



00579

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTRATEGIA DE EVALUACIÓN DIAGNÓSTICA PARA PLANTAS DE
TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES**

TESIS PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA
(PROCESOS)**

PRESENTA

RUTH CLAUDIA BUENDÍA HERNÁNDEZ

TUTOR

DR. ALFONSO DURÁN MORENO



2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

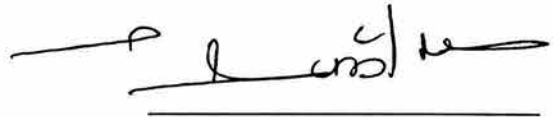
Jurado Asignado:

Presidenta	Dra. María Teresa Orta Ledezma
Vocal	Dr. Germán Buitrón Méndez
Secretario:	Dr. Víctor Luna Pabello
1er. Suplente	Dr. Jorge Luis de Victorica Almeida
2do. Suplente	Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.
Paseo de la Investigación Científica, Conj. E
Ciudad Universitaria

Asesor Dr. Alfonso Durán Moreno



Sustentante Ruth Claudia Buendía Hernández



Dedicada con amor y respeto a

Raymundo y Yolanda

Se que no existirá forma de agradecerles toda una vida de sacrificios y esfuerzos, pero quiero que sepan que su apoyo, cariño y comprensión me han dado fuerza para seguir siempre adelante.

Dios, gracias por guiar mi vida, por lo que soy y por darme lo necesario.

Esther, Mónica, Samuel, Gabriel, Yolanda, Alejandro, Elías, Ma. de la Paz, Eugenia, Noemí y Raymundo, agradezco su presencia en mi vida, porque han sido para mi esa clase de personas que todo lo comprenden y dan lo mejor de si mismos sin esperar nada a cambio.

*Carfitos, se que siempre contaré contigo, que hay una estrella que nos guía y una vida por seguir.
Te Amo.*

*Armando, Claudia, Mauricio, Iván, Arturo, Mónica, Diana, Jessica, Julieta, Laura, Adrián, Roberto, Guillermo, Liliana, Isela, Elisa, Sofia, a todos gracias por su amistad, apoyo y confianza.
Gracias por enriquecer mi vida.*

Alfonso, gracias por tu apoyo, confianza y sobre todo por tu amistad.

Profesores gracias por participar en mi desarrollo profesional, por el apoyo y conocimiento que me brindaron.

H. Jurado, gracias por sus comentarios y el tiempo dedicado para enriquecer este trabajo

Universidad Nacional Autónoma de México, gracias por todo lo que me has dado.

Agradezco el apoyo económico que me fue otorgado durante todo el periodo de mis estudios de maestría por El Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología y la Dirección General de Estudios de Posgrado.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	10
ABSTRACT	11
ABREVIATURAS Y SIGLAS	12
1 INTRODUCCIÓN	15
1.1 ANTECEDENTES	17
1.2 HIPÓTESIS	19
1.3 OBJETIVO	19
1.4 METAS 20	
2 FUNDAMENTOS	21
2.1 PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN	21
2.1.1 <i>MINIMIZACIÓN DE RESIDUOS</i>	21
2.1.2 <i>OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS</i>	22
2.1.3 <i>USO EFICIENTE DE AGUA</i>	24
2.1.3.1 <i>DESCARGA LÍQUIDA CERO</i>	25
2.2 REGENERACIÓN Y REÚSO DE AGUA RESIDUAL	27
2.2.1 <i>REGENERACIÓN DE AGUA RESIDUAL</i>	27
2.2.2 <i>REÚSO DE AGUA RESIDUAL EN REFINERÍAS</i>	30
2.2.2.1 <i>TORRES DE ENFRIAMIENTO</i>	30
2.3 DESMINERALIZACIÓN DE AGUA DE MAR	32
2.3.1 <i>DESMINERALIZACIÓN DE AGUA DE MAR POR ÓSMOSIS INVERSA</i>	32
2.3.1.1 <i>TOMA DE AGUA DE MAR</i>	32
2.3.1.2 <i>PRETRATAMIENTO FÍSICO</i>	34
2.3.1.3 <i>PRETRATAMIENTO QUÍMICO</i>	34
2.3.1.4 <i>UNIDAD DE ÓSMOSIS INVERSA</i>	35
2.3.2 <i>AGUA DE MAR, FUENTE ALTERNATIVA DE AGUA EN REFINERÍAS</i>	36
2.4 TENDENCIAS TECNOLÓGICAS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES Y DE MAR	38
2.4.1 <i>PRETRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL</i>	38
2.4.2 <i>TRATAMIENTO BIOLÓGICO</i>	39
2.4.3 <i>TRATAMIENTO FÍSICOQUÍMICO</i>	42
2.4.4 <i>DESMINERALIZACIÓN DE AGUA DE MAR POR ÓSMOSIS INVERSA</i>	42
3 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES EN REFINERÍAS	45
3.1 RESIDUOS GENERADOS EN REFINERÍAS	45
3.2 EFLUENTES DE REFINERÍAS	45
3.2.1 <i>CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL DE REFINERÍAS</i>	45
3.2.2 <i>FUENTES DE AGUA RESIDUAL EN REFINERÍAS</i>	46
3.2.2.1 <i>AGUA DE DESALADO</i>	46
3.2.2.2 <i>CONDENSADOS DE PROCESO</i>	46
3.2.2.3 <i>EFLUENTES DE PROCESOS PARTICULARES</i>	47
3.2.2.4 <i>AGUA ACEITOSA</i>	48
3.2.2.5 <i>AGUA NO ACEITOSA</i>	48

3.2.2.6	AGUA RESIDUAL DE ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTACIÓN.....	48
3.2.2.7	CÁUSTICOS GASTADOS.....	48
3.2.2.8	CONDENSADOS DE VAPOR DE CRAQUEO.....	49
3.3	TRATAMIENTO PRIMARIO.....	49
3.3.1	PRETRATAMIENTO DE CONDENSADOS AMARGOS.....	52
3.3.2	SEPARACIÓN PRELIMINAR DE ACEITE.....	52
3.3.3	TRATAMIENTO FÍSICOQUÍMICO.....	53
3.3.3.1	FLOTACIÓN POR AIRE DISUELTO.....	54
3.3.3.2	SEPARACIÓN POR FILTRACIÓN.....	55
3.4	TRATAMIENTO BIOLÓGICO.....	56
3.4.1	SISTEMAS DE TRATAMIENTO BIOLÓGICO AEROBIO.....	57
3.4.1.1	FACTORES QUE AFECTAN EL TRATAMIENTO BIOLÓGICO.....	58
3.4.2	REMOCIÓN BIOLÓGICA DE NITRÓGENO.....	59
3.5	TRATAMIENTOS TERCARIOS.....	60
4	CASO DE ESTUDIO.....	61
4.1	DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS.....	61
4.1.1	TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.....	63
4.1.1.1	OXIDACIÓN DE SULFUROS.....	64
4.1.1.2	TRATAMIENTO FÍSICOQUÍMICO.....	64
4.1.1.3	TRATAMIENTO BIOLÓGICO.....	65
4.1.1.4	ABLANDAMIENTO.....	66
4.1.1.5	FILTRACIÓN.....	67
4.1.2	DESMINERALIZACIÓN DE AGUA DE MAR.....	67
4.1.2.1	DESINFECCIÓN Y ACIDIFICACIÓN.....	67
4.1.2.2	FILTRACIÓN Y ACONDICIONAMIENTO.....	68
4.1.2.3	ÓSMOSIS INVERSA.....	68
4.1.3	TRATAMIENTO DE LODOS.....	69
4.1.3.1	LODOS BIOLÓGICOS.....	69
4.1.3.2	LODOS FÍSICOQUÍMICOS.....	70
4.1.3.3	FILTRO BANDA.....	70
4.1.4	EQUIPOS Y REACTIVOS.....	70
4.2	EVALUACIÓN TÉCNICA DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS.....	73
4.2.1	TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.....	74
4.2.1.1	PRETRATAMIENTO.....	76
4.2.1.1.1	DESULFURACIÓN.....	77
4.2.1.1.2	PRETRATAMIENTO QUÍMICO.....	77
4.2.1.1.3	PRETRATAMIENTO FÍSICO.....	78
4.2.1.2	TRATAMIENTO BIOLÓGICO.....	78
4.2.1.2.1	SISTEMA ANOXIA - AIREACIÓN.....	79
4.2.1.3	CLARIFICACIÓN.....	79
4.2.1.4	ABLANDAMIENTO.....	80
4.2.1.4.1	MEZCLADO RÁPIDO.....	81
4.2.1.4.2	ABLANDAMIENTO.....	82
4.2.1.4.3	FILTRACIÓN.....	82
4.2.2	DESMINERALIZACIÓN DE AGUA DE MAR.....	82
4.2.2.1	PRETRATAMIENTO FÍSICO.....	84
4.2.2.2	PRETRATAMIENTO QUÍMICO.....	84
4.2.2.3	UNIDAD DE ÓSMOSIS INVERSA.....	84
4.2.3	TRATAMIENTO DE LODOS.....	85
4.2.4	EQUIPOS Y REACTIVOS.....	85
4.3	DIAGNÓSTICO TÉCNICO DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS.....	87
4.3.1	TRATAMIENTO BIOLÓGICO-FÍSICOQUÍMICO DE AGUAS RESIDUALES.....	87
4.3.2	DESMINERALIZACIÓN DE AGUA DE MAR.....	88

