



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EMPLEO DE UN SISTEMA DE TRATAMIENTO DE AGUAS AMARGAS
GENERADAS EN UNA REFINERIA DE PETROLEO CON EL OBJETO
DE PREVENIR Y CONTROLAR LA CONTAMINACION DE
CUERPOS RECEPTORES DE AGUAS DE DESECHO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N
GONZALO ALFREDO MORENO ATHIE
FERNANDO GALLEGOS RUIZ

MEXICO, D. F.

1978



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

TESIS 1978
AS M.T. 169
ABO 1978
FECHA _____
PROF _____
M.T. 169



JURADO ASIGNADO
ORIGINALMENTE SEGUN
EL TEMA

PRESIDENTE : JORGE SPAMER GARCIA CONDE
VOCAL : ARTURO LOPEZ TORRES
SECRETARIO: ALBERTO DE LA FUENTE ZUNO
1er SUPLENTE: JORGE MENCARINI PENICHE
2o. SUPLENTE: RAMON ARNAUD HUERTA

SITIO DONDE SE DESARROLO EL TEMA : FACULTAD DE QUIMICA. UNAM

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE :

GONZALO ALFREDO MORENO ATHIE



NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA :

ARTURO LOPEZ TORRES



A mi esposa

Sofia Fuentes de Moreno

Que ha sabido alentarme con su amor
y confianza.

A mi hija

Cirenia

Que será el cimiento de mi vida
y el estímulo de mi formación profesional

A mis padres

Gonzalo y Florinda

Con el amor más grande para quienes me dieron
el ser y me formaron como hombre a base de ca-
riño, ayuda y sacrificios. Gracias

A mis hermanos y sobrino con cariño

Florinda, Raúl, Beatriz, Laura, Guadalupe, Jorge, Raulito

A mis abuelos

Cirenia y Alfredo

Tíos y primos con amor

Agradezco de una manera especial a

La Familia Lanz Herrera, por el apoyo que tan gentilmente
me brindó para llegar a la meta deseada

A mi escuela tan querida

A mis maestros y a mis compañeros

INDICE

CAPITULO I CONTAMINACION.

- 1. .- Generalidades.
- 1. 2.- Clasificación.
- 1. 2. 1.- Contaminación del agua.
- 1. 2. 2.- Contaminación del aire.
- 1. 2. 3.- Contaminación de los suelos.
- 1. 3.- Fuentes principales de la contaminación del agua.
- 1. 4.- Industrias que contaminan el agua.

CAPITULO II REFINERIA DE PETROLEO.

- 2. 1.- Definición.
- 2. 2.- Productos que se elaboran.
- 2. 3.- Efluentes producidos por varios procesos típicos unitarios en refinerías de petróleo.

CAPITULO III AGUAS AMARGAS.

- 3. 1.- Concepto.
- 3. 2.- Sistemas de tratamiento de aguas amargas.
- 3. 2. 1.- Tratamiento de aguas amargas por intercambio iónico.
- 3. 2. 2.- Tratamiento por oxidación con aire.
- 3. 2. 3.- Tratamiento por agotadores.

CAPITULO IV SELECCION DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO DE AGUAS AMARGAS.

- 4. 1.- Motivos principales.
- 4. 2.- Factores que influyen en el funcionamiento de los agotadores de aguas amargas.
- 4. 3.- Funcionamiento comparativo de los diferentes tipos de agotadores.
- 4. 3. 1.- Agotadores con vapor.
- 4. 3. 2.- Agotadores con gas de chimenea.
- 4. 3. 3.- Agotadores con gas combustible.

CAPITULO V DISPOSICIONES FISICOQUIMICAS PARA EL CALCULO DE AGOTADORES DE AGUAS AMARGAS.

- 5. 1.- Disposiciones fisicoquímicas.
- 5. 2.- pH de las aguas amargas.

CAPITULO VI CORROSION Y METALURGIA.

- 6. 1.- Corrosión.
- 6. 2.- Metalurgia.

CAPITULO VII TECNICAS DE OPERACION, MANTENIMIENTO Y LIMPIEZA.

- 7. 1.- Técnicas de operación y mantenimiento.
- 7. 2.- Limpieza cuando se presentan depósitos de sólidos.

CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

I N T R O D U C C I O N

El objetivo que se pretende al realizar este trabajo de investigación es que el lector conozca el papel tan importante que hasta hace poco se le reconoció a la contaminación de las aguas y sus formas de prevenirla por sistemas de tratamiento.

Este trabajo se divide en 7 capítulos en los cuales se tratan: Generalidades sobre los tipos de contaminación que existen, se analizan los problemas típicos de contaminación y sus pormenores tanto municipales como industriales.

Se analiza lo que es una refinería de petróleo, productos que elabora y los efluentes que se generan como fuentes contaminantes de las aguas. Se da el concepto de aguas amargas y se presentan los tres tipos de tratamiento más conocidos para la purificación de las aguas residuales.

Nos lleva a la selección del sistema adecuado para el tratamiento de las aguas, los factores que influyen para el funcionamiento de los agotadores y posteriormente se hace una comparación entre los diferentes tipos de agotadores analizándose cada uno de ellos.

Se trata de explicar el comportamiento fisicoquímico de las aguas amargas, el equilibrio que existe entre sus componentes y sus pH respectivos.

(3)

Trátanse también de problemas de corrosión en los equipos y metalurgia de los mismos que vá íntimamente relacionado con sus formas de operación y mantenimiento.

Por último se llega a las conclusiones para obtener las bases necesarias para proyectar al futuro la aplicación del cálculo de agotadores de aguas amargas.

CAPITULO I
CONTAMINACION

1. 1.- GENERALIDADES.

La contaminación es indudablemente el tema de actualidad que ocupa la atención de grandes grupos de individuos de muy diversas condiciones, culturales y sociales.

La contaminación, fenómeno corolario de la industrialización y del desarrollo demográfico del pueblo, está afectando seriamente a la civilización y no se liberará de ella, - mientras no se tome una exacta conciencia de esto, dedicando el mejor esfuerzo en combatirla.

En general, todas las industrias producen desechos que - si no se controlan, pueden contaminar la tierra, el aire y el agua.

1. 2.- CLASIFICACION.

Por ser entonces la contaminación consecuencia exclusiva del hombre y sus actividades se ha dividido en tres grupos; que coincide con las principales actividades humanas, - ellas son:

- a).- Contaminación del agua.
- b).- Contaminación del aire.
- c).- Contaminación de los suelos.

1. 2. 1.- CONTAMINACION DEL AGUA.

En este caso, la contaminación del agua no sólo puede afectar la salud humana, sino que también invalida, parcial o totalmente, el aprovechamiento múltiple, sucesivo, del vital recurso. La agricultura, la pesca, la recreación, la estética, todo se ve afectado, en un proceso acumulativo, muchas veces imperceptible que va degradando no sólo el paisaje y el ambiente físico, sino lo que es más grave, al hombre mismo que tiene que aceptar condiciones de vida incompatibles con su dignidad.

Los desechos generalmente tienen considerables partes de ma-teria orgánica e inorgánica y si no se utiliza o desecha adecuadamente, esto producirá serios problemas tales como olores inadecuados, corrosión y envenenamiento de peces o animales, también sucede con frecuencia que contienen una gran cantidad de bacterias, virus y otros organismos que son específicamente dañinos al hombre, o pueden contener toxinas, materias carcinógenas o algunos otros constituyentes dañinos a la vida humana, animal o vegetal, o a las actividades particulares como la industria.

En cuanto al concepto tradicional de cuidar la calidad por razones de protección a la salud humana, habrá que juzgarlo con miras más vastas. Sin duda que el agua de buena calidad debe destinarse con prioridad a las satisfacciones de las necesidades domésticas, pero también tiene que satisfacer la demanda creciente de la industria, por su elevada productividad, y los usos en la

agricultura, la pesca y el turismo, que son igualmente significativos e importantes. Todo esto sin olvidar que una función básica de los ríos y cuerpos estacionarios es precisamente, esa, que los daña, la de servir de vehículo natural para el transporte y eliminación de los desechos líquidos, productos de las diversas actividades del hombre.

Un aspecto muy importante es la consideración de la necesidad que existe de dividir las corrientes de aguas en categorías y que estas dependen de la calidad del agua y del uso que se haga de ella.

Los núcleos de población, la industria, la agricultura, la pesca, la generación de energía y otras actividades, fundamentales del proceso de desarrollo, han incrementado el uso de agua natural limpia, regresando a las mismas fuentes de abastecimiento, una porción de este recurso con un decremento considerable de su calidad, reduciendo, por lo tanto, la disponibilidad del vital elemento para otras actividades o para el incremento de las mismas.

La inadecuada distribución, gran demanda y calidad inferior a los requerimientos de las diversas actividades han procreado la escasez del recurso agua, y ha orillado a establecer prioridades para su aprovechamiento.

La calidad del agua para fines domésticos que se suministra en sistemas de agua potable centralizados, debe cumplir con lo establecido por la S.S.A. según la tabla No. 1

Se puede mencionar en forma general que: Para que una agua natural pueda aprovecharse en usos domésticos, es necesario que tenga calidad tal, que con un tratamiento convencional, el agua cumpla con las normas de calidad de la tabla No. 1

Los reglamentos contienen previsiones que gobiernan la composición y características de las aguas receptoras de los efluentes y dan las concentraciones máximas permisibles de más de 70 sustancias perjudiciales agrupadas de acuerdo con lo que se ha dado en llamar "Criterio límite del daño" que dicho de otra manera, es el carácter mas marcado y el efecto deletéreo más probable, provocado por cantidades mínimas de una sustancia.

En el desarrollo de programas de control y prevención se han hecho diferentes sistemas administrativos, estos sistemas han sido basados en dos aspectos: Nivel de adaptación local de la tecnología disponible y condiciones legales y fiscales existentes en la región, estado o país.

En general se pueden resumir 3 sistemas:

a).- Obligación por parte de los responsables de las fuentes de contaminación de construir, operar, mantener en forma individual cada una de las plantas de tratamiento de aguas residuales.

b).- Constitución de distritos o cooperativas regionales para la realización de los estudios, construcción, operación y mantenimiento de las plantas de tratamiento.

c).- Asociación entre municipios e industrias localizadas dentro del sistema de alcantarillado.

TABLA 1

NORMAS MEXICANAS DE CALIDAD PARA AGUA POTABLE SEGUN LA S.S.A.

"Se considera agua potable a toda aquella cuya ingestión no causa efectos nocivos a la salud" para lo cual deberá llenar los requisitos siguientes:

1.- Caracteres físicos:

De preferencia, la turbiedad del agua no excederá del número 10 de la escala de sílice, y su color del número 20 de la escala platino-cobalto. El agua será inodora y de sabor y temperatura agradables.

2.- Caracteres químicos:

Un pH de 6.0 a 8.0 para aguas naturales no tratadas.

Para aguas tratadas o sometidas a su proceso químico, se aplicarán las normas especiales de la fracción 4.

Un contenido en mg/l de elementos iones y sustancias que a continuación se expresan:

Nitrógeno (N ₂) amoniacal hasta	0.50
Nitrógeno (N ₂) proteico, hasta	0.10

Nitrógeno (N ₂) de nitritos (con análisis bacteriológico aceptable) hasta	0.05
Nitrógeno (N) de nitrato, hasta	5.00
Oxígeno (O ₂) consumido en medio ácido, hasta	3.00
Oxígeno (O ₂) consumido en medio alcalino, hasta	3.00
Sólidos totales de preferencia hasta 500 pero tolerándose	1000
Alcalinidad total, expresada en CaCO ₃ hasta	400
Dureza total, expresada en CaCO ₃ , hasta	300
Dureza permanente o de no carbonatos, expresada en CaCO ₃ en aguas naturales de preferencia, hasta	150
Cloruros expresados en Cl ⁻ , hasta	250
Sulfatos expresados en SO ₄ ⁼ , hasta	250
Magnesio, expresado en Mg ⁺⁺ , hasta	125
Zinc, expresado en Zn ⁺⁺ , hasta	15.00
Cobre, expresado en Cu ⁺⁺ , hasta	3.00
Fluoruros, expresados en F ⁻ , hasta	1.5
Hierro y magnesio, expresados en Fe ⁺⁺ y Mg ⁺⁺ , hasta	0.30
Plomo, expresado en Pb ⁺⁺ , hasta	0.10
Arsénico, expresado en As ⁺⁺⁺ hasta	0.05
Selenio, expresado en Se ⁺⁺⁺ hasta	0.05
Cromo hexavalente, expresado en Cr ⁶⁺ hasta	0.05
Compuestos fenólicos, expresados en fenol, hasta	0.001
Cloro libre, en aguas cloradas, no menos de	0.20
Cloro libre, en aguas sobrecloradas, no menos ni más de	1.00

3.- Caracteres bacteriológicos:

El agua estará libre de gérmenes patógenos procedentes de contaminación fecal humana.

Se considerará que una agua estará libre de esos gérmenes cuando la investigación bacteriológica dé como resultado final:

a).- Menos de 20 organismos de los grupos coli y coliformes por litro de muestra definiéndose como organismos de los grupos coli y coliformes todos los bacilos no esporógenos, gram negativos, que fermenten el caldo lactosado con formación de gas.

b).- Menos de 200 colonias bacterianas por centímetro cúbico de muestra en la placa de agar incubada a 37°C por 24 horas.

c).- Ausencia de colonias bacterianas licuantes de gelatinas, cromógenas o fétidas en la siembra de un centímetro cúbico de muestra, en gelatina incubada a 120°C por 48 horas.

