastewater containing oil.

Degremont, R. *Water treatment handbook*, 1991

Harry M. Freeman. *Industrial Pollution Prevention Handbook*, McGraw-Hill, Inc., 1995

Metcalf & Eddy, *Wastewater Engineering. Treatment, disposal and reuse*, McGraw-Hill International Editions, third edition 1991.

Instituto Mexicano del Petróleo: *Tratamiento electrolítico de efluentes*, Vol. XXII No. 3, 1990; p. 74-76

Instituto Mexicano del Petróleo: Libro de proyecto de la unidad de destilación combinada de la Refinería de Tula Hgo.

Instituto Mexicano del Petróleo: Manual de operación de la unidad de destilación combinada de la Refinería de Tula Hgo.

Instituto Mexicano del Petróleo: Manual de operación de la unidad hidrodesulfuradora de naftas de la Refinería de Tula Hgo.

Instituto Mexicano del Petróleo: Libro de proyecto de la unidad reductora de viscosidad de la Refinería de Tula Hgo.