5	PROPUESTAS DE APLICACIÓN DE UNA ESTRATEGIA DE IDENTIFICACIÓN Y SOLUCIÓN DE PROBLEMAS EN PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES Y DE MAR	90
5.1	PLANTEAMIENTO DE LA ESTRATEGIA.....	90
5.2	APLICACIÓN AL CASO DE ESTUDIO.....	93
5.2.1	TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	93
5.2.1.1	PRETRATAMIENTO.....	93
5.2.1.1.1	DESULFURACIÓN.....	93
5.2.1.1.2	PRETRATAMIENTO QUÍMICO Y FÍSICO	94
5.2.1.1.3	MATRICES DE IDENTIFICACIÓN Y SOLUCIÓN DE PROBLEMAS PARA EL PRETRATAMIENTO.....	94
5.2.1.2	TRATAMIENTO BIOLÓGICO.....	97
5.2.1.2.1	NITRIFICACIÓN-DES-NITRIFICACIÓN.....	97
5.2.1.2.2	CLARIFICACIÓN.....	97
5.2.1.2.3	MATRICES DE IDENTIFICACIÓN Y SOLUCIÓN DE PROBLEMAS PARA EL TRATAMIENTO BIOLÓGICO.....	98
5.2.1.3	ABLANDAMIENTO	102
5.2.1.3.1	PRECIPITACIÓN QUÍMICA.....	102
5.2.1.3.2	FILTRACIÓN	103
5.2.1.3.3	MATRICES DE IDENTIFICACIÓN Y SOLUCIÓN DE PROBLEMAS PARA EL ABLANDAMIENTO ..	104
5.2.2	DESMINERALIZACIÓN DE AGUA DE MAR	107
5.2.2.1	PRETRATAMIENTO.....	107
5.2.2.2	ÓSMOSIS INVERSA (MEMBRANAS).....	107
5.2.2.2.1	ENSUCIAMIENTO DE MEMBRANAS.....	109
5.2.2.2.2	MATRICES DE IDENTIFICACIÓN Y SOLUCIÓN DE PROBLEMAS PARA LA DESMINERALIZACIÓN AGUA DE MAR (ÓSMOSIS INVERSA).....	110
6	ASPECTOS ECONÓMICOS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES Y DE MAR	114
6.1	PAGO POR CONTAMINACIÓN.....	114
6.1.1	COSTO Y BENEFICIO MARGINAL POR LA REDUCCIÓN DE CONTAMINACIÓN.....	114
6.2	COSTOS INVOLUCRADOS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	116
6.2.1	COSTOS DE INVERSIÓN	117
6.2.2	COSTOS DE OPERACIÓN.....	117
6.2.3	EVALUACIÓN ECONÓMICA DE LA EFICIENCIA DE TRATAMIENTO	118
6.3	COSTOS INVOLUCRADOS EN LA DESMINERALIZACIÓN DE AGUA DE MAR	121
6.3.1	COSTOS FIJOS.....	122
6.3.2	COSTOS VARIABLES	123
6.4	ASPECTOS ECONÓMICOS DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS DE ESTUDIO	123
7	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	126
7.1	CONCLUSIONES.....	126
7.2	RECOMENDACIONES	128
8	BIBLIOGRAFÍA.....	129

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Procesos y operaciones unitarias en el tratamiento de agua residual (Mujeriego-Asano, 1999).....	29
Tabla 2.2	Calidad del agua requerida en agua para enfriamiento (sistemas de recirculación)	31
Tabla 2.3	Calidad del agua requerida para reúso de agua en calderas.....	37
Tabla 3.1	Cantidad y tipos de residuos generados en refinerías (WBG, 1998).	45
Tabla 3.2	Ejemplo de composición en mg/L de condensados de proceso (Berné y Cordonnier, 1995)	47
Tabla 3.3	Comparación de técnicas de sedimentación para flóculos aceitosos. Flujo 500 m ³ /h (Berné y Cordonnier, 1995)	55
Tabla 3.4	Elección del tratamiento fisicoquímico para AR aceitosa (Berné y Cordonnier, 1995)	55
Tabla 4.1	Características de diseño del tren biológico-fisicoquímico y del tratamiento de lodos	71
Tabla 4.2	Características de diseño del tren de ósmosis inversa	72
Tabla 4.3	Consumo de reactivos en la PTAR.....	72
Tabla 4.4	Especificaciones de diseño y valores históricos promedio de los análisis fisicoquímicos realizados durante el último año de operación de la PTA al tren de tratamiento biológico-fisicoquímico	75
Tabla 4.5	Eficiencias de remoción en el sistema de Pretratamiento	76
Tabla 4.6	Eficiencias de remoción del sistema anóxia-aireación	79
Tabla 4.7	Eficiencias de remoción en los sistemas de clarificación	80
Tabla 4.8	Eficiencias de remoción en el ablandamiento	81
Tabla 4.9	Eficiencias de remoción en la desmineralización de agua de mar por ósmosis inversa.....	83
Tabla 4.10	Características de diseño y operación del tren biológico-fisicoquímico	85
Tabla 4.11	Características de diseño y operación del tren de ósmosis inversa.....	86
Tabla 4.12	Consumo de reactivos de diseño y operación en la PTAR	86
Tabla 5.1	Criterios de valoración de impacto en la operación	92
Tabla 5.2	Parámetros de diseño y operación para el pretratamiento de ARR (AWWA 1992, Berné y Cordonnier 1995; Al-Shamrani et al. 2002)	95
Tabla 5.3	Matrices de identificación y solución de problemas para el pretratamiento**	96
Tabla 5.4	Pruebas para localizar problemas del tratamiento biológico (WPCF, 1994).	98
Tabla 5.5	Valores de carga que pueden mantenerse en sistemas de lodos activados de refinerías (Berné y Cordonnier, 1995)	100
Tabla 5.6	Parámetros de operación en tratamiento biológico (WPCF 1994, Berné y Cordonnier 1995, Metcalf y Eddy 1996)	100
Tabla 5.7	Matrices de identificación y solución de problemas para el tratamiento biológico*	101
Tabla 5.8	Gradientes de velocidad recomendados para tanques de mezclado rápido (Sanks, 1978)	105
Tabla 5.9	Parámetros de operación del tratamiento fisicoquímico (Sanks 1978, WPCF 1994, Droste 1997)	105
Tabla 5.10	Matrices de identificación y solución de problemas para el ablandamiento*	106
Tabla 5.11	Puntos de aplicación de tratamientos químicos (Medina, 2000)	107
Tabla 5.12	Relación entre el índice de colmatación y el potencial Z (Medina, 2000)	111
Tabla 5.13	Parámetros de diseño y operación para ósmosis inversa (Medina, 2000).....	112
Tabla 5.14	Rechazo de iones de membranas para agua de mar (Medina, 2000)	112
Tabla 5.15	Rechazos medios de compuestos orgánicos por membranas de poliamida (Medina, 2000).....	112
Tabla 5.16	Matrices de identificación y solución de problemas para la desmineralización de agua de mar por ósmosis inversa*.....	113
Tabla 6.1	Operaciones unitarias en el tratamiento de aguas residuales.....	116
Tabla 6.2	Facturación mensual de la PTAR.	125

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.	Sistema de utilización de agua en plantas de proceso (Bagajewicz,2000).....	26
Figura 2.2.	Esquema de descarga líquida cero (Bagajewicz,2000).....	26
Figura 2.3.	Tratamiento general de agua residual. Procesos y operaciones unitarias (Mujeriego-Asano, 1999).....	28
Figura 2.4.	Esquema de instalación de una planta desaladora con recuperación de energía (Medina, 2000).....	33
Figura 3.1	Fuentes de generación de residuos en una refinería (Adaptado de Aguilar y Cano, 2000) ..	50
Figura 3.2	Etapas de Tratamiento del Agua Residual de Refinerías (Berné y Cordonnier, 1995).....	52
Figura 3.3	Tratamiento fisicoquímico (Berné y Cordonnier, 1995).....	54
Figura 3.4	Tratamientos terciarios (Berné y Cordonnier, 1995).....	60
Figura 4.1	Uso de agua en Refinerías (Adaptado de Barón et al., 2000).....	62
Figura 4.2	Tren de tratamiento de ARR: Biológico – Fisicoquímico (Adaptado de Barón et al., 2000)...	63
Figura 4.3	Tren de desmineralización de agua de mar (Adaptado de Barón et al., 2000).....	68
Figura 4.4	Tratamiento de lodos (Adaptado de Barón et al., 2000).....	69
Figura 4.5	Diagrama de actividades para la evaluación técnica.....	73
Figura 4.6	Pretratamiento.....	76
Figura 4.7	Tratamiento biológico.....	78
Figura 4.8	Clarificación: Desnitrificación-Reaeración-Clarificación.....	80
Figura 4.9	Ablandamiento.....	81
Figura 4.10	Tren de desmineralización de agua de mar.....	83
Figura 4.11	Cambio en la calidad del agua en el tren de tratamiento de ARR (Biológico-Fisicoquímico)	87
Figura 5.1	Metodología para el desarrollo de matrices de identificación y solución de problemas de operación.....	90
Figura 5.2	Matrices de identificación de problemas.....	91
Figura 5.3	Diagrama de flujo de ablandamiento químico (Davis y Cornwuell,1996) Todas las dosis son como CaCO3. DNC: Dureza no carbonatada.....	103
Figura 6.1	Costo-Beneficio marginal por el control de emisiones contaminantes (Adaptado de Aldrich 1996).....	115
Figura 6.2	Costos típicos unitarios de tratamiento de agua residual municipal basados en la experiencia del occidente de Europa y EEUU (1993).....	117
Figura 6.3	Ejemplos de distribución del factor de costo en el tratamiento de aguas residuales (Vanrolleghemi et al., 1996).....	120
Figura 6.4	Función de costos asociados a la descarga de contaminantes (Vanrolleghemi et al., 1996).....	120
Figura 6.5	Límites en la toma de decisiones impuesta por diferentes escalas de tiempo (Vanrolleghemi et al. 1996).....	121
Figura 6.6	Costos típicos de la desmineralización de agua de mar por ósmosis inversa (Semiat, 2000).....	122