4.- Las aguas tratadas químicamente para clarificación o ablandamiento satisfacerán los tres requisitos siguientes:

a).- La alcalinidad a la fenolftaleína calculada como CaCO_3 será menor de 15 mg/l más 0.4 veces la alcalinidad total con un pH inferior a 10.6.

b).- La alcalinidad de carbonatos normales será menor de 120mg/l para lo cual la alcalinidad total, en función del pH, estará limitada según la escala siguiente:

VALOR DEL p H

ALCALINIDAD TOTAL MÁXIMA EXPRESADA EN CaCO_3

8 a 9.6

400

9.7	340
9.8	300
9.9	260
10.0	230
10.1	210
10.2	190
10.3	180
10.4	170
10.5-10.6	160

c).- La alcalinidad total no exederá a la dureza total en mas de 35 mg/l calculada como CaCO_3 .

En general cada industria estará en la posibilidad de hacer un análisis económico para determinar cuales otros contaminantes es conveniente remover más allá de lo obligatorio. El resultado final es un equilibrio económico completo entre lo que el municipio y los industriales gastan para lograr el propósito final de enviar al cuerpo receptor (ríos, lagos o cualquier corriente) la calidad de agua residual adecuada.

De las consideraciones previas, es entonces contaminación del agua: "El arrojar, introducir o depositar en ella cualquier objeto o material, o permitir que fluyan líquidos que se le incorporen si cualquiera de estas acciones son capaces de dañar las aguas o su calidad, por hacerlas putrecibles o malolientes y dañinas para la fauna o flora acuática o natural o cultivada, o haciéndolas como bebida para los animales, la irrigación de

la tierra o para los usos industriales o domésticos".

1. 2. 2.- CONTAMINACION DEL AIRE.

La contaminación del aire es el resultado de la disposición de varios productos de desperdicios, muchos de ellos son resultado de la conversión de energía de combustibles fósiles tales como el petróleo, gas y carbón

Entre los principales agentes que producen contaminación no demos citar los vehículos a motor, el combustible que se emplea para producir la energía termoeléctrica, los combustibles utilizados en otra fuente de energía, la industria, combustibles utilizados para la calefacción, la incineración pública y privada de la basura, etc.

Hay un gran número de compuestos adicionales que se forman como consecuencia de las reacciones entre los distintos contaminantes que se encuentran en forma de gases, vapores o aerosoles.

Es entonces la contaminación del aire: "La presencia en él, de toda materia o sustancia, sus combinaciones, compuestos o derivados químicos o biológicos, tales como humo, polvos, gases, cenizas, bacterias, residuos, desperdicios y cualesquiera otros, que al incorporarse o adicionarse al aire, pueden alterar o modificar sus características naturales o las del ambiente, así como toda fuente de energía que al operar en el aire altere su estado normal, perjudicando o molestando la vida, la salud o el bienestar humano, la flora y la fauna, o degradando la calidad

del aire."

1. 2. 3.- CONTAMINACION DE LOS SUELOS.

Al igual que en la contaminación a otros medios, la del suelo hace evidente que el problema no es la contaminación, sino el volumen y la concentración de la misma, por otro lado los desechos son focos de infección que dañan directamente a las plantas, animales y hombres en o cerca de los tiraderos.

A la tierra llegan diversos contaminantes entre los que se cuentan principalmente los insecticidas, plaguicidas, pesticidas y sustancias de degradación lenta utilizada en la agricultura. A últimas fechas ha surgido una preocupación creciente por el uso cada vez mas popularizado de productos químicos en las actividades agrícolas temiéndose que contribuyan al problema de la contaminación de los suelos.

Los fertilizantes pueden clasificarse como contaminantes de la tierra, ya que su adición al suelo modifica sus características naturales y altera su estado normal, pero también la tierra absorbe por el sistema de ríos, lagos y lagunas, derivados de las industrias de detergentes y jabones, sales de metales pesados y otros. Con todo esto se considera a la tierra como uno de los medios de descontaminación mas seguros que el hombre debiera utilizar adecuadamente en el tratamiento de sus contaminantes de degradación lenta.

Un sistema de pozos a profundidad, en donde se depositaran cápsulas herméticas conteniendo residuos atómicos, fosfatos, sa-

les mercuriales, gases letales, (principalmente en los desiertos) evitarían una buena parte de la contaminación.

1. 3.- FUENTES PRINCIPALES DE LA CONTAMINACION DEL AGUA.

Dentro de las principales fuentes de la contaminación se pueden mencionar aguas de uso urbano, aguas de desechos industriales aguas de desechos de refinerías y plantas petroquímicas.

Las aguas de desecho urbano, es un término general aplicado a la mezcla de todos los desperdicios líquidos de origen doméstico incluyendo aquellos de origen humano y las provenientes de corrientes de lluvia.

La naturaleza de desechos industriales depende de los procesos en los cuales se originan. Las aguas de desechos industriales varían en naturaleza a partir de aguas relativamente limpias a licores gastados que son excesivamente cargadas con materias orgánicas, minerales o con sustancias corrosivas envenenadas, inflamables o sustancias explosivas. Algunos efluentes industriales son tan inconvenientes que no pueden ser admitidos al sistema de alcantarillado público. Algunos desperdicios industriales se adhieren a las alcantarillas y las obstruyen; los ácidos y el ácido sulfhídrico destruyen el cemento, el concreto y los metales; los efluentes calientes rompen azulejos y concretos; los venenos químicos deben de apartarse completamente ya que son un peligro inmediato para el hombre, interfieren con procesos de tratamiento

biológico y matan los organismos que normalmente viven en aguas receptoras.

Las sustancias inflamables o explosivas tales como gasolina, ponen en peligro las estructuras en las cuales fluyen en las alcantarillas; los gases tóxicos o vapores crean un riesgo para el trabajo del hombre y operadores para el trabajo de alcantarillado.

El término "desechos industriales" es sumamente amplio, pues todos los desechos sólidos, líquidos y gaseosos producen las industrias de transformación y otras.

Los desechos sólidos, por regla general, no deben de descargarse en el sistema de alcantarillado porque resultan una carga innecesaria para los desarenadores de sedimentación y digestión; los desechos gaseosos contienen gases y polvos molestos de muchas industrias. Los desechos líquidos se producen en todas las industrias de procesos húmedos. Las aguas de desecho varían en ellos, tanto en cantidad y en capacidad contaminante, que es imposible asignar valores definidos a sus constituyentes comunes. Estos desechos pueden ser descargados al sistema de alcantarillado siempre que su volumen sea pequeño en comparación con el gasto normal de aguas negras, o haya sido sometido a un pre-tratamiento conveniente.

Por lo general, las aguas industriales de desechos contienen materia general suspendida, coloidal y disuelta, así como sólidos orgánicos. Además pueden ser excesivamente ácidas o alcalinas y

tener baja o alta concentración de materias colorantes. Estos desechos pueden contener materiales inertes, orgánicos o tóxicos y posiblemente bacterias patógenas.

1. 4.- INDUSTRIAS QUE CONTAMINAN EL AGUA.

Entre las principales industrias químicas contaminadoras de las aguas se encuentran las siguientes:

- a).- Refinerías y plantas petroquímicas.
- b).- Lecherías.
- c).- Industrias empacadoras de carne.
- d).- Industrias de fermentación.
- e).- Industrias que procesan frutas y vegetales.
- f).- Industrias textiles.
- g).- Industrias papeleras.
- h).- Industrias de acabado de metales.
- i).- Industria minera.
- j).- Industria nuclear.

Los efluentes acuosos a partir de refinerías de petróleo y plantas petroquímicas contienen contaminantes muy variados incluyendo aceites, fenoles, sulfuros sólidos y gases disueltos, sólidos suspendidos, metales tóxicos y materiales con presencia de DBO.

CAPITULO II

REFINERIA DE PETROLEO

2.1.- DEFINICION.

Una refinería es el sitio o lugar donde el petróleo se somete a una serie de procesos físicos y fisicoquímicos siendo este la materia prima para obtener de él, por destilación los diversos hidrocarburos, con propiedades físicas y químicas bien definidas. Después de la separación, se aplican a los derivados, diversos procesos de conversión para obtener de ellos otros productos más valiosos, y estos se someten finalmente a tratamientos con ácidos, álcalis, disolventes extractivos, catalíticos con hidrógeno y reactivos químicos en general para eliminar las impurezas que los hacen impropios para su empleo comercial.

El aceite crudo, de muy diversa constitución según el origen (se clasifica como de base asfáltica, de base nafténica, o de base mezclada), tiene rendimientos variables en los procesos de destilación y de fraccionamiento a determinadas condiciones de presión y temperatura. Estos rendimientos generalmente no concuerdan con el patrón de consumo el cual en algunos casos, según el país de que se trate, presenta diversos requerimientos de productos ligeros que no están contenidos en el acei

te crudo o por el contrario, productos residuales de alto peso molecular.

Por consiguiente, es necesario ajustar los rendimientos y características de las fracciones o cortes que constituyen los diferentes combustibles al mencionado patrón de consumo. Este ajuste se hace sometiendo las fracciones que así convenga a los diversos procesos de conversión, con objeto de obtener los productos que el mercado requiere. Estos procesos de conversión se aplican a diferentes familias de hidrocarburos con objeto de obtener mediante rearrreglos moleculares, productos más ligeros o de mayor índice de octano o de menor viscosidad.

2. 2.- PRODUCTOS QUE SE ELABORAN.

Es mediante la aplicación de los procesos antes mencionados, como la refinación, que se pueden poner a disposición del consumidor una amplia gama de productos comerciales tales como:

- a).- Energéticos: combustibles específicos para los transportes, la agricultura, la industria, la generación de corriente eléctrica y uso doméstico.
- b).- Productos especiales: lubricantes, parafinas, grasas y asfaltos.
- c).- Materias primas para la industria petroquímica básica; para lograr lo anterior, como se ha descrito, es necesario someter las materias primas a una serie de pasos de

7

transformación, los cuales se dividen en tres grupos principales:

I.- Procesos de destilación de petróleo crudo.

II.- Procesos de desintegración.

III.- Procesos de purificación.

2. 3.- EFLUENTES PRODUCIDOS POR VARIOS PROCESOS TÍPICOS UNITARIOS EN REFINERIAS DE PETRÓLEO.

El propósito aquí es discutir en términos generales los contaminantes específicos que se pueden esperar en los efluentes típicos.

Destilación de aceite crudo.

El reflujo de una columna de destilación de aceite crudo produce un aceite acuoso. La fuente principal de este efluente es el vapor de agotamiento el cual es usado en el sistema de destilación y es condensado con nafta. Esta agua, o condensado amargo, contiene ácido sulfhídrico y amoníaco en forma de NH_4SH (algo de NH_3 se inyecta generalmente dentro del sistema para controlar el pH del domo) también contiene una pequeña cantidad de fenoles.

El pretratamiento de aceite crudo para remover sales inorgánicas es conocido como desalado y produce otro efluente acuoso el cual contiene una buena cantidad de fenol y muy pequeñas de sulfuros ó H_2S libre, sin embargo puede ser contaminada con aceites teniendo una peque-

la demanda de oxígeno.

Destilación de aceites pesados al vacío

El destilado en una unidad al vacío produce un efluente acuoso, la mayor parte de esta agua se deriva a partir de la condensación de la corriente que motiva el eyector al vacío. La corriente de agotamiento condensada y la corriente diluída del serpentín de calentamiento también contribuye al amargamiento. Esta agua puede contener una pequeña cantidad de H_2S si la desintegración térmica ocurre en la unidad de alimentación al vacío. Puede contener algunos fenoles por la misma razón.

Hidrogenación catalítica de naftas.

La hidrogenación catalítica de las naftas para convertir el azufre orgánico a H_2S libre no produce un efluente acuoso, sin embargo el fraccionamiento subsecuente de la hidrogenación de naftas para remover el H_2S produce una corriente acuosa amarga.

Hidrogenación de aceite diesel.

La hidrogenación catalítica del aceite diesel para reducir su contenido de azufre no produce agua amarga, sin embargo, el subsecuente vapor de agotamiento del diesel hidrotratado para remover el H_2S libre produce un condensado amargo.

Desintegración Catalítica.

La desintegración catalítica o térmica de aceites

pesados producen fenoles, tiofenoles, H_2S , NH_3 y cianuros. El efluente de reacción usualmente contiene vapor de agotamiento el cual produce un condensado amargo.

Hidrodeseintegración.

Este proceso combina la hidrogenación catalítica y las funciones de desintegración; produce un efluente acuoso rico en H_2S y NH_3 en la forma de NH_4SH .

C A P I T U L O I I I
A G U A S A M A R G A S .

3. 1.- CONCEPTO.

Las aguas amargas son efluentes acuosos que provienen de los diferentes procesos de las plantas petroquímicas y de las refinerías de petróleo; principalmente son condensados que contienen sulfuros, generalmente como H_2S , NH_3 , mercaptanos, fenoles y pequeñas cantidades de ácidos orgánicos solubles en agua, bases nitrogenadas y cianuros.

Los principales amargamientos de las aguas provienen de tanques de reflujo de reformadores catalíticos, desintegración y unidades de destilación de crudos.

Las aguas amargas son generalmente altamente alcalinas y no muy ácidas, sin embargo, debido a la alta demanda de oxígeno, provoca el mal olor y la naturaleza tóxica, por tanto es necesario tratarlas al menos para una reducción parcial de éstas características antes de darles tratamientos biológicos o descargarlas a los sistemas de efluentes de refinerías.

Los motivos principales para tratar las aguas amargas se pueden resumir de la manera siguiente:

- a).- Para resolver problemas de contaminación.
- b).- Para volver usar el agua en los procesos.
- c).- Para descargarlas en los sistemas urbanos.
- d).- Para recuperar H_2S y NH_3 .

3. 2.- SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS AMARGAS.

Dentro de los sistemas de tratamiento de aguas amargas se encuentran tres procesos principales:

- a).- Tratamiento por intercambio iónico.
- b).- Tratamiento por oxidación con aire.
- c).- Tratamiento por agotadores.

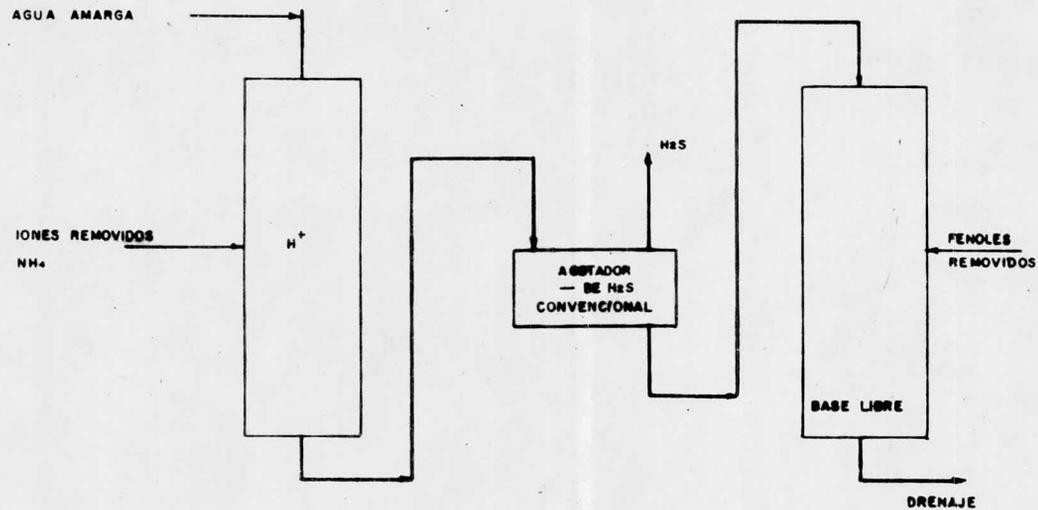
3. 2. 1.- TRATAMIENTO DE AGUAS AMARGAS POR INTERCAMBIO IONICO

El tratamiento por intercambio iónico, no puede definirse como un tratamiento solo o independiente, sino que puede decirse que es una modificación de un sistema de agotamiento convencional agregándole los intercambiadores iónicos.

El proceso está basado sobre el uso de resinas de intercambio iónico de un electrolito débil, el proceso total se muestra en la figura No. 1. En el proceso, el agua amarga es pasada inicialmente a reflujo a través de una columna que contiene una capa de resina de intercambio catiónico de un ácido débil operado en el ciclo del hidrógeno. La resina de intercambio catiónico es capaz de dividir las sales del NH_4SH intercambiando iones de NH_4^+ por iones H^+ y separando H_2S libre:



En suma, una porción de cationes inorgánicos también presentes en el agua amarga son intercambiadas dando un gran volumen de algunos minerales ácidos.



PROCESO DE INTERCAMBIO IONICO PARA LA RENOVACION DE
 AGUAS AMARGAS DE EFLUENTES DE
 REFINERIAS.

Fig. 1

Un efluente de agua amarga ácida (pH 3-3.5). esencialmente libre de NH_3 emerge a partir de las unidades de intercambio catiónico de ácido débil.

En este punto cualquier agotador de H_2S convencional puede ser usado para agotar el H_2S a partir de los efluentes de resinas de intercambio catiónico.

Regeneración: la regeneración de la resina de intercambio catiónico débil es representado usando un ácido mineral acuoso. El catalizador de H_2SO_4 agotado por ejemplo, previamente usando catalizador de alquilación puede ser conveniente para este propósito. Otra regeneración que puede ser usada en el caso de la resina de intercambio catiónico es el ácido sulfuroso el cual puede ser obtenido si hay gas de chimenea que contenga SO_2 y lo disponga la refinería para su uso.

El propósito del proceso de intercambio iónico es que puede ser diseñado e ingeniado para producir aguas de cualquier pureza deseada, donde el propósito es comúnmente eliminar NH_3 y H_2S .

El agua amarga puede ser directamente descargada al sistema de alcantarillado y puede ser neutralizada con una pequeña cantidad de cal o álcali antes de su descarga.

El análisis típico de las aguas amargas se tabula en la tabla No. 2

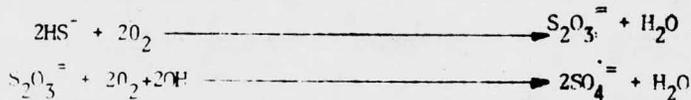
T A B L A N o. 2

PROPIEDADES COMPARABLES DE AGUAS AMARGAS ANTES Y DESPUES DEL PROCESO DE INTERCAMBIO IONICO.

	AGUA ORIGINAL	AGUA TRATADA
pH	8.6	8.0
Resistencia física, ohm-cm	440	4000
Alcalinidad de anaranjado de metilo, mg/l como CaCO ₃	1180	no
Sólidos totalmente disueltos		
mg/l como CaCO ₃	1310	210
H ₂ S, mg/l como S	1150	3
NH ₃ , mg/l como N	390	5
Compuestos fenólicos:		
mg/l como fenol	365	20
Sólidos suspendidos	3	0

3. 2. 2.- TRATAMIENTO POR OXIDACION CON AIRE.

El método por oxidación con aire utiliza aire a una temperatura elevada para convertir el H₂S a compuestos más fáciles de manejar. La oxidación del sulfuro (principalmente presente como ión hidrosulfuroso HS⁻) toma lugar en la fase líquida y resulta principalmente en la formación de tiosulfatos, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



En este tratamiento, una corriente de agua de alto contenido

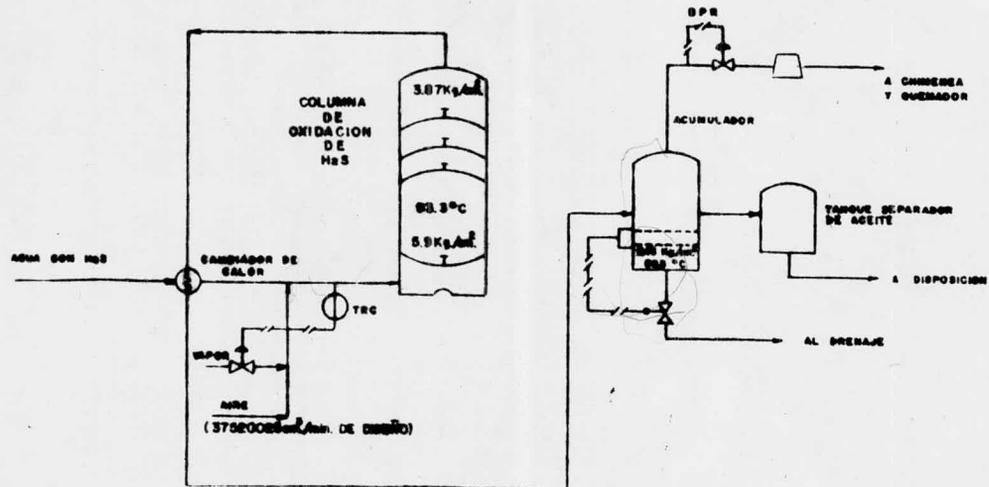
de H_2S , teniendo la composición general dada en la tabla No. 3 se procesa agotando el H_2S (incluyendo algo o casi nada de NH_3 y CO_2) con vapor y quemando el gas resultante. Esta operación no resulta satisfactoria porque se emite SO_2 y SO_3 a la atmósfera, los cuales forman emisiones visibles bajo condiciones húmedas y frías. Es más, el equipo sufre una alta corrosión.

T A B L A N O. 3

COMPOSICION DEL AGUA AMARGA	AGUA ORIGINAL	AGUA TRATADA
H_2S , mg/1 en peso	3500-6000	1
NH_3 , mg/1 en peso	5000 aprox.	igual
CO_2 , mg/1 en peso	2000 aprox.	igual
pH	8.9 aprox.	-
Aceite libre	pequeñas cantidades	Peq. cants.

El proceso total se muestra en la figura No. 2 junto con las principales condiciones de diseño. El agua conteniendo H_2S es precalentado por intercambio con el producto, y se alimenta con el vapor aire comprimido, el cual se envía aproximadamente a 12.2m de la columna. Todo el aire es agregado con el vapor antes de entrar a la columna. El flujo de aire es controlado por una válvula de globo y la temperatura de la mezcla de vapor dentro de la columna es regulada por un controlador - registrador.

Ambas fases fluyen hacia arriba y fuera de la columna a través del intercambiador de calor y luego va a un separador gas-líquido.



INYECCION DE AIRE Y VAPOR PARA REMOCION DE H₂S

Fig. 2

Algo de aceite colectado en la interfase es removido a un tanque separador.

El agua separada es drenada al alcantarillado a través de una válvula operada por un controlador de nivel de líquido, y el gas es liberado a través de una válvula reguladora de presión a un quemador. El gas está normalmente libre de H_2S pero contiene pequeñas cantidades de NH_3 y CO_2 y puede contener pequeñas cantidades de hidrocarburos.

3. 2. 3.- TRATAMIENTO POR AGOTADORES.

Casi toda las refinerías y plantas petroquímicas incluyen facilidades para agotar el H_2S y en menor proporción NH_3 a partir de las corrientes de aguas amargas. Aunque por lo general siempre se encuentran presentes el H_2S y el NH_3 .

Existen muchos métodos de agotamiento en uso pero muchos de ellos involucran el flujo a contra corriente del agua amarga a través de una torre de platos o empacada, mientras que un flujo ascendente de vapor de agotamiento remueve el H_2S y en menor proporción el NH_3 .

En el tratamiento por agotadores existen tres tipos de medio de agotamiento:

- a).- Agotadores con vapor.
- b).- Agotadores con gases de chimenea.
- c).- Agotadores con gas combustible.

Los agotadores con vapor a su vez se encuentran en dos tipos:

Agotadores con vapor con reflujo y sin reflujo.

Los agotadores con gases de chimenea son efectivos principalmente en la remoción de sulfuros.

Los agotadores con gas combustible pueden ser efectivos en la remoción de sulfuros y amoníaco y puede ser inyectado ácido para poder seleccionar la remoción de sulfuros quedando la mayor parte del amoníaco en solución. Las condiciones de operación varían desde 0.0704-3.52 Kg/cm² y desde 37.7-132.2°C.

El agua amarga puede o no ser acidificada con ácido mineral (H₂SO₄ o HCl) antes del agotamiento.

El uso de ácidos minerales para acidificar el agua amarga, antes del agotamiento "fija" el NH₃ como NH₄Cl o como (NH₄)₂SO₄.

Estas sales son de ácidos fuertes y una base débil, así el NH₃ libre formado por hidrólisis es prácticamente nulo, y el NH₃ es fijado en solución. Esto libera al H₂S y el 90% o más de H₂S puede entonces ser removido.

La mayoría de los agotadores de aguas amargas instalados emplean vapor como un medio de agotamiento. Algunos de estos son provistos con condensadores de reflujo para remover el vapor de agotamiento del H₂S y NH₃ separados. El vapor es recirculado al agotador.

Ejemplos típicos de agotadores de aguas amargas con reflujo y sin reflujo se encuentran en la tabla No. 4 en ella se presentan datos de literaturas disponibles de agotadores con vapor sin

AGOTADORES DE AGUAS AMARGAS (SIN ACIDIFICACION)

① ALIMENTACION CRUDO:

FLUJO, l./min.
TEMPERATURA °C
H₂S, mg./l.
NH₃, mg./l.

② REFLUJO:

FLUJO, l./min.
TEMPERATURA, °C

③ ALIMENTACION TORRE:

FLUJO, l./min.
TEMPERATURA, °C
FONDO TORRE, °C
FONDO TORRE, Kg./Am².min

④ FONDOS:

FLUJO, l./min.
H₂S, mg./l.
NH₃, mg./l.

⑤ VAPOR:

CALENTAMIENTO, Kg./min.
ASOTAMIENTO, Kg./m².
Kg./l.
TOTAL, Kg./l.

⑥ GAS, cm³/min.:

REMOCION H₂S, %
REMOCION NH₃, %
DIMENSION TORRE, cm.
PLATOS

	1	2	3	4	5	6	7	8
① FLUJO	568	757	227	227	772	285.9	132.5	356.9
① TEMP	10000	8000	1500	1878	5000	72.00	4800	3000
① H ₂ S	5000	8000	1000	1480	8000	80.00	3800	1800
② FLUJO	121.1	124.9			37.85		11.35	
② TEMP	95.3				95.3		107.7	
③ FLUJO	888.9	981.9	227.1	227.1	809.9	321.7	143.8	378.5
③ TEMP	95.3	95.3	90.5	90.3	115.5	104.4	71.1	66.5
③ FONDO	131.1	131.1	110	110	121.1	110	115.5	104.4
③ FONDO TORRE	2.11	1.5	0.42	0.42-0.49		0.35-0.49	1.05	
④ FLUJO	7.38	9.46	23.7	23.7	81.76	388.5	165.1	397.4
④ H ₂ S	50	10	2	0	80	23.8	3.9	5
④ NH ₃	2.80	2.00	3.00	1.94	600		2.27	
⑤ CALENTAMIENTO	49.5	62.9	9.33	8.53	8.56	3.40	12	28.03
⑤ ASOTAMIENTO		126.5	10.8	18.1	36.9	11.7	10.8	36.8
⑤ Kg./l.	0.189	0.14	0.048	0.08	0.248	0.036	0.074	0.265
⑤ TOTAL	234.461	1870.24	598.1	1047.99	598.51	448.88	97.258	1197.82
⑥ REMOCION H ₂ S	99.4	98.88	99.98	100	98.94	98.2	99	99.2
⑥ REMOCION NH ₃	94	95	89	86.5	87.5	93	93	96.4
⑥ DIMENSION TORRE	122 x 914	122 x 914	107 x 810	107 x 810	152 x 914	61 x 618	152 x 618	168 x 914
⑥ PLATOS	13	13	38.8 mm de ANILLOS RASCHIG	38.8 mm de ANILLOS RASCHIG	6	6	6	12

NOTAS

- a Basada en litros de alimentación de la torre
- b Calentada con vapor inyectado dentro de la línea de alimentación (37.87 Kg./min.)