RESUMEN

El presente trabajo tiene por objetivo desarrollar y aplicar una metodología sistemática de análisis de procesos y propuestas de solución de problemas de operación de sistemas de tratamiento de aguas. Como caso de estudio se seleccionó la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de una refinería. Esta PTAR cuenta con una gama de procesos biológicos y fisicoquímicos que permite que el agua residual pueda ser reusada como agua de servicios (torres de enfriamiento y sistemas de protección contra incendio). Adicionalmente se cuenta con un sistema de desalinización de agua de mar que produce agua desmineralizada para ser usada en la alimentación de calderas (previo pulimento en UDA's en la refinería). La PTAR se construyó con el fin de reducir el consumo de agua fresca en la refinería, de acuerdo con las tendencias internacionales de protección al ambiente y de los cambios nacionales en legislación ambiental. La evaluación de la eficiencia de remoción de contaminantes de las unidades de tratamiento, indicó que la planta no funciona correctamente. Para lo cual se elaboraron propuestas de mejora para obtener una operación eficiente de la planta. La metodología propuesta para la evaluación del funcionamiento de sistemas de tratamiento de aguas consistió en el desarrollo de matrices de identificación y solución de problemas de interacción Causa-Efecto. Estas matrices muestran los problemas típicos que pueden surgir en plantas de tratamiento, las causas asociadas y las acciones correctivas para mejorar la eficiencia de tratamiento y obtener así un proceso eficiente y rentable que contribuya al reúso y reciclaje de agua. La estrategia aplicada representa una guía que permite al operador de una planta de tratamiento de aguas residuales y de mar a identificar y resolver problemas de operación y mantenimiento. El grado de eficiencia en la remoción de contaminantes dependerá del adecuado monitoreo y control del proceso.

Palabras clave: Agua residual de refinería, uso eficiente de agua, tratamiento de agua residual, desalación de agua de mar.

ABSTRACT

The aim of this work is to develop and to apply a systematic methodology of process analysis and operational problems solution proposals for water treatment facilities. A refinery's wastewater treatment plant (WWTP) was selected as study case. This WWTP consist of a set of biological and physicochemical processes which allow the reuse of wastewater as services water (cooling towers and fire protection systems). Furthermore it includes a seawater desalination system that produces demineralized water to feed boilers (previous refinement in the refinery's demineralization unit). The WWTP was conceived in order to reduce fresh water consumption at the refinery, according to the environmental's protection international trends and the national changes in environmental regulation. The facility's efficiency evaluation of pollutant removal performed in this work indicated that the plant doesn't work properly. Improving strategies were elaborated to achieve an efficient plant operation. The proposed strategy for the performance evaluation of water treatment systems consisted in the development of troubleshooting cause-effect interaction matrices. These matrices show the typical problems that can appear in wastewater treatment plants, the associated causes and the corrective actions that can be taken to improve the wastewater treatment in order to reach an efficient and cost-effective process that contributes to the water reuse and recycling. The applied strategy is a guide that allows the operator of seawater and wastewater treatment plants to identify and to solve operation and maintenance problems. The efficiency level of pollutant removal relies on an appropriate process control and monitoring.

Key words: refinery wastewater, efficient use of water, wastewater treatment, seawater desalination.

ABREVIATURAS Y SIGLAS

ABREVIATURAS

BPCTCA	Best Practicable Control Technology Currently Available (Tecnología de control más factible actualmente disponible)	Q*	Nivel óptimo de emisión y control de contaminantes
BOO	Built, Own & Operate (Construido, operado y propiedad del constructor)	TLC	Tratado de libre comercio
J	Índice de funcionamiento	ZLD	Zero Liquid Discharge (Descarga líquida cero)
KBES	Knowledge Based Expert System	$\Delta\alpha \Delta\beta$	Multas por descarga de contaminantes
PPC	Pago por Contaminación	β_0	Costo adicional cuando se excede el límite permitido de contaminación
Q	Contaminación emitida	β_1	Costo adicional cuando se excede el límite máx. permitido de contaminación

TÉRMINOS DEL PROCESO DE REFINACIÓN

BTX	Benceno-Tolueno-Xileno	GO HDS	Gasóleos de Hidrodesulfuración
C ₃ /C ₄	Propano/Butano	HC	Hidrocarburos
C ₄ 's	Isobutileno	Mbd	Millones de barriles diarios
C ₅ /C ₆	Pentano/Hexano	MTBE	Metil Ter Butil Eter
C ₅ 's	Amileno (Penteno)	TAME	Ter Amil Metil Eter
FCC	Fraccionamiento catalítico	nC ₄	nButano

SOCIEDADES Y ORGANIZACIONES

API	American Petroleum Institute	OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
CNA	Comisión Nacional del Agua	PEMEX	Petróleos Mexicanos
DGCOH	Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica	WPCF	Water Pollution Control Federation
EPA	Environmental Protection Agency	WERF	Water Environment Research Foundation

SUSTANCIAS QUÍMICAS

Ca(OH) ₂	Cal	NaCl	Cloruro de sodio
CaCO ₃	Carbonato de calcio	NaClO	Hipoclorito de sodio
CH ₃ CO ₂ H	Ácido acético	NaF	Fluoruro de sodio
H ₃ CHO	Acetaldehído	NaHSO ₃	Bisulfuro de sodio
CH ₃ OH	Metanol	NaOH	Sosa
Cl ⁻	Ión cloruro	Na ₂ CO ₃	Carbonato de sodio (Soda)

ClO ₂	Dióxido de cloro	NH ₄ F	Fluoruro de amonio
CN	Ión cianuro	OH ⁻	Ión hidroxilo
CO ₂	Dióxido de carbono	O ₃	Ozono
CO ₃ ⁻	Ión carbonato	P	Fósforo
FeCl ₃	Cloruro férrico	PACs	Policloruros de aluminio
FeS	Sulfuro ferroso	PO ₄ ²⁻	Ión fosfato
HCO ₃ ⁻	Ión bicarbonato	RCOOH	Naftenos
HS	Bisulfuro (ión hidrógeno sulfuro)	RS ⁻	Sulfuros
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico	RSH	Mercaptanos
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno	SCN	Ión tiosianato
H ₂ S	Ácido sulfhídrico	S ²⁻	Sulfuros
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico	S ₂ O ₃ ²⁻	Tiosulfatos
H ₂ S ₂ O ₅	Ácido persulfúrico	SO ₄ ²⁻	Sulfatos
MEA	Monoetanolamina		
MDEA	Metil Dietanolamina		

TRATAMIENTO DE AGUAS

AR	Agua residual	OyM	Operación y Mantenimiento
ARM	Agua Residual Municipal	P _s	Paso de sales
ARR	Agua Residual de Refinería	R _s	Rechazo de sales
C _a	Concentración de sales en el agua de alimentación	T	Temperatura
C _p	Concentración de sales en el agua producto	TA	Tanque de aireación
CP	Concentración polarizada	OIAR	Desmineralización por Ósmosis Inversa de Agua Residual
DAF	Disolved Air Flotation	OIAM	Desmineralización por Ósmosis Inversa de Agua de Mar
Cm	Carga másica	PTA	Planta de Tratamiento de Aguas
Cv	Carga volumétrica	PTAR	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
DAMOI	Desalación de Agua de Mar por Ósmosis Inversa	RBC	Contactores biológicos rotativos
EDR	Electrodialisis Reversible	LR	Lodo recirculado
F/M	Foot/Microorganism (Alimentación/Microorganismos)	SSVLM	Sólidos Suspendidos Volátiles del Licor Mezclado
FA	Filtro de arena	SSLM	Sólidos Suspendidos del Licor Mezclado
FC	Filtro cartucho	TARM	Tratamiento de Aguas Residuales Municipal
CAG	Carbón granular activado (Granular Activated Carbon)	TARR	Tratamiento de Aguas Residuales de Refinerías
G	Gradiente de velocidad, s ⁻¹	TRH	Tiempo de Retención Hidráulico
GFD	Galon/Foot-Day (galón por pie cuadrado)	TRCM	Tiempo de Retención Celular Medio

	y día)		(Tiempo de retención de lodos)
MED	Multi-Effect Distillation (Destilación multiefecto)	UF	Ultrafiltración
MSF	Multi-Stage Flash (Destilación súbita multietapa)	UDA's	Unidades de desmineralización
NF	Nano Filtración	VC	Vapor Compression (Compresión de vapor)
OI	Osmosis Inversa	OUR	Tasa de utilización de oxígeno (Oxygen Uptake Rate)
op'n	Operación		

QUÍMICA DEL AGUA

COT	Carbón Orgánico Total	N _{Tot}	Nitrógeno Total
COV	Carbón orgánico volátil	NTK	Nitrógeno Total Kjendal
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno	UTN	Unidades de turbidez nefelométricas
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxígeno a 5 días	OD	Oxígeno Disuelto
DNC	Dureza No Carbonatada	ORP	Potencial Oxido-Reducción
DQO	Demanda Química de Oxígeno	ppm	Parte por millón
GyA	Grasas y Aceites	SDI	Silt Density Index (Índice de colmatación)
IVL	Índice del volumen del lodo	SDT	Sólidos Disueltos Totales
MEA	Monoetanolamina	SAAM	Sustancias Activas al Azul de Metileno
NH ₃	Amoníaco	SiO ₂	Dióxido de silicio (Sílice)
N-NH ₄ ⁺	Nitrógeno amoniacal	SS	Sólidos suspendidos
NO ₂ ⁻	Nitrito	SST	Sólidos Suspendidos Totales
NO ₃	Nitrato	SSV	Sólidos suspendidos Volátiles

1 INTRODUCCIÓN

A partir de los avances científicos y tecnológicos en el tratamiento de aguas residuales y la cada vez más estricta normatividad sobre los límites de concentración de descarga de efluentes contaminantes, la industria, especialmente la química y petroquímica ha tenido que tomar conciencia de su impacto ambiental.