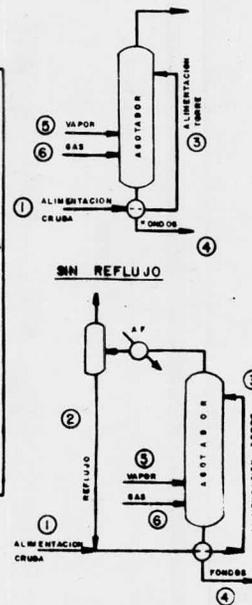


TABLA 4

usar acidificación. Similarmente la tabla No. 5 presenta datos de literatura sobre otros tipos de agotadores. Estos datos se toman de la referencia bibliográfica No. 1.

AGOTADORES DE AGUAS AMARGAS (VARIOS TIPOS)

TIPO DE AGOTADOR	1	2	3	4	5	6
	VAPOR + ACIDIFICACION (CON AGUAS MINERAL)			GAS DE OSMENEA		GAS COMBUSTIBLE + ACIDO
ALIMENTACION CRUDA						
FLUJO, l/min	552.6	662.4	473.1	264.9	264.9	75.7
TEMPERATURA, °C	93.3	?	?	2.7	97.2	21.1 - 37.7
H ₂ S, mg/l	275 - 500 ^a	1800 - 2500	?	7500 - 8000	102.0	3000
NH ₃ , mg/l	100 - 180	2000 - 2300	?	6100 - 7000	748	?
REFLUJO						
FLUJO, l/min		22.6	66			
TEMPERATURA, °C		93.3 ^a				
ALIMENTACION TORRE						
FLUJO, l/min	552.7	663.1	541.3	264.9	264.9	75.7
TEMPERATURA, °C	93.3	93.3 ^a	?	112.7	97.2	21.1 - 37.7
FONDO TORRE, °C	110	121.1	?	?	66	21.1 - 37.7
FONDO TORRE, Kg/m ² min	0.396 - 0.493	1.056	?	?	0.764	3.58
FONDOS						
FLUJO, l/min	567.81	725	564.1	264.9	264.9	75.7
H ₂ S, mg/l	0 - 15	2 - 5	0	150 - 900	10	60
NH ₃ , mg/l	100 - 150	210.9	?	700 - 1400	66.8	?
VAPOR						
CALENTAMIENTO, Kg/min	17.4	36.3	22.7			
ABOTAMIENTO, Kg/min	12.8	24.2	68.1			
	0.025	0.036	0.186	0.068		
	30674	46394	164999	86036		
TOTAL, Kg/min	30.8	60.6	90.9	17.6		
GAS, cm³/l^b						
RENOCIÓN H ₂ S, %	97 - 100	99.6 - 99.7	100	88 - 98	99	98
RENOCIÓN NH ₃ , %	?	?	?	77 - 80	9	?
PLATOS						
	10	15	12	30.0-30.45 cm de Anillos Raschig	45.0 cm de Anillos Raschig	CAMA EMPAQUADA 314.4 cm

a Valores asumidos

b Bases de alimentacion de torre, total

TABLA 5

CAPITULO No. IV

SELECCION DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO DE AGUAS AMARGAS.

4. 1.- MOTIVOS PRINCIPALES.

Con la finalidad de elegir el método mas adecuado para poder solucionar el problema iniciado en la presente tesis, se hace un estudio comparativo de los agotadores de aguas amargas, los intercambiadores iónicos y los oxidadores de aire.

En base a esto, al hacer el análisis de los intercambiadores iónicos se ha encontrado que, aunque es bueno el proceso para remover grandes cantidades porcentuales de H_2S v NH_3 , hay una serie de desventajas para tener el empleo de dichas resinas intercambiadoras, lo cual no es apropiado para el uso dentro de una refinería por ser grandes cantidades de agua las que se utilizan; dentro de las desventajas que se encuentran tenemos que para las cantidades de resinas de intercambio iónico en cuestión, el tiempo de ciclo de agotamiento es de 4 horas para cada tren, necesitando 6 regeneraciones por día, cosa que hace que el sistema no sea continuo como sucede con los agotadores normales; otra gran desventaja que se tiene es que no se han hecho estudios profundos sobre la vida de las resinas, aunque algunas han sido empleadas satisfactoriamente durante años, y se ha estimado que el reemplazamiento de resina no es mayor que el 33% por año, lo cual indica un gasto extra para la operación.

También es conveniente mencionar la cantidad de concentración

de contaminantes en el agua amarga que se usa en los procesos.

En el proceso de intercambio iónico se ha trabajado en su mayoría para concentraciones bajas de H_2S y NH_3 , en cambio en las torres agotadoras se trabajan con concentraciones mucho más altas.

En cuanto al proceso de oxidación sólo se toma en cuenta las concentraciones de H_2S sin aplicarlo al NH_3 ya que no lo elimina.

Las concentraciones en la alimentación usadas hasta ahora de acuerdo a la literatura consultada son las siguientes:

	H_2S mg/l	NH_3 mg/l
Resinas de intercambio iónico	1150	390
Torres agotadoras	7500-10000	5000-7500
Torres oxidadoras	7500-6000	no se toma en cuenta

Otra característica importante en las torres oxidadoras es que se emite SO_2 y SO_3 a la atmósfera, contaminándola, además produce formación de tiosulfatos los cuales tienen una gran demanda de oxígeno por lo cual este sistema no es eficiente.

El proceso más adecuado para nuestro propósito es el empleo de torres agotadoras.

La selección del proceso más adecuado para agotadores de aguas amargas se toma en base a 73 reportes tomados del manual API-1973 hechos en diferentes plantas, de las cuales; 31 fueron clasificados como agotadores con vapor con reflujo, el cual enfría el destilado de alguna manera y regresa el condensado a la torre, al tanque de alimentación o línea de alimentación.

24 fueron clasificados como agotadores de vapor sin reflujo, los cuales disponen del gas de salida sin enfriamiento, 5 fueron clasificados como agotadores de gas combustible, 4 fueron clasificados como unidades de oxidación y 7 fueron rechazados porque se carecía de suficiente información para ser clasificados o considerados.

El promedio usado en esta selección es el promedio aritmético o media aritmética. El rango es la diferencia entre el valor más bajo y más alto de un conjunto de datos.

La eficiencia de agotadores de NH_3 varía grandemente entre las plantas haciendo comparaciones difíciles debido a los varios tipos y dimensiones de torres y medios de contacto utilizados.

7 refinerías indican valores de fondos de NH_3 promediando menos de 50 mg/l y 20 plantas reportaron menos de 100 mg/l. Un gran número de plantas tuvieron continuos estos valores, como se indica en la tabla No. 6.

Quizá un número mayor de plantas podrían promediar menos de 50 y 100 mg/l respectivamente, si velocidades altas de vapor fueran usadas. Datos de este tipo están dados en la tabla No. 7

El promedio de eficiencia de los platos es entre 30 y 50% en muchos casos.

4. 2.- FACTORES QUE INFLUYEN EN EL FUNCIONAMIENTO DE LOS AGOTADORES DE AGUAS AMARGAS.

Los factores que influyen o establecen el funcionamiento pue

T A B L A N o. 6
 DATOS DE AGOTAMIENTO DE NH₃

total		promediando 50 mg/l	*Datos de NH ₃ en los fondos		
			Periódicamente reportando 50 mg/l*	Promediando 100 mg/l	Periódicamente reportando 100 mg/l*
No. de torres con reflujo reportadas	31	4	9	13	15
No. de torres sin reflujo reportadas	24	3	5	7	8
Totales	55	7	14	20	23

*Algunos cuestionarios reportaron solo datos promediados.

AGOTADORES DE AGUAS AMARGAS CON ALTA REMOCION DE NH₃

CUESTIONARIO No.	MEDIO DE TORRE	PROMEDIO DE VAPOR DE AGOT. Kg/l. DE ALIM.	NH ₃ mg/l.			pH DE FONDOS	
			PROMEDIO DE ALIMENTACION	PROMEDIO DE FONDOS	MINIMO DE FONDOS		
3	CON REFLUJO	10 PLATOS DE VALVULA	0.168	2500	78	25	9.4
13B	"	8 "	0.120	1200	25		
22A	"	30 PLATOS SIEVE	0.132	1720	68		
22B	"	30 "	0.3	430	64		
22C	"	24 "	0.072	74	63		
23	"	23 "	0.192	4000	100	40	
25	"	52 PLATOS DE VALVULA		1600	65		9.2
26A	"	5 PLATOS GLITCH	0.912	5410	45	19	8.4
26B	"	617 cm. ANILLOS RASCHIG	0.88	3550		37	9.3
27	"	10 PLATOS FLEX	0.26	2000	200	25	9.0
34	"	465 cm. ANILLOS RASCHIG	0.18	1400	80	7	
36	"	16 PLATOS		19000	60		
43	"	28 PLATOS DE BURBUJA		2000	15	10	7.3
44	"	12 PLATOS SOCONY	0.144	32200	56		8.5
56	"	20 PLATOS SIEVE		1600	28	7	9.0
7	SIN REFLUJO	8 PLATOS DE BURBUJA	0.18	980	50	30	9.4
10	"	8 PLATOS SHOWER	0.086	1850	96		
32	"	465 cm. ANILLOS RASCHIG	0.072	1200	63	36	
33	"	465 cm. SADDLES	0.024	2600	300	34	8.6
52	"	8 PLATOS DE VALVULA	0.228	5450	56		8.6
53	"	28 PLATOS DE BURBUJA	0.096	2625	10		
54A	"	8 PLATOS DE VALVULA	0.048	218	76		9.3
59	"	8 PLATOS FLEX	0.324	4480	11	10	8.3

TABLA No. 7

den ser agrupados en cuatro categorías generales como se muestran de la siguiente manera:

- a).- Contaminantes alimentados.
- b).- Eficiencia del agotador. dimensiones, interior.
- c).- Disposición del domo.
- d).- Disposición de los fondos.

Otros factores que determinan el funcionamiento de la torre de agotamiento son: Temperatura de alimentación, velocidad de alimentación, velocidad del vapor, la influencia de la corriente contaminada, la presión y temperatura del agotador y la cantidad de vapor de agotamiento para ser usado.

Quando el H_2S , el NH_3 y fenoles son sólo los contaminantes en la alimentación una baja presión, de 0.352 a 0.704 Kg/cm^2 es adecuada.

La temperatura de los fondos del agotador es de -15 a -12.2°C debajo de la temperatura de saturación para el vapor a la presión del agotador.

Si los polisulfuros de amonio están presentes (usualmente generados en procesos de desintegración de alta presión) una presión y temperatura al menos de 3.52 Kg/cm^2 y 143.3°C son requeridos para descomponer los polisulfuros a componentes que pueden ser fácilmente agotados del agua.

Las aguas que contienen carbonatos pueden ser excluidas del agotador porque pueden precipitar y tapar el agotador. Si las

aguas contienen carbonatos un lavado periódico con HCl diluido puede aliviar las incrustaciones. La frecuencia de lavado es determinado por el contenido de carbonato del agua amarga de alimentación.

Un camino conveniente para precalentar la alimentación es intercambiar la alimentación con calor, de los fondos del agotador.

El orden de dificultad en la remoción de contaminante es el H_2S , NH_3 y por último los fenoles. La figura No. 3 muestra el efecto de la velocidad del vapor en la remoción de contaminantes para un agotador sin reflujo.

La remoción de contaminante está definido como:

- 1- $\frac{\text{Peso de contaminante/ unidad de tiempo en agua agotada} \times 100}{\text{Peso del contaminante/ unidad de tiempo en la alimentación}}$

En la figura, la remoción del contaminante sale severamente con la velocidad de vapor hasta que las velocidades del vapor son muy altas y no ayudan a incrementar en vapor la eficiencia de remoción.

Este punto es cerca del 100% de H_2S , cerca del 99% de NH_3 y cerca del 68% de fenoles. Estas curvas representan solo el vapor de agotamiento y no el vapor total. El vapor total incluye vapor para precalentar la alimentación a la temperatura de agotamiento, así como también el vapor de agotamiento.

La figura No. 4 muestra curvas similares para agotadores con reflujo. El reflujo tiene un pequeño efecto negativo en la remo-

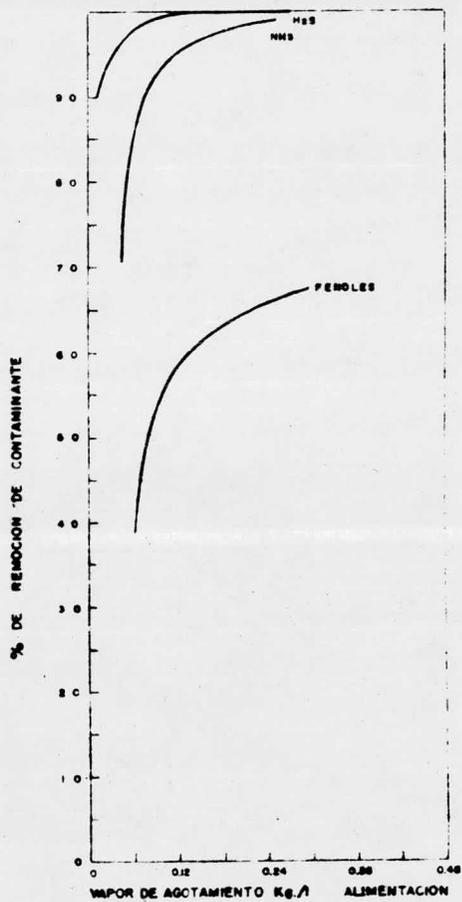


Fig.3-REMOCION DE CONTAMINANTE EN AGOTADORES SIN REFLUJO.

NOTA-EL VAPOR TOTAL ES EL VAPOR DE AGOTAMIENTO MAS EL VAPOR PARA CALENTAR LA ALIMENTACION A LA TEMPERATURA DE AGOTAMIENTO.

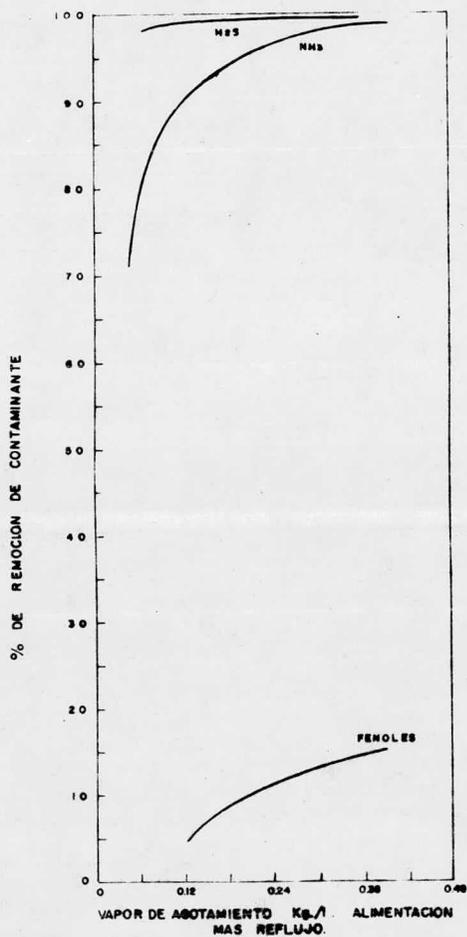


Fig. 4—REMOCION DE CONTAMINANTES EN AGOTADORES CON REFLUJO PARA TEMPERATURAS EN EL TANQUE DE REFLUJO SUPERIORES A 79.4°C.

NOTA—EL VAPOR TOTAL ES EL VAPOR DE AGOTAMIENTO MAS EL VAPOR PARA CALENTAR LA ALIMENTACION A LA TEMPERATURA DE AGOTAMIENTO.

ción de NH_3 y un gran efecto negativo en la remoción de fenoles. Para el NH_3 la misma velocidad es alcanzada, pero una alta velocidad de vapor es requerida. Para los fenoles, el punto es cerca del 15% de remoción y una alta velocidad de vapor es también requerida para alcanzar la máxima remoción. El NH_3 y los fenoles son altamente solubles en el agua de reflujo y causan una solución concentrada de NH_3 y fenoles para ser regresada a la torre.

4. 3.- FUNCIONAMIENTO COMPARATIVO DE LOS DIFERENTES TIPOS DE AGOTADORES.

T A B L A N o. 8

	Medio de agotamiento cm^3/l	Remoción %		Fondos en la torre $^{\circ}\text{C}$
		H_2S	NH_3	
Agotadores de vapor:				
Sin acidificar	59459-237836	96-100	69-95 ^f	110-132.2
Acidificado	29729-44594 ^b	97-100	0	110-121.1
Agotadores de gas de chimenea:				
Con vapor ^c	94388	88-98	77-90	112.7
Sin vapor ^d	88444	99	8	60
Agotadores con gas combustible:				
Acidificado ^e	55742	98	0	21.1-37.7

a. cm^3/l de alimentación total de la torre incluyendo reflujo.

b. Excluyendo un alto valor.

c. Basados en datos de una torre. El medio de agotamiento es de 90% en volumen de vapor y 10% en volumen de gas de chimenea.

d. Basado en datos de una torre.

e. Basado en datos de una torre. El NH_3 removido se presenta como 0% porque se acidificó.

f. El rango sería de 86-95 si un valor bajo fuera excluido.

Otros datos son disponibles considerando el gas combustible de agotamiento a temperaturas de 37.7-65.5°C usando y no usando H_2SO_4 .

La alimentación de agua amarga contiene de 7000-10000 mg/l de H_2S . Estos datos se tabulan en la tabla No. 9.

T A B L A N o. 9

Acidificación a un pH de:	Temperatura °C	% remoción		Gas combustible usando cm^3/l
		H_2S	NH_3	
6.65	37.7	99	22	53511.5
6.30	48.8	99	14	34188
6.15	65.5	99	10	17092.6
5.1	37.7-65.5	99	1	?
Sin ácido	37.7	60	?	297295.5
Con ácido	37.7	88	?	966210.6

A partir de las dos tablas anteriores se hacen algunas comparaciones. En un caso, una velocidad de gas de 55742 cm^3/l remueven 98% de H_2S en una variación de 21.1-37.7°C, y en el otro caso 53511.5 cm^3/l remueven 99% de H_2S a 37.7°C. En un caso la remoción del NH_3 es de 22%, y en el otro caso es del 0% de NH_3 , quizá erróneamente.

El agotador de gas de chimenea, sin vapor, requiere de 88444 cm^3/l para remover 99% de H_2S y 8% de NH_3 a 60°C. Comprobando con

los datos de agotamiento con gas combustible acidificado a 48.8-65.5°C, es obvio que el gas de chimenea que contenga CO_2 no fija el amoníaco tan bien como lo hace el ácido mineral, de aquí que el requerimiento de gas de agotamiento es de 2.6-5.2 veces tan alto como las velocidades de gas combustible acidificado a 48.8-65.5°C.

El agotador de gas de chimenea, con vapor, es esencialmente un agotador de vapor puesto que el gas de agotamiento es de 90% vapor y 10% gas de chimenea, y su funcionamiento a 112.7°C es más o menos el mismo como el agotador de vapor sin usar ácido.

Es claro que se puede creer que la acidificación reduce el consumo de vapor pero es engañoso. La economía del vapor es debido al hecho de que el NH_3 es fijado por el ácido y no tiene que ser agotado.

Los datos de gas combustible, sin ácido, a 37.7°C indica que tal operación no es muy eficiente. Esta velocidad de gas requerida para el 88% de H_2S removido es de $966210.6 \text{ cm}^3/\text{l}$ a no ser que un agotador de gas combustible use ácido, entonces el gas de combustible es un método de agotamiento mucho más eficiente a bajas temperaturas.

Afortunadamente los agotadores con vapor son los más usados y son aquellos que permiten un diseño mucho más riguroso que cualquier otro.

La velocidad de vapor de agotamiento es una función de:

- 1.- La temperatura y presión de operación.
- 2.- El contenido de alimentación de H_2S , NH_3 y fenoles.
- 3.- Instalación o no de reflujo. Cuando el condensado es reflujo entonces la presión y temperatura de operación de reflujo vienen a ser importantes debido a que afecta el contenido de NH_3 y H_2S del reflujo.
- 4.- El número de platos y la eficiencia de los mismos.

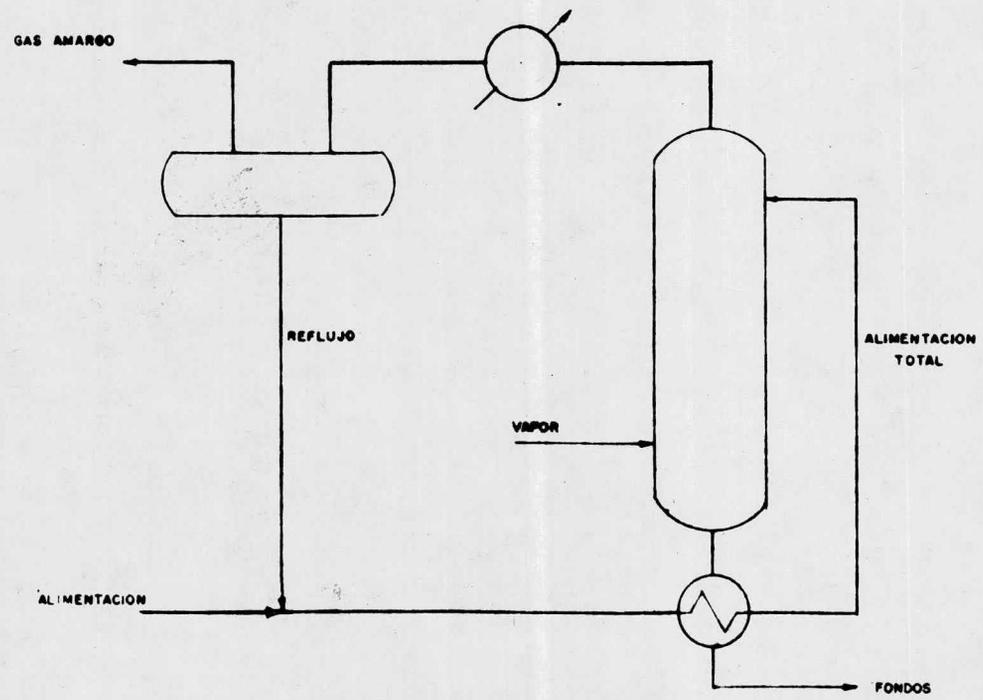
Más o menos el 75 % de las plantas usan columnas de platos; todas las columnas en desarrollo de construcción desde 1970 indican el uso de platos, la gran capacidad de flujo es la explicación más lógica.

Ya que las operaciones de los agotadores de vapor son diferentes, serán discutidos separadamente de las operaciones de gas combustible y gas de chimenea.

4. 3. 1.- AGOTADORES CON VAPOR.

Un agotador con vapor es un equipo que ha sido utilizado por muchas refinerías para reducir el número de contaminantes en condensados amargos, a dar además usos de estas corrientes o su retorno a las aguas públicas. Como ya sabemos, hay dos tipos básicos de agotadores de aguas amargas con vapor; con y sin reflujo. La figura No. 5 muestra el proceso para un agotador típico con reflujo.

La alimentación amarga después de precalentada es llevada al domo del agotador, el vapor es introducido por el fondo, el gas



ABOTADOR DE AGUA AMARGA CON REFLUJO

Fig. 5

amargo conteniendo vapor y contaminantes, deja el domo del agotador y es parcialmente condensado.

El condensado es colectado y combinado con la alimentación. El gas amargo puede ser quemado o llevarse a unidades de recuperación; el agua agotada es drenada al fondo del agotador. Con un agotador sin reflujo, no hay sistema de condensación y los gases van directamente al quemador.

Con vapor de agotamiento eficiente, la remoción de contaminante es de 99-100% para el H_2S y de 95-99% para el NH_3 y de 50-70% de fenoles.

A continuación en la tabla número 10 se da comparación del por ciento de remoción para agotadores de vapor con y sin reflujo.

T A B L A N o. 10

	% remoción	
	NH_3	H_2S
Promedio de todos los resultados reportados:		
Con reflujo	74.4	96.0
Sin reflujo	82.7	95.39
Promedio de resultados donde los sulfuros mostraron un 90% o más de remoción:		
Con reflujo	84.0	99.4
Sin reflujo	78.1	98.85
Promedio de resultados donde el NH_3 mostró un 90% o más de remoción:		
Con reflujo	95.7	99.77

sin reflujo	95.9	99.65
-------------	------	-------

Como se muestra en los resultados anteriores para la remoción de NH_3 , cuando promediamos todos los resultados, las unidades sin reflujo exhibieron una mejor remoción que las unidades con reflujo. Cuando consideramos estos resultados donde el 90% o más de remoción de sulfuros fué logrado en las unidades de reflujo y fueron mejores que las unidades sin reflujo. Considerando los resultados donde el NH_3 exhibió el 90% o más de remoción, las torres con y sin reflujo parecen ser iguales.

Una explicación parece satisfacer estas observaciones; el NH_3 es más difícil de remover que los sulfuros.

Con respecto a la remoción de sulfuros hay una pequeña diferencia entre las unidades con y sin reflujo, con un porcentaje de remoción de 1% para cada uno.

Consumo de vapor.

A continuación en la tabla número 11 se dá una comparación de la velocidad de vapor de agotamiento y la velocidad de alimentación de agotamiento.

T A B L A N o. 11

	Velocidad de vapor de agotamiento	
	con reflujo	sin reflujo
Promedio de todos los resultados:		
Promedio, Kg/l de alimentación cruda	0.85	0.83

Rango, Kg/l de alimentación	0.012-0.216	0.0084-0.324
Promedio de resultados con NH_3 sobre el 90% de remoción:		
Promedio, Kg/l de alimentación	0.1452	0.1548
Rango, Kg/l de alimentación	0.06-0.216	0.072-0.324

Como se muestra anteriormente, los consumos de vapor de agotamiento son casi los mismos para unidades con y sin reflujo.

La tabla número 12 es una comparación de la velocidad de vapor total y la velocidad de alimentación de agotamiento.

T A B L A N o. 12

	Velocidad de vapor total	
	Con reflujo	Sin reflujo
Promedio de todos los resultados:		
Promedio, Kg/l de alimentación	0.15	0.1128
Rango, Kg/l de alimentación	0.036-0.252	0.024-0.24
Promedio de resultados con NH_3 sobre 90% de remoción:		
Promedio, Kg/l de alimentación	0.1884	0.1356
Rango, Kg/l de alimentación	0.12-0.24	0.036-0.24

Como se ve, el consumo de vapor para las unidades con reflujo es más alto que las unidades sin reflujo.

Es importante notar el incremento de consumo de vapor cuando se consideren las unidades que remueven el 90% o más de NH_3 y cuando se compara a un promedio de todos los resultados.

La tabla número 13 da la disposición de los gases de salida

y el agua agotada en los reportes de las plantas.

T A B L A N o. 13

DISPOSICIÓN DE LOS GASES DE SALIDA Y AGUA AGOTADA.