Actualmente la disponibilidad de agua es muy restringida comparada con la demanda. Debido al desbalance entre la precipitación pluvial y el consumo de agua. Esta situación ha dado lugar a la necesidad de prever, planear y desarrollar fuentes alternativas de agua.

La industria es considerada como una fuente significativa de efluentes reusables, por lo que es necesario el desarrollo de técnicas de regeneración y reúso de agua, con el fin de conservar las fuentes naturales y reducir los problemas de contaminación. Como resultado las instalaciones de tratamiento de agua residual están consiguiendo tanta atención y cuidado como las plantas de producción.

En refinerías, el tratamiento de efluentes se divide en tres niveles: 1) tratamiento preliminar y primario que incluyen procesos de tratamiento físico y fisicoquímico, 2) tratamiento secundario que abarca operaciones de remoción de materia soluble y 3) tratamiento terciario y avanzado de pulimento del efluente para alcanzar los estándares de descarga y reúso final. La desinfección para remoción o inactivación de organismos patógenos, se considera como el tratamiento final antes del almacenamiento y distribución.

El agua requerida en los sistemas de enfriamiento representa el uso mayor de agua en la refinación del petróleo. Los requerimientos de calidad generalmente no son tan altos como para otros usos, por lo cual, el proceso de enfriamiento representa una gran oportunidad para el reúso de agua residual tratada. Por otro lado la desmineralización de agua de mar constituye una fuente importante de agua para la generación de vapor dada la calidad del agua generada en sistemas de tratamiento de agua de mar.

La iniciativa de liderazgo de la industria, en la búsqueda de mejorar su posición comercial nacional e internacional, así como el incremento competitivo conduce a la implementación de acciones y proyectos voluntarios que permitan maximizar el cumplimiento ambiental. La "producción limpia" es una metodología conceptual y de procedimientos en el proceso de

producción, que requiere la inspección de todas las etapas en el ciclo de vida de un producto o proceso con el fin de prever o minimizar a corto o largo plazo los riesgos humanos y al ambiente.

A continuación se presenta una descripción general de la tesis.

1. Introducción. Se presenta una descripción breve del contenido de la tesis. La importancia del sector petrolero en la economía del país y el impacto ambiental ocasionado por este sector. En esta sección se muestra la hipótesis, el objetivo y las metas de la tesis.

2. Fundamentos. Se muestra brevemente la legislación ambiental. Se describen las opciones para el control de la contaminación del agua: prevención, reciclado y procesos de tratamiento. Se muestra brevemente conceptos sobre optimización de procesos y la necesidad de mejorar la operación de PTA y del proceso de refinación. La importancia del agua en el proceso de refinación así como principios de uso eficiente de agua mediante procesos de descarga líquida cero. Se presentan las principales áreas de oportunidad para el reúso de agua residual tratada. Se muestra a la desmineralización de agua de mar como una fuente alternativa de agua.

3. Tratamiento de aguas residuales en refinerías. Se presentan las características físicas, químicas y biológicas del agua residual de refinerías, así como la identificación de las fuentes de contaminación de agua en la refinación del petróleo. Así también se muestra un panorama general de los principios básicos en la definición y diseño de tratamiento de agua residual de refinerías.

4. Caso de estudio. Descripción y evaluación técnica de la PTA de una refinería. Se presenta el esquema de proceso de tratamiento de la PTA y los análisis químicos del agua residual que permitan identificar las unidades de tratamiento con baja eficiencia de remoción de contaminantes en las condiciones actuales de operación de la planta de tratamiento, así como una breve discusión de los factores que dan lugar a la baja eficiencia de éstas.

5. Propuestas de aplicación de una estrategia de identificación y solución de problemas en plantas de tratamiento de aguas residuales y de mar. Se presenta en forma concisa los principios básicos de los sistemas de tratamiento de agua de la PTA de la refinería en estudio. Se genera una base de datos de referencia del proceso o instalación evaluada y la elaboración de propuestas de mejora para una operación óptima de la planta mediante matrices de identificación y solución de problemas operacionales, que permitan encontrar áreas de

oportunidad para lograr esquemas de descarga líquida cero y cumplir con la calidad requerida del agua de reúso.

6. *Aspectos económicos en el tratamiento de aguas residuales y de mar.* Muestra los costos asociados a la gestión ambiental, mediante el principio de pago por contaminar. Se mencionan los costos asociados en la construcción y operación de plantas de tratamiento de agua residual, así como una metodología de evaluación económica de la eficiencia de tratamiento. Finalmente se muestran aspectos económicos de plantas de desmineralización por ósmosis inversa.

7. *Conclusiones y recomendaciones.* Presenta las conclusiones y recomendaciones generadas del desarrollo de esta tesis.

8. *Bibliografía.* Muestra las referencias en las que se basó la tesis.

1.1 ANTECEDENTES

Actualmente el petróleo satisface el 40% del consumo mundial de energía primaria, seguido por el carbón y el gas natural con participaciones de 27 y 23% respectivamente, lo que indica que más del 60% del consumo mundial de energía primaria se satisface con hidrocarburos (petróleo y gas) y alrededor del 90% con combustibles fósiles (petróleo, gas y carbón). La industria del petróleo ha sido uno de los principales instrumentos en el desarrollo económico y social de México. Actualmente constituye el 87% del consumo nacional de energía (Martínez, 2003).

PEMEX es la compañía más grande de México, está dentro de las 10 más importantes de petróleo en el mundo, en términos de recursos y ganancias. En Junio de 2003, se colocó en el 4° lugar de producción de petróleo crudo, 16° en producción de gas natural, 13° en reserva de petróleo y 41° en reservas de gas. PEMEX exporta 1,966 Mbd de petróleo, siendo el 4.5% de la exportación mundial (BP, 2003).

La refinación del petróleo genera una cantidad considerable de agua residual altamente perjudicial al ambiente y a la salud pública, debido a la presencia de contaminantes prioritarios asociados la mayoría de las veces, con la baja eficiencia en los procesos de producción. El agua residual de refinería está integrada por: Agua de enfriamiento, la cual contiene una alta salinidad y en ocasiones contaminantes de petróleo debido a fugas en los equipos, las purgas derivadas del sistema de enfriamiento contribuyen con la mayor proporción de agua residual; agua de proceso que entra en contacto directo con el petróleo, proveniente del desalado de crudo, operaciones de agotamiento, separación de productos y arrastre de calderas, la cual está

altamente contaminada; agua de lluvia que se mezcla con derrames y fugas de equipos y, agua sanitaria. En el año de 2003 PEMEX descargó 1,171 toneladas de contaminantes al agua, siendo el 51% de SST, 13% de GyA, 33% de N_{Tot} y 3% de otros contaminantes (Petróleos Mexicanos, 2003^a).

Hasta los 70's el manejo de aguas residuales en la industria química y petroquímica era muy rudimentario. Los requerimientos de descarga de efluentes usualmente consideraban sólo DBO y sólidos suspendidos. El tratamiento comúnmente empleado era el biológico, que en muchos casos consistía de lagunas aireadas construidas sin ningún recubrimiento del suelo. Los lodos activados se empleaban donde el terreno era restringido. Ahora se puede ver que el uso de las lagunas dio como resultado la contaminación química de aguas subterráneas, así como soluciones costosas que nunca se consideraron hace 30 años.

Actualmente las tres acciones regulatorias que han cambiado notablemente el manejo de aguas residuales en la industria química y petroquímica son: El establecimiento de límites de descarga para productos químicos orgánicos específicos, límites de toxicidad y límites de emisiones volátiles orgánicas. Con la consecuente necesidad de la mejora y/o construcción de nuevos sistemas de tratamiento de agua residual. Durante las últimas décadas, el costo de tratamiento de agua residual se ha ido incrementando. Lo cual ha impulsado al desarrollo de herramientas de integración de procesos que minimicen sistemáticamente el total de agua residual, incluyendo el reúso de ésta dentro de la planta (Wesley y Englande, 1996).

La definición de la EPA (1982) para la tecnología de control más factible actualmente disponible (best practicable control technology currently available, BPCTCA) para las refinerías de petróleo se basa en procesos de tratamiento usados actualmente en la industria. A pesar de que varias opciones son posibles, la secuencia de tratamiento más completa "al final del tubo" contempla lo siguiente: Igualación y separación de agua de lluvia; remoción inicial de aceites y sólidos en separadores API; seguida de remoción de aceite y sólidos en unidades de flotación; remoción de materia carbonosa mediante tratamiento biológico y un paso final de coagulación química y filtración granular (Galil y Wolf, 2001).

De acuerdo con la Comisión Nacional de Agua, en 2002 la extracción bruta de agua superficial y subterránea fue de 72.5 km³ de agua, el 78% se destinó para el sector agrícola, el 13% para abastecimiento público y el 9% para uso industrial. En 2002 la producción de agua residual industrial y municipal fue de 289 y 203 m³/s respectivamente, pero sólo el 28 y 27.6% de éstos volúmenes fueron tratados, a menudo con bajas eficiencias. La industria azucarera generó el

39% de este volumen, la industria química el 21%, la industria papelera, petroquímica y petrolera el 22% y el 18% restante por otras industrias. En 2002 el número de PTAR municipales e industriales en operación fue 1,077 y 1,448 respectivamente, con capacidad instalada de 79,935 y 26,232 L/s. Para el caso de las PTAR industriales el nivel de tratamiento fue del 61% secundario, 35% primario y 4% terciario. Mientras que en las PTAR municipales el 45% fue de lagunas de estabilización, 20% de lodos activados, 6% con tanque Imhoff, 5% tanque séptico, 5% reactores anaerobios y 19% otros.