	Con reflujo	Sin reflujo
Gases de salida:		
Incinerado de alguna manera	19	19
Planta de azufre	10	2
Venteos a la atmósfera	0	6
Depurador	2	0
Plantas de gas	0	1
Agua agotada:		
Desaladora	14	12
Alcantarilla	10	5
Biosistemas	4	8
Torres de enfriamiento	1	-
Unidades FCC	1	-
Oxidizador	1	-

4. 3. 2.- AGOTADORES CON GAS DE CHIMENEA.

El agotador con gas de chimenea es efectivo en la remoción de sulfuros, hay cinco agotadores con gas de chimenea reportados.

Los porcentajes de remoción son los siguientes:

	% de remoción	
	NH ₃	H ₂ S
Promedio de 5 pruebas	70.7	99.09

4. 3. 3.- AGOTADORES CON GAS COMBUSTIBLE.

Los agotadores con gas combustible pueden ser efectivos en la remoción de sulfuros y amoníaco. El vapor puede ser agregado para obtener el punto de burbuja en el agua amarga. Hay dos unidades reportadas, una donde el ácido fue invertado hacia el agotador y consecuentemente no remueve gran cantidad de amoníaco, re moviendo 99.76% de los sulfuros y únicamente 7.2 de amoníaco.

La otra unidad no usó un ácido y sin embargo obtuvo buena remoción: amoníaco 89.9%; sulfuros 99.83%.

La tabla número 14 da la disposición de los gases para unidades con gas de chimenea y unidades con gas combustible.

T A B L A N o. - 14

	Gas combustible	Gas de chimenea
Quemador de CO	-	2
Incinerador	-	2
Horno	1	-
Fraccionador de COKE	1	-

CAPITULO V

DISPOSICIONES FISICOQUIMICAS PARA EL CALCULO DE AGOTADORES DE AGUAS AMARGAS.

5. 1. Disposiciones fisicoquímicas.

La gran variedad de diseños de agotadores de aguas amargas y sus operaciones indican una necesidad para relacionar los cálculos diseñados a condiciones actuales de operación. Muchas de las primeras instalaciones estuvieron basadas en experiencias usando de 8 a 10 platos con una velocidad de vapor de agotamiento alrededor de 0.24 Kg/l de alimentación. Debido a restricciones rígidas, un modelo de cálculo es necesario el cual toma en cuenta todos los componentes presentes en las aguas amargas de refinerías; tal modelo no es generalmente ventajoso para toda la industria de hoy, y sin embargo cálculos rigurosos, plato por plato deben ser aplicados por computadoras. Tal procedimiento es el que utiliza Beychok basado en las ecuaciones de equilibrio de Van Krevelin, Hoftijser y Huntjens.

En el trabajo original de Van Krevelin, el radio molar de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$ es de 1.5 o mayores, con presiones parciales de 0.4928 Kg/cm^2 abs. o menores. El trabajo de Van Krevelin es sólo válido para soluciones que contienen NH_3 y H_2S sobre NH_3 libre.

En muchos casos, en las alimentaciones la relación $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$ es de 1.5 (y muchas veces menor de 1). Debido a que la remoción del H_2S se lleva a cabo con más facilidad con esta relación se

llega al equilibrio inmediatamente, y si es mayor de 1.5 el exceso de H_2S es separado rápidamente. Entonces se postula que la relación de NH_3/H_2S es mayor de 1.5 en el líquido. En alimentaciones con temperaturas bajas (aproximadamente $46.1^\circ C$ y menos) el NH_3 y el H_2S están presentes como NH_4SH , la sal de un ácido débil y una base débil. A temperaturas elevadas (mayores de $48.9^\circ C$) el sistema en equilibrio cambia a NH_3 y H_2S libres.

El amoníaco y el H_2S se encuentran presentes en solución acuosa como NH_4SH , que es la sal de una base débil (NH_4OH) y de un ácido débil (H_2S). En solución, especialmente cuando la temperatura es elevada (mayor de $48.9^\circ C$) la sal sufre una hidrólisis para regenerar NH_3 y H_2S libres, el equilibrio total se puede esquematizar como se ve en la figura número 6. Si definimos la constante de equilibrio de hidrólisis en fase acuosa como:

$$K_H = \frac{(H_2S) (NH_3)}{(SH^-) (NH_4^+)} \dots\dots\dots(1)$$

Ya que:

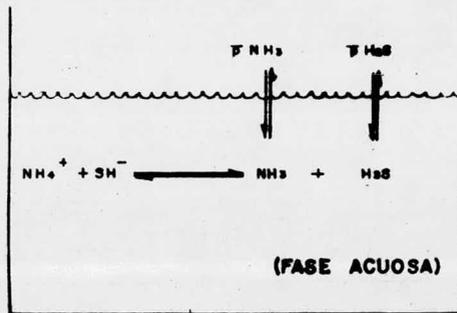
$$\frac{H_2S}{(SH^-)} = \frac{H^+}{K_A}$$

Y;

$$\frac{NH_3 (OH^-)}{(NH_4^+)} = \frac{1}{K_B}$$

Donde K_B es la constante disociación de la base débil y K_A es la constante de la primera etapa de disociación del ácido débil

(FASE VAPOR)



EQUILIBRIO TOTAL DE LOS CONDENSADOS AMARGOS

Fig. 6

ya que es un ácido dihídrico.

Combinando las tres ecuaciones anteriores obtenemos que:

$$K_{H_1} = \frac{K_W}{K_A \cdot K_B} \quad \text{a } 32.2^\circ\text{C}, \text{ el valor de } K_{H_1} \text{ es aproximada-}$$

mente cerca de 0.0156.

Si definimos como X a la fracción del H_2S total presente como H_2S libre, se tiene:

$$X = \frac{(\text{H}_2\text{S})}{(\text{SH}^- + \text{H}_2\text{S})}$$

y

$$\frac{(\text{H}_2\text{S})}{(\text{SH}^-)} = \frac{X}{(1-X)} \quad \dots\dots\dots(2)$$

Si definimos como X' la fracción del NH_3 total presente como NH_3 libre se tiene:

$$X' = \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)}$$

y:

$$\frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^+)} = \frac{X'}{(1-X')} \quad \dots\dots\dots(3)$$

Ahora supondremos que todo el NH_3 libre y el H_2S libre permanecen en solución entonces $X=X'$ por la estequiometría de equilibrio. Entonces; combinando las ecuaciones 2 y 3 se tiene.

$$K_{H_1} = \frac{X^2}{(1-X)^2} = 0.0156 \text{ a } 32.2^\circ\text{C} \quad \dots\dots\dots(4)$$

Y $X=0.111$, o sea que, cerca del 11% del total de NH_3 o del

H₂S en solución, tenderán a estar presentes como NH₃ libre o H₂S libre a 32.2.2°C.

A temperaturas más altas la constante de hidrólisis (K₁) aumenta y el NH₃ y H₂S libres tenderán a estar presentes en más del 11% del total de NH₃ y H₂S en solución.

Es evidente por esto que el NH₃ y el H₂S se pueden remover fácilmente de la solución por simple calentamiento y usando un gas inerte o vapor como medio de agotamiento.

Ya que el H₂S es mucho menos soluble en el agua que el NH₃, el H₂S es más fácil de remover en un agotador. De aquí que mientras la corriente de agua amarga es agotada, la relación de NH₃/H₂S residuales aumenta y la solución se vuelve más alcalina.

A continuación, lo que se prosigue se deriva del trabajo de Van Krevelin, Hoftijser y Huntjens y modificado por Beychok (Van Krevelin, Hoftijser and Huntjens "Composition and Vapor Pressures of Aqueous Solutions of Amonia, Carbon Dioxide and Hidrogen Sulfi de" 1949. Rec. Trav. Chim.), para una variación mayor de temperaturas y para poder expresar las concentraciones en mg/l.

Empezaron definiendo una constante como el inverso de la constante de hidrólisis dada anteriormente por la ecuación 1.

$$K = \frac{(NH_4^+) (SH^-)}{(NH_3 \text{ libre}) (H_2S \text{ libre})} \dots\dots\dots (5)$$

Ellos también definieron:

$$A = NH_3 \text{ total presente en la solución} = NH_3 \text{ libre} + NH_4^+$$

$S = \text{H}_2\text{S}$ total presente en la solución = H_2S libre + SH^-

Ya que los moles de NH_4^+ deben ser iguales a las moles de SH^- , obtenemos que:

$$\text{NH}_3 \text{ libre} = A - \text{NH}_4^+ = A - S$$

Y, si $S = \text{SH}^-$ y sustituyendo estos valores en la ecuación 5 tenemos que:

$$K = \frac{(\text{NH}_4^+) (S)}{(A-S) (\text{H}_2\text{S libre})} = \frac{S^2}{(A-S) (\text{H}_2\text{S libre})}$$

Ya que el H_2S libre en solución depende de la presión parcial del H_2S en la fase vapor tomado en solución, el término (H_2S libre) se reemplazó arbitrariamente por (P.P. H_2S) y finalmente, por arreglo Van Krevelin obtuvo:

$$\text{P.P.}_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{S^2}{(A-S) K} \dots\dots\dots (6)$$

La constante K es una constante de co-relación arbitraria que es evaluada experimentalmente midiendo las presiones de vapor del H_2S sobre soluciones que contienen distintas concentraciones de NH_3 total y H_2S total. Se encontró que:

$$\frac{1}{K} = 10^{a-c} \dots\dots\dots (7)$$

Donde a es una constante de la temperatura.

Van Krevelin, Hoftijser y Huntjens también determinaron y confirmaron experimentalmente, que la presión parcial del NH_3 que de ser evaluada usando el coeficiente de la ley de Henry corre --

gido para el contenido de NH_3 libre en la solución, como sigue:

$$\frac{H_0}{H_{\text{NH}_3}} = 10^{0.025(A-S)} \dots \dots \dots (8)$$

Donde H_0 es el coeficiente de Henry para el NH_3 en agua pura y H_{NH_3} es el coeficiente corregido de Henry.

Entonces, la P.P. $_{\text{NH}_3}$ es:

$$\begin{aligned} \text{P.P.}_{\text{NH}_3} &= \frac{(\text{NH}_3 \text{ libre})}{H_{\text{NH}_3}} \\ &= \frac{A-S}{H_0} 10^{0.025(A-S)} \dots \dots \dots (9) \end{aligned}$$

Para facilitar su uso Beychok rearrégló las ecuaciones 6 y 9 que incluyen factores de corrección y llegó a lo siguiente:

$$\text{P.P.}_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{(0.57 \times 10^{-6}) S}{S} 10^{a-S/382000}$$

$$\text{P.P.}_{\text{NH}_3} = \frac{(1 - \frac{S}{A})}{(8.8 \times 10^5) H_0} 10^{(1.51 \times 10^{-6}) (1-S/A) A} \dots \dots \dots (11)$$

Donde $\frac{A}{S}$ es la relación molar de NH_3 total/ H_2S total; $\frac{S}{A}$ es la relación molar de H_2S total/ NH_3 total; A es el total de amoníaco en solución en mg/l; S es el total de H_2S en solución en mg/l; H_0 es el coeficiente de Henry para el NH_3 en agua pura en (g-mol/l /mm Hg; y a es el factor de correlación de Van Krevelin.

Analizando las ecuaciones 10 y 11 se observa que cuando $A=S$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$) = 1.0 molar, la presión parcial del H_2S sobre la solución es infinita para cualquier concentración de H_2S en la solución. Si S es mayor que A (ejemplo si la relación $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$ es menor que 1.0 molar), la presión parcial del H_2S sobre la solución es negativa. Esto es incorrecto y puede ser evitado asumiendo que el H_2S total presente está en la forma de SH^- y entonces:

$$S = \text{H}_2\text{S libre} + \text{SH}^- = \text{SH}^-.$$

Todo el trabajo de Van Krevelin se efectuó en soluciones que contenían relaciones molares de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$ iguales o mayores que 1.5 y las presiones parciales obtenidas estuvieron en el rango de 0.4928 Kg/cm^2 o menores.

Por tanto, a las condiciones del trabajo experimental de Van Krevelin, la cantidad de H_2S libre que no escapa de la solución se consideró despreciable y por tanto la suposición anterior era válida; los valores de K evaluados experimentalmente para la ecuación 6 incluyen esta suposición.

Sin embargo si se desea utilizar la ecuación 6 para relaciones molares de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$ menores o iguales a 1.0 se obtendrán resultados incorrectos. Desde luego que una solución que contenga una concentración de sólo H_2S libre y nada de NH_3 (relación molar; 0) se tendrá un valor finito y positivo de la presión parcial de H_2S y no una presión parcial negativa.

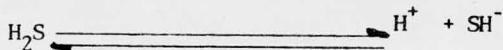
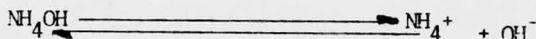
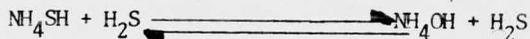
También, una solución en equilibrio con un vapor que tiene una presión parcial muy alta de H_2S y una presión parcial muy baja de NH_3 , contendrá NH_4^+ y SH^- en cantidades iguales mas H_2S libre y quizá una cantidad despreciable de NH_3 libre.

El trabajo de Van Krevelin es únicamente válido para soluciones que contienen NH_4^+ y SH^- en cantidades iguales mas NH_3 libre y una cantidad despreciable de H_2S libre. En otras palabras, las ecuaciones 10 y 11 serán usadas solamente cuando los valores de la relación molar NH_3/H_2S sean iguales o mayores a 1.5

5. 2.- pH DE LAS AGUAS AMARGAS.

Los condensados amargos son soluciones acuosas de NH_3 y H_2S . La relación molar NH_3/H_2S variando de 1.0 a 1.0 da por promedio 1.5. Los intervalos de alcalinidad varían de un pH de 7.8 a 9.3.

Para las aguas amargas tenemos las siguientes reacciones de equilibrio iónico:



Considerando que el H_2S libre es mucho menos soluble en agua que el NH_3 , es más fácil de remover de la solución, por lo cual se supone que solamente permanece NH_3 libre.

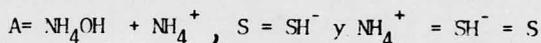
Siendo cierto lo anterior, el pH de las aguas amargas es al-

calino, pudiendo determinarse a partir de la ecuación de la constante disociación básica del NH_4OH .

$$K_B = \frac{(\text{NH}_4^+) (\text{OH}^-)}{(\text{NH}_4\text{OH})} \quad \text{y de aquí}$$

$$(\text{OH}^-) = K_B \frac{(\text{NH}_4\text{OH})}{(\text{NH}_4^+)}$$

y como:



Sustituyendo y despejando:

$$\text{NH}_4\text{OH} = A - S$$

Y se tiene que:

$$\begin{aligned} (\text{OH}^-) &= K_B \frac{(A - S)}{S} \\ &= K_B \left(\frac{A}{S} - 1 \right) \end{aligned}$$

Y por definición:

$$\text{pOH} = \log \frac{1}{K_B (A/S - 1)} \dots \dots \dots (12)$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \log \frac{1}{K_B (A/S - 1)} \dots \dots \dots (13)$$

Esta ecuación indica que el pH es función de la relación molar $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$ y de la constante disociación básica, lo cual concuerda con los datos proporcionados por Beychok como puede observarse en la figura número 7.

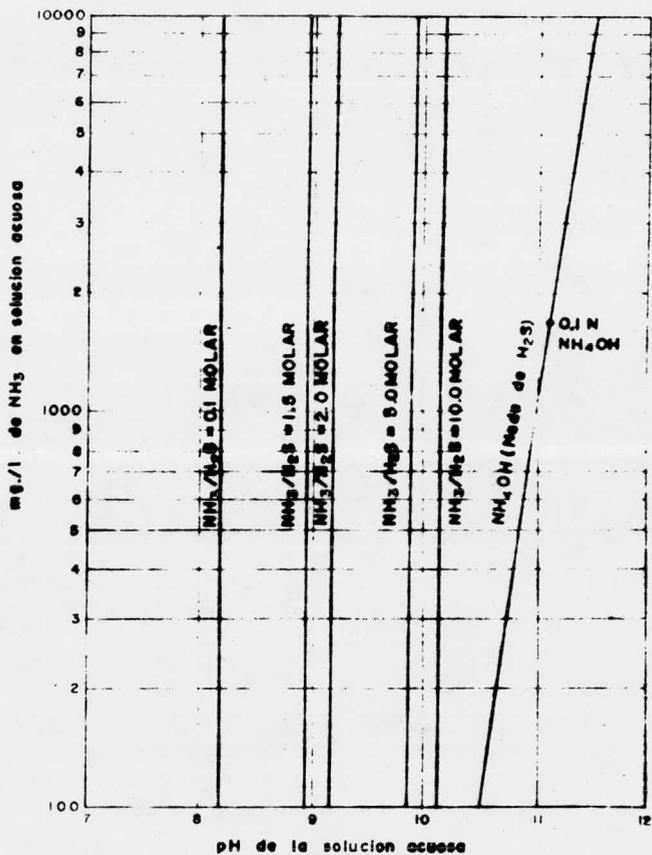


Fig. 7

Resolviendo las ecuaciones 12 y 13 para distintos valores de A/S y utilizando $K_B = 1.75 \times 10^{-5}$, es decir, el valor de la constante de disociación básica del NH_4^+ a 32.2°C se llega a la conclusión de que el pH teórico de las aguas amargas que contienen una relación molar de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$ de 1 a 2 es de 8.2 a 9.2 lo cual concuerda muy bien con el intervalo de 7.9 a 9.3 de que se hizo mención anteriormente.

Para determinar el cálculo por computadora de plato por plato es necesario compararlo con los datos de operaciones actuales.

Los conocimientos necesarios para el cálculo de agotadores son los siguientes:

- 1.- Velocidad de alimentación.
- 2.- Composición de alimentación.
- 3.- Temperatura de la alimentación.
- 4.- Con reflujo o sin reflujo.
- 5.- Por ciento de recuperación de NH_3 y H_2S
- 6.- Presión y temperatura del domo.
- 7.- Velocidad de los fondos.
- 8.- Composición de los fondos.
- 9.- Descripción del número de platos y tipo.
- 10.- Diámetro de la torre.
- 11.- Temperatura de condensación y presión.
- 12.- El intercambiador de los fondos; con la alimentación.
- 13.- Pre calentamiento de la alimentación.

- 14.- Tipo de medio de agotamiento.
- 15.- Cantidad de vapor vivo usado.
- 16.- Velocidad de reflujo.
- 17.- Composición del reflujo.

CAPÍTULO VI

CORROSION Y METALURGIA.

6. 1.- Corrosión.

La corrosión en sistemas de agotadores de aguas amargas ocurre frecuentemente en 4 áreas:

- 1.- Sección de alimentación.
- 2.- Torre agotadora.
- 3.- Sección del domo.
- 4.- Sección de los fondos.

La severidad de la corrosión y la sección de la planta donde la corrosión es más acentuada, varía con el diseño del agotador. Además de la corrosión, el taponamiento por carbonatos y productos de la corrosión, puede reducir la eficiencia total del sistema y aun ocasionar paros.

Las aguas amargas pueden contener desechos cáusticos, agua desaladora, H_2S , NH_3 , fenoles, mercaptanos, ácidos, CO_2 , bases nitrogenadas, cloruros y cianuros.

La corrosión de las aguas amargas varía con su composición química.

Estudios hechos anteriormente muestran que las concentraciones del H_2S y del ión bisulfato, están directamente relacionadas con la corrosividad relativa de las aguas amargas. Además la presencia de cloruros, cianuros, CO_2 y otras impurezas ácidas actúan como aceleradores de la corrosión, debido a que interfieren en la formación de una película de sulfuro que protege al metal.

Otros factores que contribuyen a la corrosión son:

La temperatura, altas velocidades de los fluidos y la turbulencia. La corrosión en unidades de corriente ácida, ocurre por lo general en la sección de alimentación, la torre agotadora y la sección de fondos, y en este caso, resultado de la adición de un ácido fuerte antes del agotamiento. La corrosión en la torre puede ser muy severa si el control de pH durante la adición de ácido es inadecuado. La corrosión en la sección del domo es por lo general mínima.

La formación de un condensado ácido puede ocasionar corrosión-erosión en el sistema del domo en los agotadores con reflujo no acidificados. Este condensado ácido por lo general contiene H_2S , NH_3 y combinaciones de cloruros, cianuros, CO_2 y otras impurezas ácidas. Su corrosividad se controla por la concentración del H_2S y el ión bisulfato en el condensado. Sin embargo, en muchas unidades las demás impurezas tienden a concentrarse en el condensado y aceleran las velocidades de la corrosión.

La corrosión y la erosión combinan su ataque en áreas de alta velocidad, tales como codos, térs, entradas y salidas de los intercambiadores tubulares y codos de retorno.

Las condiciones locales de flujo en estas áreas son de gran turbulencia o impacto y promueven la erosión de la película de protección de sulfuro del metal. Esto origina velocidades de corrosión en áreas de baja turbulencia. Por esta razón la corrosión en la sección de alimentación de la torre de agotamiento y los fondos es generalmente baja.

Por lo general en las unidades no acidificadas y sin reflujo, las velocidades de corrosión son muy bajas, pero las leyes de control de contaminación del aire están ocasionando que muchas refinerías deshechen este tipo de unidades.

6. 2.- Metalurgia.

La metalurgia de los agotadores de aguas amargas es dependiente del tipo de operación de la unidad. Las unidades que operan sin reflujo presentan muy pocos problemas de corrosión, no así las unidades con reflujo que se caracterizan por presentarlos muy severamente.

a).- Torres sin reflujo.

Las torres sin reflujo se exponen a menor corrosión debido a la baja concentración de sulfuros y amoníaco y a una menor condensación parcial de los vapores en el domo de la torre. Se supone que esto puede deberse en parte al aislamiento insuficiente de la torre, particularmente alrededor de las boquillas y las entradas hombre, dando por resultado condensaciones parciales en la carcasa de la misma y consecuentemente presentándose efectos de corrosión; para lo cual es aconsejable tener un aislamiento adecuado en esa parte del equipo.

Si la torre está debidamente protegida, se presenta un mínimo de problemas corrosivos en ella. En el estudio efectuado a diferentes refinerías de 25 casos, todas usaron torres de acero al carbón y solo 3 reportaron problemas corrosivos en sus torres; 7

reportaron problemas menores y 14 ninguno. Vale la pena aclarar que de estas últimas 14 refinerías, 4 tenían torres descubiertas.

En los 3 o 4 primeros platos del domo, se presenta un fuerte potencial corrosivo, debido a que la alimentación se efectúa por encima del plato superior, originando condensaciones en esta parte de la torre en combinación con concentraciones elevadas de sulfuro de amoníaco. De 25 estudios 8 fueron torres empacadas; de los 17 restantes, 2 usaron acero inoxidable 316; 2 usaron acero inoxidable 304 y 2 usaron acero inoxidable 410 no reportando corrosión alguna. 8 de estas unidades usaron platos de acero al carbón reportándose solamente 2, efectos corrosivos en los platos, 1 reportó corrosión utilizando hierro colado.

De los resultados anteriores deducimos que la corrosión es un problema menor en torres sin reflujo. Es importante hacer notar que el acero inoxidable es ideal desde el punto de vista técnico en virtud de no presentar efectos corrosivos.

En ninguna de las respuestas hacen mención de efectos corrosivos en la línea de vapor del domo, lo que hace suponer que son de acero al carbón, no presentando deterioro corrosivo.

Otra importante área de corrosión es el intercambiador de calor en los fondos con la alimentación. Sólo 12 compañías reportaron contenido de metal en las carcazas y todas eran de acero al carbón. De los tubos del intercambiador 11 los tenían de acero al carbón, uno lo tenía de monel y 2 los tenían de admiralty. Los de

admiralty mostraron poca corrosión. El de monel no tuvo corrosión alguna y solo la mostró uno de los que tenían acero al carbón. En conclusión parece ser más satisfactorio acero al carbón en el intercambiador de fondos.

b).- Torres con reflujo.

Las torres con reflujo se usan con el fin de condicionar los vapores del domo para su posterior procesamiento, esto es, disminuir el contenido de humedad en los vapores. Bajo estas condiciones, la corrosión en el domo de la torre y en el sistema de reflujo es sumamente crítica y requiere protección especial para combatir el desgaste corrosivo.

La corrosión ocurre cuando existe condensación en el sistema, en la columna agotadora puede ocurrir donde exista metal no aislado, como sucede en las boquillas y entradas hombre. En consecuencia el primer paso es asegurarse de que la torre esté debidamente aislada.

Como consecuencia del reflujo que entra en la torre, pueden ocurrir condensaciones parciales en el domo, lo que ocasiona que esta área sea corroida, la corrosión es intensa si el reflujo entra a la torre por encima de la alimentación. Si el reflujo se mezcla con la alimentación, o se manda al tanque de alimentación, es posible reducir la condensación en el domo de la torre, si aquella se calienta hasta cerca de su punto de burbuja antes de entrar a la torre.

c).- Columna de la torre.

De 21 reportes hechos, los resultados fueron los siguientes:

19 usaron acero al carbón.

2 usaron acero inoxidable 316.

1 usó recubrimiento de concreto en el domo de la torre.

1 usó recubrimiento de acero inoxidable 316 en el domo de la torre.

11 de las de acero al carbón, no mostraron corrosión.

Esto incluye 3 que tenían corrosión en las boquillas y entrada hombre, lo cual se corrigió con un aislamiento.

6 de las de acero al carbón mostraron corrosión menor.

2 no fueron inspeccionadas.

2 de las de acero inoxidable se estaban picando por efectos corrosivos.

d).- Platos.

5 usaron acero inoxidable 316.

2 no presentaron corrosión.

2 con poca corrosión.

1 corroída.

2 usaron acero inoxidable 304.

1 no presentó corrosión.

1 no fué inspeccionada.

6 usaron acero al carbón.

3 no presentaron corrosión.

2 con poca corrosión.

1 con corrosión,

4 fueron torres empacadas,

e).- línea del domo de la torre,

De 10 reportes más se refirieron a la línea del domo en los agotadores. Obteniéndose los siguientes resultados:

1 línea de teflón no corroída.

1 línea de aluminio, no corroída.

De 8 líneas de acero al carbón: reportaron 6 no corroídas.

2 con poca corrosión.

Con estos resultados se puede considerar que el acero al carbón trabaja satisfactoriamente.

f).- Intercambiador de fondos.

De 10 reportes que se refirieron al intercambiador de fondos, todos fueron de acero al carbón, excepto 1 del que no se especificó el material, pero se supone que era de acero al carbón. Obteniéndose los resultados siguientes:

8 no corroídos.

1 con poca corrosión.

1 corroído.

Con estos reportes se puede considerar que el acero al carbón trabaja satisfactoriamente.

g).- Condensadores del domo.

De 18 casos, se reportó la metalurgia del condensador del domo. 8 de los casos utilizaron enfriadores de aire y 10 utiliza-

ron enfriadores de agua, Los haces de tubo de los enfriadores con aire fueron:

- 1 de acero inoxidable 316, con poca corrosión.
- 2 de acero inoxidable 304, con aletas de aluminio, no corroído.
- 1 de acero inoxidable 304, sin corrosión en 3 años.
- 4 tubos de aluminio; 2 no corroídos, 1 rediseñado debido a la erosión y 1 con poca corrosión.