Es innegable el hecho de que la protección ambiental requiere de inversiones considerables y en ocasiones la estructura física de la gestión ambiental se deriva de un déficit acumulado. Por lo que la industria deberá tener la capacidad de buscar rutas más apropiadas de resolver los problemas ambientales inherentes a sus procesos de producción y estimular la inversión para el manejo, eficiencia y reciclado de agua.

Hay una gran necesidad de introducir “tecnologías más limpias”, éstas incluyen la sustitución de materia prima, ahorro de agua y energía, recirculación de agua, recuperación de productos químicos, mejoras en el control de procesos, minimización de residuos y una buena administración.

La industria energética de México constituye una importante infraestructura para el desarrollo económico y social del país. Conviene fortalecerla tanto en los aspectos de la producción como de investigación y desarrollo, para preservar los recursos actualmente disponibles y prepararse para el futuro.

1.2 HIPÓTESIS

Si se aplica una estrategia sistemática de identificación y solución a los problemas de operación que pueden presentarse en las instalaciones de tratamiento de aguas residuales y de mar de una refinería, entonces se logrará un funcionamiento eficiente de éstas que contribuya a la disminución del consumo y a un mayor reúso y reciclaje de agua con la consiguiente protección al ambiente.

1.3 OBJETIVO

Aplicar una estrategia sistemática de identificación y de solución de problemas de operación, basada en arreglos matriciales, a una planta de tratamiento de aguas residuales y de desmineralización de agua de mar en una refinería seleccionada como caso de estudio.

1.4 METAS

- Revisar de esquemas de generación y tratamiento de aguas residuales en refinerías
- Revisión de esquemas de desmineralización de agua de mar.
- Revisar el esquema actual del tratamiento de aguas residuales y de mar de la refinería de estudio.
- Realizar un diagnóstico de la situación actual de la eficiencia del tratamiento de aguas residuales y determinar si cumple con los requerimientos de calidad de agua solicitada por la refinería, lo anterior con base en la caracterización fisicoquímica del agua.
- Realizar un diagnóstico de la situación actual de la eficiencia de sistema de desmineralización de agua de mar y determinar si cumple los requerimientos de calidad de agua solicitada por la refinería, lo anterior con base en la caracterización fisicoquímica del agua.
- Elaborar propuestas de mejora para obtener una operación eficiente de la planta de tratamiento de aguas de estudio.
- Aplicar una estrategia sistemática de identificación y solución de problemas de operación que ayude a mejorar la eficiencia operativa de la planta.

2 FUNDAMENTOS

2.1 PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN

2.1.1 MINIMIZACIÓN DE RESIDUOS

El manejo de residuos industriales ha evolucionado de una mentalidad de tratamiento “al final del tubo” al manejo integral ambiental de residuos, siendo la reducción de la fuente la opción preferente. En la mayoría de los casos, se ha tenido como resultado ahorros significativos en los costos, así como la reducción del impacto al ambiente y a la salud pública.

El impulso a esquemas de producción más limpios ha resultado de una tendencia internacional de protección al ambiente y de cambios en la legislación ambiental nacional. Para ser efectiva, la metodología de manejo seleccionada deberá considerar los siguientes aspectos: Consideraciones y tendencias regulatorias y legales; sistemas de control ambiental; caracterización, evaluación y valoración de toxicidad; reducción de las fuentes y minimización de residuos; tendencias e innovación de técnicas de tratamiento; y el manejo de residuos (Wesley y Englande, 1996).

El marco legal está constituido por las Disposiciones Constitucionales, las Leyes Federales, los Reglamentos y las Normas Oficiales Mexicanas, referidas tanto a la preservación y restauración del equilibrio ecológico como a la protección del ambiente en las que se fijan los intervalos y límites máximos de concentración de contaminantes para las aguas residuales.

En 1988 el gobierno mexicano emitió la Ley General de Protección al Equilibrio Ecológico y al Ambiente, la cual inició una intensa actividad para ligar los estándares de la industria mexicana con los establecidos en el TLC (Tratado de Libre Comercio). Esta actividad se caracteriza por: a) La inspección continua de la descargas industriales con la consecuente clausura total o parcial, b) la penalización por la cantidad de agua descargada (CNA, 1993), c) la anunciada disponibilidad de fondos para cualquier tipo de instalaciones de control de contaminación, y d) estudios para la preparación de guías ecológicas y programas de recursos humanos para capacitación.

La minimización de residuos tiene una serie de ventajas tangibles e intangibles para la industria, entre las que se cuentan la reducción de costos por tratamientos y disposición de un gran volumen de residuos, ya sea dentro o fuera de la planta, y la reducción de los costos de producción a través de un mejor manejo de materiales y una mayor eficiencia del proceso. Esto,

además, permite lograr el cumplimiento legal y regulatorio, así como una mejora de la imagen pública de la empresa.

Dentro de las posibles alternativas de manejo ambiental para los residuos generados en un proceso industrial, se ha desarrollado una jerarquía de opciones, en orden creciente de costo de implementación.

- *Reducción en la fuente.* La primer alternativa es la llamada reducción en la fuente e involucra cambios en los productos y cambios en los procesos. En el primer caso, se propone establecer diseños de productos con menor impacto ambiental, o bien, desarrollar alternativas para aumentar la vida útil de los mismos. Respecto a los procesos, se incluyen la sustitución de materias primas e insumos contaminantes, cambios tecnológicos, “tecnologías más limpias”, y el mejoramiento de las prácticas de operación, como por ejemplo la minimización en el uso de agua y la separación en la fuente de los residuos contaminados de los no contaminados.
- *Reciclaje.* La segunda alternativa corresponde a la recuperación, reúso y reciclaje de materiales, tanto dentro del proceso mismo como fuera de él.
- *Tratamiento y disposición final.* Estas dos últimas alternativas corresponden a las tecnologías de control que se desarrollan al final del proceso (end of pipe), las que involucran el tratamiento previo de los residuos (mediante sistemas mecánicos, físico-químicos, biológicos y térmicos, entre los más importantes) y la disposición/destrucción final de los mismos.

La tendencia actual se enfoca a buscar soluciones mediante la reducción en el origen, ya que en rigor, las medidas preventivas son mas simples de implementar y de menor costo, con períodos de retorno de inversión más reducidos. En la mayoría de los casos, es posible mejorar algunos sistemas y procedimientos, lo que permite reducir los volúmenes de residuos en la industria, y por ende, disminuir en forma ostensible el tamaño de una planta de tratamiento final (y su costo de inversión) si ésta se requiere, así como los costos de disposición final.

2.1.2 OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS

La ingeniería de procesos tiene la misión de planear, diseñar, operar y controlar las diferentes operaciones unitarias de un proceso químico, logrando el aprovechamiento óptimo de los recursos materiales y energéticos para formar una planta química fácilmente operable y segura que pueda enfrentar con éxito los múltiples desafíos que aparecen en el panorama mundial.

Una de las tareas de la ingeniería de procesos es la de proporcionar una metodología tendiente a relacionar eficientemente fenómenos fundamentales, operaciones unitarias y procesos químicos, con el objeto de tomar decisiones acerca de problemas de diseño, operación y control.

El diseño de procesos se describe a menudo como una sucesión de etapas de síntesis, análisis y optimización de manera iterativa, orientadas hacia la generación del paquete de diseño de procesos como son: Bases de diseño, balances de materia y energía, diagramas de flujo de procesos, datos de diseño de los equipos, entre otros (Allen, 1997).

- *Síntesis de Procesos*. La etapa de síntesis es la parte inventiva en el diseño, en la cual se definen las materias primas, los flujos de materia y energía, se seleccionan las unidades de procesamiento y su interconexión para crear una estructura eficiente que satisfaga los requerimientos especificados en el diseño, que permitan la transformación de la materia prima en los productos deseados.
- *Análisis de Procesos*. En la etapa de análisis se modela y evalúa el funcionamiento de las estructuras propuestas en la etapa de síntesis. En un análisis típico se establecen las bases de diseño en el cual se definen las variables involucradas en el proceso. La elección de los valores de las variables de diseño fijas o dependientes y la selección de los modelos matemáticos para todas y cada una de las operaciones del proceso, los métodos de cálculo para propiedades termofísicas y los métodos de convergencia adecuados para el desarrollo del balance de materia y energía. El análisis puede ser resumido en tres actividades: Balance de materia y energía, dimensionamiento del equipo y evaluación del valor del sistema.
- *Optimización*. A partir de la información obtenida en las etapas de Síntesis y Análisis, se establece una estrategia de Optimización, aplicada a una función objetivo adecuada. Es la etapa final del diseño de procesos y puede ser realizada tanto en la estructura como en los parámetros del proceso. En la primera se conserva la estructura propuesta en la síntesis y únicamente se varían los valores de los parámetros de operación y diseño (como presión y temperatura); y en la segunda, se alteran el número y tipo de equipos, así como su interconexión, a fin de mejorar el proceso o disminuir los costos.

Es común que la presencia de hidrocarburos en el efluente de aguas residuales de cualquier instalación de refinación de petróleo, se asocie con la baja eficiencia de los procesos de producción. Sin embargo, cuando se requieren encontrar las causas que ocasionan las bajas eficiencias de éstos, la información relacionada con las bases de diseño no siempre está

disponible o actualizada. Los cambios internos, como es la instalación de nuevas plantas de proceso o modificación de las variables de operación, afectan de manera considerable el volumen y calidad de las aguas residuales a tratar.

La escasa atención que se presta al proceso de tratamiento de agua residual y la variación en el volumen y la calidad de éstas, ocasiona una disminución en la eficiencia de remoción de contaminantes de las plantas de tratamiento, las cuáles, tienen que improvisar la operación de los equipos que conforman el sistema de tratamiento, por lo que se hace necesario el análisis y la optimización de procesos.

2.1.3 USO EFICIENTE DE AGUA

El agua es un elemento clave para el funcionamiento normal de la industria química y petroquímica. Agotamiento con vapor, extracción líquido-líquido y operaciones de lavado son algunos de los procesos presentes en refinerías y plantas químicas donde el agua es altamente utilizada. El crecimiento de la población y la escasez del agua, combinado con la nueva legislación ambiental y el requerimiento de agua en procesos industriales, han estimulado el desarrollo de estrategias de fuentes sostenibles de agua como el mejor camino para continuar el desarrollo económico. En las que se promueve el reúso de agua y de incentivos financieros por parte de los gobiernos para la implementación de procesos de tratamiento que aseguren el manejo integral del agua. Surgiendo así al llamado proceso de “descarga líquida cero” (Zero Liquid Discharge, ZLD), considerado por muchos años como una solución no rentable. Sin embargo, dado el desarrollo de tecnologías de ZLD, es ahora una opción rentable y disponible. El beneficio del proceso de ZLD es la disminución drástica en la demanda y descarga de agua al ambiente (Durham y Mierzejewski, 2003). Cambios tecnológicos, de proceso y productos constituyen posiblemente las tres modificaciones más significativas en términos de gestión ambiental para el manejo y control de residuos.

Como primer alternativa se debe considerar la reducción de descargas contaminantes de cada unidad de proceso, mediante el reemplazo y/o mejoramiento de los procesos actuales para incrementar el rendimiento de producción, el uso de materia prima de alta calidad, el uso de materiales biodegradables, entre otras. El tratamiento de materiales de desecho y aguas residuales deberá ser incorporado dentro de los procesos de producción para el fácil reciclado de los mismos.

En segundo lugar está la selección y operación óptima de los tratamientos de desechos y aguas residuales. La combinación apropiada de distintos métodos de tratamiento debe ser considerada para obtener mayor calidad en los efluentes y residuos con el menor consumo de energía. Estos deben ser reciclados o reusados en el proceso. En tercer lugar está la aplicación y desarrollo de tecnologías avanzadas para el tratamiento de materiales de desecho y aguas de desecho.

Para lograr el proceso de descarga líquida cero, se debe definir primero el flujo y balance de los materiales usados en los procesos de producción para establecer las fuentes, cantidad y características de los contaminantes arrojados de éstos. El balance de masa enfocado en los residuos de los procesos de producción, denominado hoja de flujo negativo "negative flow sheet" (Hong-Ying et al., 1999) es muy útil, ya que permite estimar la cantidad de residuos generados en forma de gases, líquidos y sólidos. Información de la constitución de la materia prima y materiales complementarios usados en estos procesos son muy útiles para evaluar su tratabilidad y mejorarlos para disminuir los efluentes descargados. La mezcla de aguas residuales de diferentes fuentes hacen su separación más difícil debido a sus diferentes características, por ejemplo, solubilidad, polaridad, índices de degradación biológica o química, características de coagulación, masa molecular, entre otros.

2.1.3.1 *DESCARGA LÍQUIDA CERO*

Desde los 80's y de manera más intensa en los 90's, el reúso del agua comenzó a ser una alternativa muy utilizada para la reducción del consumo de agua de primer uso en la industria. Con el reúso del agua no sólo se reduce el costo de tratamiento de agua cruda, sino también el costo del tratamiento de agua residual. Hasta hace pocos años, el problema de tratamiento de agua era considerado como una operación secuencial de tratamiento de una única corriente de agua residual de todas las unidades de proceso (desaladoras, agotadores, etc.), mismas que eran alimentadas por agua de primer uso. Actualmente se considera en el diseño el reúso de agua de un proceso para alimentar a otro sin enviarlo primero a tratamiento, lo cual reduce el costo y la descarga de agua. Otra alternativa es introducir en el diseño unidades de tratamiento de agua en serie/paralelo sin combinar todas las descargas en una sola corriente de agua residual y, finalmente, la remoción de contaminantes de procesos seleccionados que permitan un mayor reúso del agua residual (descentralización del tratamiento). En la Figura 2.1 se muestra las alternativas de uso y tratamiento de agua en plantas de proceso.

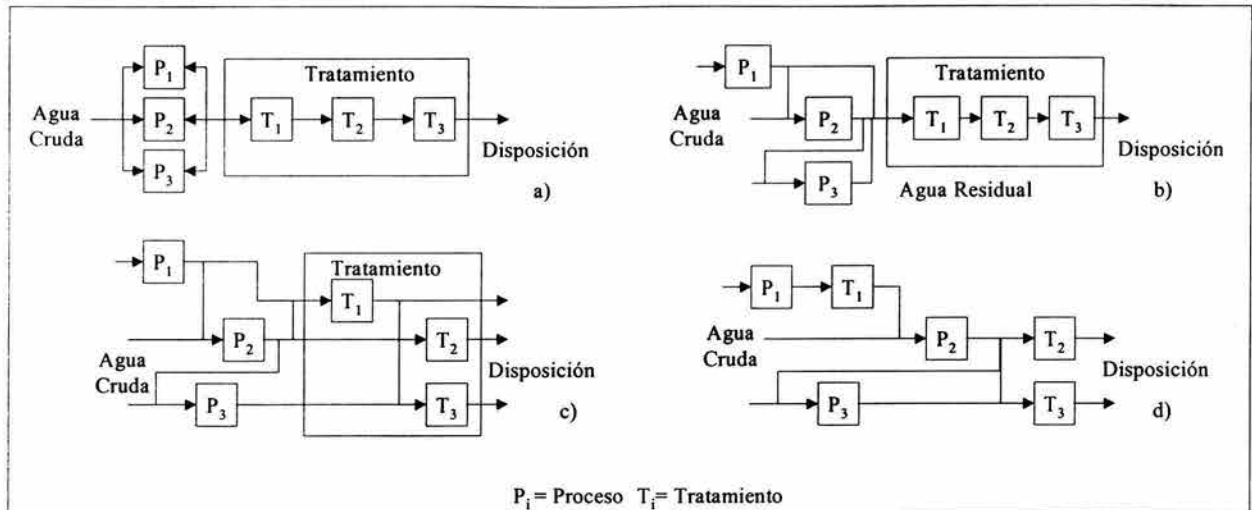


Figura 2.1. Sistema de utilización de agua en plantas de proceso (Bagajewicz,2000)

El concepto de descarga líquida cero aplica alternativamente a la eliminación total de la disposición ambiental de sustancias peligrosas o al concepto de circuitos cerrados de agua, de manera que la disposición de agua se elimina en conjunto (Figura 2.2). Los circuitos cerrados son atractivos dado a que la regeneración al final del tubo “end-of-pipe” no tiene que ser dirigida hasta el grado requerido de disposición de agua y puede ser reusada con alto nivel de contaminantes. Adicionalmente, la ausencia de descargas elimina los costos administrativos asociados a ésta.

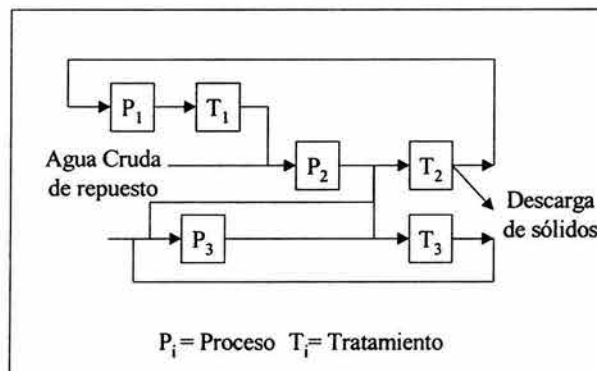


Figura 2.2. Esquema de descarga líquida cero (Bagajewicz,2000)

Sin embargo, hay algunas cuestiones que deben ser señaladas. Primero, muchas unidades requieren de vapor, el cual es agua fresca de alta calidad. Así, con el fin de que existan ciclos de descarga cero, la limpieza total del agua residual deberá ser exhaustiva, lo que podría ser muy costoso en términos reales. Segundo, deberá de incluirse un paso costoso de evaporación del agua de repuesto para evitar la acumulación de ciertas especies (como sales de cloruro de sodio y sulfato de sodio) que no son removidas.

Para atacar el problema de raíz, esto es, la generación de contaminantes, se ha propuesto la simulación de procesos como una herramienta para desarrollar balances de contaminantes en el proceso y calcular sus índices de contaminación. Sin embargo, para muchos procesos la reducción de generación de contaminantes no es posible. Los procesos de la industria del petróleo son un ejemplo. La mayoría de los contaminantes del agua residual de refinería son parte del crudo y no son generados en la planta, y otros son subproductos que son difíciles de reducir. Tradicionalmente se han aplicado dos metodologías para obtener un buen diseño de estos sistemas: El enfoque conceptual y la programación matemática. Sin embargo, en los últimos años, el paradigma del diseño conceptual muestra limitaciones para abordar la complejidad del problema. A pesar de estas limitaciones, el enfoque conceptual ha facilitado una descripción simplificada del problema que ha sido de gran valor en la programación de modelos matemáticos. A través de los años, el manejo de agua en las plantas de proceso ha evolucionado desde el uso de procedimientos conceptuales de diseño hasta el actual y casi exclusivo uso de la programación matemática, como son las redes de intercambio de masa (Bagajewicz, 2000).