En los condensadores enfriados con agua se obtuvieron los resultados siguientes:

De 3 con tubos de aluminio y carcaza; 2 reportaron corrosión y uno reportó una vida de 2 años.

De 4 con tubos de acero al carbón y carcaza; 2 reportaron corrosión, 1 no corroído y 1 sin reporte. Uno de los que reportó corrosión, cambió a aluminio, donde hubo erosión y se rediseñó para bajas velocidades.

1 con acero al carbón y tubos de aluminio, con poca corrosión en la carcaza de acero y 2 años de vida en los tubos de aluminio.

1 con coraza de acero al carbón y tubos de titanio; la carcaza fué corroída y los tubos no fueron reportados.

1 con carcaza de acero al carbón y tubos con acero inoxidable 316, no corroídos.

h).- Acumulador del domo.

Hubieron 13 reportes respecto al metal del acumulador del domo arrojando los resultados siguientes:

De 8 recipientes de acero al carbón; 5 no fueron corroídos, 1 no inspeccionado, 1 con poca corrosión y 1 corroído.

2 recipientes de acero inoxidable 316, ambos no corroídos.

2 recipientes de aluminio, 1 corroído, el otro sin reporte.

1 recipiente de acero al carbón recubierto con cemento, no reportado.

Tanto el condensador del domo como el acumulador de la torre son áreas de corrosión considerable. En el condensador del domo se han usado varias combinaciones de metales pero no ha dado un mejoramiento satisfactorio contra los efectos corrosivos del flujo.

En 2 casos se discute la corrosión extensivamente.

En sus unidades particulares se probaron todos los metales y se decidieron por el aluminio el cual presentó cuando menos 2 años de vida, que considerando es el mejor y menos costoso. Sin embargo, cuando se diseña para tubos de aluminio, se deben considerar bajas velocidades para prevenir la erosión.

También los acumuladores del domo son otras áreas de interés. Esta área no es tan perjudicada como los condensadores; sin embargo, es suficientemente corroible para ser tomado en consideración. Para los acumuladores parece ser que el concreto o cementos resistentes a los ácidos pueden ser satisfactorios. Se debe tener especial cuidado al proteger las cubiertas de las boquillas y las entradas hombre.

i).- Línea de gas amargo del acumulador.

La línea de gas amargo puede ser un área de corrosión si no se tiene cuidado. La razón de esto es que el gas amargo que deja al acumulador está en su punto de rocío.

Si la línea no está bien aislada, el gas sufrirá enfriamiento y por tanto condensará en la línea. Esto es lo que origina a la corrosión. Si la línea no está bien aislada y sin rastros de vapor, el gas amargo no será corrosivo. La línea puede ser de acero al carbón o de aluminio. Si está protegida y sin rastros de vapor, no se tendrán indicios de corrosión en la línea al menos por 10 años.

CAPITULO VII

TECNICAS DE OPERACION, MANTENIMIENTO Y LIMPIEZA.

7. 1.- Técnicas de operación y mantenimiento.

Se han encontrado en las torres agotadoras algunos problemas de operación tales como los problemas espumantes, ya que los agotadores de aguas amargas son considerados como sistemas espumantes.

Estos espumantes generalmente contienen impurezas de fenol o polímeros de aminas, se encuentran principalmente en los fondos de las torres, este problema se soluciona agregándoles agentes anti-espumantes, aunque el problema puede seguir subsistiendo.

Otro problema que se puede presentar es la contaminación de hidrocarburos en la alimentación del agotador.

En algunos casos, esto se debe a que las aguas amargas se alimentan directamente de acumuladores superiores en áreas de proceso, esto puede ser controlado por la instalación de un diseño propio del tanque de alimentación con aditamentos para la separación del aceite y tratarlo superficialmente como se muestra en la figura 8.

En caso de que no se instale un equipo de este tipo habrá un efecto adverso al aceite en el sistema de agotamiento; esto ocurre cuando un aceite pesado enriquece los fondos de la torre y pasa a la alimentación de los fondos del intercambiador causando un sedimento.

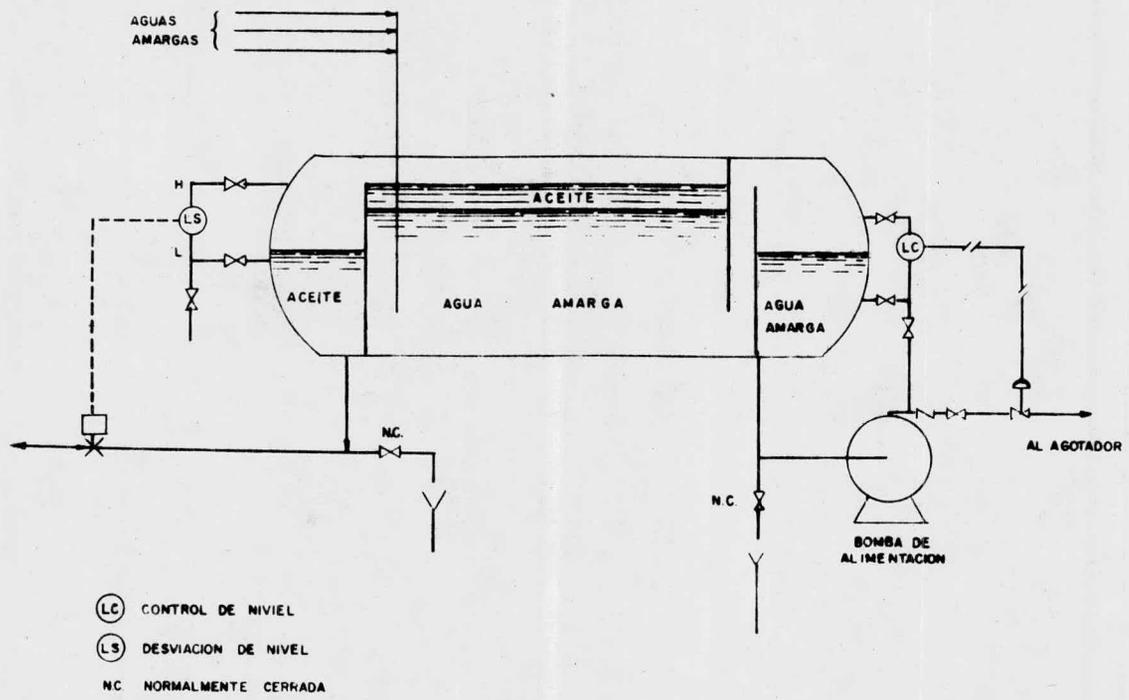


Fig. 8

7. 2.- Limpieza cuando se presentan depósitos sólidos.

Algunas formas de sólidos depositados se han encontrado; los carbonatos han sido las formas más comunes de sólidos, pero los sulfuros y sedimentos orgánicos suceden en algunos casos.

La formación de carbonatos es generalmente atribuida a la entrada de aguas duras a las torres. La eliminación de las fuentes de aguas duras han sido favorables usando productos químicos de dispersión.

Otros utilizan adición de H_2SO_4 a la alimentación de agua para prevenir la formación de carbonatos. Sin embargo, esto tiene un efecto adverso en el agotamiento del NH_3 . La limpieza de carbonatos se hace con agua a alta presión o con ácidos.

Los depósitos orgánicos se deben generalmente a las aminas o a los compuestos fenólicos, los cuales forman polímeros por reacción de los inhibidores de corrosión con los hidrocarburos en las corrientes de proceso.

También se forman depósitos de silicatos de aluminio, esto se limpia lavando la torre con difluoruro de aluminio; depósitos de ferrocianuro, que suceden generalmente en torres con reflujo, con aguas amargas provenientes de los procesos de un fluido de desintegración catalítica, hidrodésintegración, hidrotratado y unidades de crudo.

No es recomendable el lavado con ácido para evitar problemas de disposición de los efluentes. La torre debe limpiarse por partes.

Los reherbidores son sujetos a los mismos tipos de problemas que las torres, los métodos de limpieza son generalmente los mismos.

CONCLUSIONES.

De acuerdo con la literatura consultada para la presente tesis podemos decir que el método más adecuado para la eliminación de las aguas amargas es el de agotadores con vapor, ya que con este método se puede solucionar satisfactoriamente el problema de la contaminación presentado en los diversos tipos de procesos en una refinería de petróleo.

Ciertos puntos pueden ser tomados como conclusiones básicas para el análisis de agotadores:

- a).- El agua amarga de las refinerías generalmente contiene NH_3 fijo que no se puede agotar de la solución, a menos que se ajuste el pH. La cantidad de NH_3 fijo varía considerablemente entre las plantas y puede llegar a ser bastante alto.
- b).- El NH_3 fijo se debe a la presencia de impurezas ácidas. El modelo de cálculo de Beychok no toma en cuenta esas impurezas.
- c).- Un trabajo adicional es necesario para determinar el pH óptimo de los fondos de la torre.
- d).- Los fenoles y cianuros no parecen explicar la fijación del NH_3 observado.
- e).- A altas concentraciones de NH_3 y de H_2S que se encuentran en las corrientes de reflujo de equilibrio extrapolados por Beychok, predicen concentraciones en líquido mucho más altas que las observadas.
- f).- El método de cálculo de Beychok se puede utilizar con confianza en la mayoría de los casos si se toma en cuenta el NH_3 fijo.

g).- No es posible extrapolar los datos de las constantes a y H_0 por arriba de los límites máximos de temperatura para los que se elaboraron sus ecuaciones, que son de 210°C para el factor de correlación a y de 120°C para el coeficiente de Henry, H_0 .

h).- El desarrollo de un nuevo cálculo de agotadores de multicomponentes es deseable queriéndose tener la ventaja de hacer ajustes externos del pH.

10).- Las torres agotadoras de vapor no acidificadas y sin reflujo son las que presentan menos problemas de operación, pero su uso se está limitando por las medidas de control de la contaminación del aire.

j).- El sistema del domo en los agotadores con reflujo es sujeto a corrosión severa en muchos casos. Investigaciones continuas son necesarias para entender el mecanismo y determinar las mejores medidas de corrección.

k).- El sistema agotador de aguas amargas se puede considerar como un sistema espumante.

l).- El acero inoxidable, por no mostrar corrosividad se debe de tomar en cuenta en cualquier instalación.

m).- Para evitar la corrosión, es recomendable instalar un aislamiento adecuado en las torres.

Debe tomarse muy en cuenta de que hasta la fecha, los agotadores son los equipos idóneos para estas situaciones, aunque es posible que posteriormente se diseñen equipos mucho más eficientes y más económicos.

BIBLIOGRAFIA.

- ✓ 1.- Beychok Milton R. "Aqueous Wastes From Petroleum and Petrochemical Plants" John Wiley & Sons. London 1967.
- 2.- Van Krevelin, Hoftijzer and Huntjens. "Composition and Vapor Pressures of Aqueous Solutions of Ammonia, Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide" "Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 1949.
3. Fagan John W. "The Earth Environment" Prentice Hall, Inc. 1974
- L 4.- International Congress Stockholm, "Industrial Waste Water" Page Bros., Norwich) 1970.
- 5.- Departamento de Sanidad del Estado, de Nueva York. "Manual de tratamiento de aguas negras" Limusa- Wiley, 1964.
- 6.- Ortiz Monasterio Fernando, "Introducción al Estudio de la Contaminación en la Nave Espacial Tierra, "Ed. Kaleidoscopio 1973
- 7.- Nelson W. L., "Petroleum Refinery Engineering" Chemical Engineering Series, Mc. Graw Hill Book Company, Inc. 1958.
- ✓ 8.- American Petroleum Institute. "Sour Water Stripping Survey Evaluation", 1973.
- 9.- Petróleos Mexicanos, "El Petróleo" XV Edic., 1976.
- R 10. Hart James A., "Waste Water Recycled For Use in Refinery Cooling Towers", The Oil and Gas Journal, Junio 11 1973.
- R 11. Andersen R. J. and Gould G. D., "Sour Water Processing Turns Problem into Payout", Chemical Engineering, Marzo 22 1971.
12. Owens Dean, "Stratified Bed Cation Exchanger Cuts Refinery Treatment Costs", The oil and Gas Journal, Septiembre 23 1974.

- R ✓ 13.- Shart Thomas F., de Proter Billy, Myers Leon H., Kerr "Controlling Phenols in Refinery Waste Waters" The Oil and Gas Journal, Noviembre 25 de 1974.
- 14.- Kunin Robert and Downing Donald G., "New Ion-Exchange System Treats Sour Water," The Oil and Gas Journal, Febrero 22 1971.
- 15.- Walker G. J. "Desing Sour Water Strippers Quickly", Hydrocarbon Processing, Junio 1969.
- 16.- Pollio F. X., Kunin R. and Petralia J. W., "Treat Sour Water by Ion Exchange" Hydrocarbon Processing, Mayo 1969.
- R ✓ 17.- Gantz Ronald G., "Sour Water Stripper Operations" Hydrocarbon Processing, Mayo 1975.
- 18.- Klett Robert J., "Treat Sour Water For Profit " Hydrocarbon Processing, Octubre 1972.
- 19.- Prengle W., Crump J. R., Curtice S., P. John, Gutierrez A.P. and Tseng T.T. "Recycle Waste Water by Ion Exchange" Hydrocarbon Processing, Abril 1975.
- R ✓ 20.- Brunet M.J. and Parsons R.H. "How Mobil Reduced Sour Water Stripping Problems" Hydrocarbon Processing, Octubre 1972.
- 21.- Janice D. Martin and Levanas L.D. "New Column Removes Sulfide With Air" Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner. Mayo 1962 Vol. 4 No. 5
- 22.- NPRA'S 73 Panel View Processes. "Environmental Control" Hydrocarbon Processing. Marzo 1974.