2.2 REGENERACIÓN Y REÚSO DE AGUA RESIDUAL

2.2.1 REGENERACIÓN DE AGUA RESIDUAL

Los tratamientos avanzados son procesos importantes en la depuración eficaz de las aguas residuales industriales, para alcanzar los límites de calidad del agua de reúso o descarga. Los tratamientos convencionales y avanzados consisten en la combinación de operaciones y procesos físicos, químicos y biológicos para remover sólidos sedimentados, suspendidos y disueltos, materia orgánica, metales, nutrientes y agentes patógenos. La mayoría de las tecnologías actuales de regeneración y reúso de agua residual se derivan principalmente de las usadas en el tratamiento convencional de agua y agua residual. En la evaluación e implementación de éstas, se debe considerar adicionalmente la confiabilidad operacional de cada operación o proceso y la capacidad global del sistema total de tratamiento para cumplir con los criterios de calidad establecidos. Como resultado, podría ser necesaria la adición de procesos y operaciones de tratamiento para la remoción de contaminantes químicos y la remoción o inactivación de patógenos microbiológicos (Mujeriego y Asano, 1999).

Los términos generales usados para describir los diferentes grados de tratamiento de agua residual, en orden de nivel ascendente son: Primario, secundario, terciario y avanzado. La desinfección para remoción o inactivación de organismos patógenos es a menudo el tratamiento

final antes del almacenamiento y distribución. El objetivo de diseñar un sistema de regeneración y reúso de agua residual es desarrollar combinaciones de procesos rentables que sean capaces de cumplir con la calidad requerida para el agua de reúso y que minimicen la descarga de agua residual. Las operaciones unitarias para el tratamiento de agua residual se clasifican en: Físicas (flotación con aire, coalescencia de aceite, evaporación, filtración), químicas (precipitación, coagulación, intercambio iónico), térmicas y biológicas (Bagajewicz, 2000).

La Figura 2.3 muestra un panorama general de los procesos y operaciones en el tratamiento de agua residual. Las tecnologías aplicables incluyen: 1) Lagunas, pantanos y sistemas de tratamiento natural, 2) tratamientos fisicoquímicos avanzados, 3) tratamientos biológicos avanzados, incluyendo la remoción de nutrientes, 4) procesos de oxidación avanzados, 5) separación con membranas y bio-reactores de membrana, 6) tecnologías de desinfección, y 6) diseños innovadores de reactores. En la Tabla 2.1 se muestra los principales procesos y operaciones unitarias en el tratamiento de agua residual.

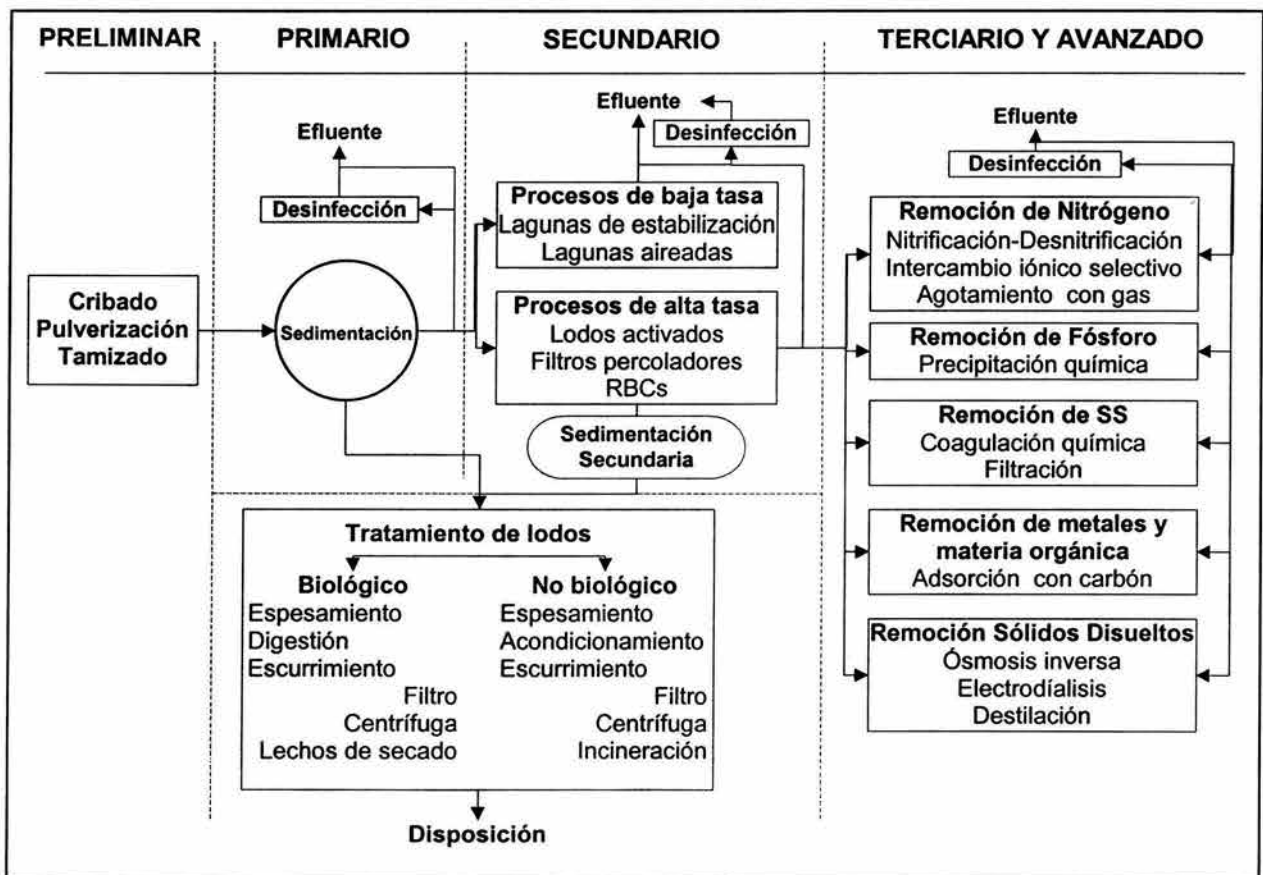


Figura 2.3. Tratamiento general de agua residual. Procesos y operaciones unitarias (Mujeriego-Asano, 1999).

Tabla 2.1 Procesos y operaciones unitarias en el tratamiento de agua residual (Mujeriego-Asano,1999)

PROCESO	DESCRIPCIÓN	APLICACIÓN
SEPARACIÓN SÓLIDO/LIQUIDO		
Coagulación	Adición de productos químicos para desestabilizar coloides y materia suspendida	Promueve la desestabilización de partículas para mejorar la floculación y remoción de sólidos
Floculación	Agregación de partículas	Aglomeración ascendente de partículas para separación sólido/líquido
Filtración	Remoción de partículas mediante un medio granular	Remoción de partículas mayor a 3 μ m
Sedimentación	Sedimentación por gravedad de materia particulada, flóculos químicos y precipitados	Separación sólido/líquido
TRATAMIENTO BIOLÓGICO		
Tratamiento biológico aerobio	Metabolismo biológico del agua residual y sólidos mediante microorganismos en un tanque aireado	Incorporación y remoción de materia orgánica por síntesis de células microbianas, CO ₂ y H ₂ O
Laguna de oxidación	Lagunas con 2 o 3 entradas de agua profundas para mezclado y penetración de luz solar, para oxidación y síntesis por algas	Reducción de SS, DBO, coliformes fecales y amoniaco.
Desinfección	Inactivación o remoción de organismos patógenos mediante productos químicos oxidantes, luz UV, químicos cáusticos, calor o procesos de separación físicos.	Protección a la salud pública
TRATAMIENTOS TERCIARIOS Y AVANZADOS		
Tratamiento con cal	Uso de cal para precipitar varios cationes y metales a pH alto	Precipitación de carbonatos y reducción de su potencial de incrustamiento
Procesos de oxidación y reducción	Uso de agentes oxidantes (O ₃ , UV, H ₂ O ₂ , NaClO) y reductores (Na ₂ SO ₃ , Na ₂ S ₂ O ₃ , FeSO ₄)	Destrucción o transformación de materia orgánica y compuestos inorgánicos oxidables
Carbón activado	Adsorción química de contaminantes en la superficie del carbón	Remoción de compuestos hidrófobos orgánicos
Agotamiento con aire	Extracción con aire de amoniaco y compuestos orgánicos volátiles	Remoción de amoniaco y algunos compuestos orgánicos volátiles
Intercambio iónico	Intercambio de iones entre una resina y agua	Ablandamiento y remoción de determinados contaminantes iónicos (Ca, Mg, Fe, NO ₃)
Procesos electroquímicos	Electrólisis y electromembranas	Eliminación o transformación de especies disueltas
Procesos con membrana y ósmosis inversa	Uso de membranas sometidas a presión para separar impurezas, coloides y iones, con base en el tamaño y difusión molecular	Remoción de impurezas, sales disueltas, bacterias y virus

2.2.2 REÚSO DE AGUA RESIDUAL EN REFINERÍAS

El consumo principal de agua en refinerías se distribuye en: 60% en torres de enfriamiento, 17% en la desmineralización para la generación de vapor, 8% en agua de servicios y 15% en otros usos como agua potable y riego de jardines, entre otros (Baron et al., 2000). Las aguas residuales generadas en refinerías son en su mayoría muy contaminantes y con alta toxicidad debido a la presencia de compuestos orgánicos volátiles y moléculas recalcitrantes. Además presentan, en algunos casos, alto contenido de materia orgánica, grasas y aceites, sulfuros, sales, cianuros y metales pesados. Por lo que los procesos de tratamiento están basados en el tipo y concentración de contaminantes. En refinerías, el tratamiento de efluentes se divide en tres niveles: 1) tratamiento preliminar y primario que incluyen procesos de tratamiento físico y fisicoquímico, 2) tratamiento secundario que abarca operaciones de remoción de materia soluble y 3) tratamiento terciario y avanzado de pulimento del efluente para alcanzar los estándares de descarga y reúso final. La desinfección para remoción o inactivación de organismos patógenos, se considera como el tratamiento final antes del almacenamiento y distribución (Mujeriego y Asano, 1999).

2.2.2.1 TORRES DE ENFRIAMIENTO

El reúso de agua se ha incrementado mediante la combinación del control en la fuente, esquemas de proceso de tratamiento avanzado y otros controles. El objetivo del tratamiento de aguas residuales en refinerías es la reducción en el consumo de agua y el reúso del agua residual regenerada, principalmente en torres de enfriamiento, así como la disminución de descargas de efluentes contaminantes. En la Tabla 2.2 se muestran los límites máximos de contaminantes en el agua de reúso en sistemas de enfriamiento.

El efluente tratado deberá de reducir al mínimo cualquier problema potencial que afecte la eficiencia de transferencia de calor en los sistemas de enfriamiento, como son:

- Incrustación: Debida a la precipitación de carbonato de calcio, sulfato de calcio, dióxidos de sílice, entre otros.
- Corrosión: Local o general, ocasionada por la cantidad de oxígeno, pH, CO₂, salinidad, temperatura, grado de recirculación, contacto entre metales y el ambiente. Estos parámetros no pueden considerarse individualmente dado que rara vez cambian de manera independiente, además de que tienen efectos opuestos sobre la corrosión.

- Crecimiento biológico y ensuciamiento: Ocasionado por compuestos que forman depósitos fácilmente, como son: Sólidos suspendidos, materia coloidal, materia orgánica, algas, bacterias, hongos y levaduras, fugas de HC de proceso, entre otros.
- Generación de espumas: Debida principalmente por uso excesivo de agentes demulsificantes, determinados agentes floculantes orgánicos y por la presencia de surfactantes aniónicos o catiónicos.

Tabla 2.2 Calidad del agua requerida en agua para enfriamiento (sistemas de recirculación)

PARÁMETRO*	WPCF 1989	EPA 1992	DGCOH 1987
Alcalinidad (CaCO ₃)	350	---	300
Aluminio	0.1	---	1.0
Bicarbonato	24	---	---
Calcio	50	---	---
Cloro residual	---	1	0.2
Cloruro	500	---	---
Colif. Fec. (org/100mL)	---	≤200	---
Colif. Tot. (org/100mL)	---	---	10,000
DBO	25	≤30	20
DQO	75	---	75
Dureza (CaCO ₃)	650	---	325
Fosfatos	4	---	1.0
Hierro	0.5	---	0.5
Magnesio	0.5	---	---
Manganeso	0.5	---	0.5
N-NH ₄ ⁺	1.0	---	0.5
pH, unidades	6.9-9.0	6-9	5-8.3
SDT	500	---	1,200
Sílice	50	---	---
SST	100	≤30	500
Sulfato	200	---	700
Turbiedad	50	---	10

*Salvo indicación expresa, las unidades son mg/L y los valores indican los valores que no se deben superar en condiciones normales. Ningún agua debe contener todos los valores máximos indicados (Metcalf y Eddy 1996).

WPCF: Water Pollution Control Federation, DGCOH: Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica, EPA: Environmental Protection Agency.

2.3 DESMINERALIZACIÓN DE AGUA DE MAR

Aunque a lo largo de los siglos existen referencias a intentos de obtener agua dulce a partir de agua salada, puede decirse que es realmente a finales del siglo pasado cuando esos intentos se plasman en tecnologías que adquieren fiabilidad y que garantizan el proceso de transformación. La capacidad actual de plantas desaladoras instaladas superan los 56 Hm³/d o 9,000 millones de m³ al año (Medina, 2000).

La desmineralización de agua de mar es un medio bien establecido de fuente de agua en muchos países. Actualmente, es un proceso factible técnica y económicamente. El proceso de ósmosis inversa (OI) es considerado el más prometedor para la desmineralización de agua de mar y aguas salobres (aguas ligeramente saladas). Las membranas usadas en OI son capas delgadas poliméricas semipermeables adheridas a una capa delgada de soporte. Están hechas principalmente de acetatos de celulosa, poliamidas, poliimidias y polisulfonas. Difieren en la simetría y espesor. Son sensibles al cambio de pH, concentraciones pequeñas de sustancias oxidantes como cloro y óxidos de cloro, a una numerosa cantidad de material orgánico y a la presencia de algas y bacterias. Por tanto, se necesita de un pretratamiento para prevenir el ensuciamiento y concentración de éstos en las membranas como: Prefiltración, acidificación, filtración y la adición de anti-incrustantes.

2.3.1 DESMINERALIZACIÓN DE AGUA DE MAR POR ÓSMOSIS INVERSA

Una instalación desaladora puede ser más o menos compleja según sea el tamaño y tipo de agua a tratar y debe contemplar todos los elementos desde la toma de agua hasta el depósito final para almacenamiento del permeado, para que responda a las prestaciones que deben exigirse de un sistema sofisticado. En la Figura 2.4 se muestra el esquema de flujo de una instalación desaladora. En ésta se pueden establecer tres zonas: Captación o toma de agua, pretratamiento físico-químico y unidad de ósmosis Inversa.

2.3.1.1 TOMA DE AGUA DE MAR

El diseño de la instalación se inicia con la toma o punto de captación del agua que va a alimentar el sistema. La toma de agua mediante pozos localizados en playas (pozos playeros) es la más favorable dadas sus ventajas como son: Limpieza del agua como consecuencia de su filtrado con índices de turbidez (UTN) y de colmatación o ensuciamiento (SDI) bajos, ausencia de materia orgánica y actividad biológica, bajo contenido de oxígeno disuelto, baja

contaminación y temperaturas bastante estables. Las desventajas son: Contenidos importantes de elementos secundarios como: Fe, Al, Si, F y otros que exigen tratamiento previo antes de alimentar las membranas, contaminación por nitratos, plaguicidas y variaciones en su composición química a lo largo del tiempo e incluso según la época del año. La calidad del agua será función de la profundidad de colección de ésta en los pozos.

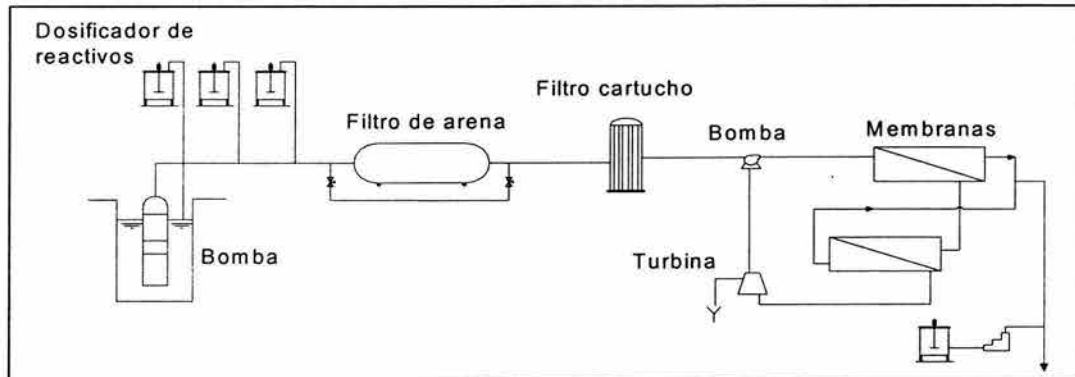


Figura 2.4. Esquema de instalación de una planta desaladora con recuperación de energía (Medina, 2000).

Las tomas de aguas superficiales tienen por tanto características contrarias a las anteriores, es decir: Actividad orgánica y biológica importante, contenido de sólidos en suspensión importante y variables según condiciones, mayor exposición a la contaminación, contenido más elevado de oxígeno disuelto, amplio margen de variación de temperaturas y composición química más homogénea.

El agua que se va a tratar viene identificada desde el punto de vista físico por una serie de parámetros que son los que imponen las membranas. Los más importantes son el potencial Z, la turbidez y el índice de colmatación. A continuación se da una breve descripción de éstos.

Las partículas de tamaño pequeño tienen en su superficie una carga, generalmente negativa, que atrae a otras cargas opuestas de las proximidades formando una capa compacta, la cual a su vez por atracción de nuevas partículas da lugar a otra capa más difusa. La combinación de ambas capas determina un potencial electrostático alrededor de la partícula que repele a otras partículas de la misma carga, conocido como *potencial zeta*.

La turbidez es consecuencia de la presencia de materiales en suspensión como arcillas, limo, partículas orgánicas coloidales, plancton y otros organismos microscópicos. La turbidez es la expresión de ciertas propiedades de absorción de la luz que tiene el agua medida en unidades de UTN.

El índice de colmatación o ensuciamiento se refiere a la calidad del filtrado, se determina filtrando 500 mL del líquido que se va a tratar, a una presión de 2 kg/cm², a través de un filtro de 0.45 micras, dejando que el líquido continúe pasando por el filtro y se vuelve a realizar la misma operación al cabo de 5, 10 y 15 min, se obtiene con la siguiente expresión: $SDI = \%P / t_t$, donde P es el producto y t_t el tiempo total de filtración.

2.3.1.2 PRETRATAMIENTO FÍSICO

La sensibilidad de las membranas a los elementos sólidos del agua es elevada, por lo que el proceso de filtración o separación de los mismos debe ser muy exigente. Ello obliga a establecer una serie de etapas más o menos complejas pero que en esencia respondan a dos conceptos principales: Filtración gruesa y fina. La primera trata de hacer una separación de materiales de tamaños y estructuras determinadas, mientras que la segunda llega a separaciones del tamaño micrométrico. Los equipos que normalmente se utilizan son: Filtros de arena, cartuchos y bujías, precapa y filtros especiales.

Los filtros de arena que se utilizan en las instalaciones desaladoras son generalmente a presión y no diferentes de los que se emplean en cualquier instalación de tratamiento de aguas. Uno de los factores que influye en la eficiencia de estos filtros es el mecanismo de distribución del agua, el cual deberá ser uniforme para evitar impactos sobre la superficie filtrante que de lugar a caminos de flujo preferencial y deterioro de la calidad de filtrado. Esta a su vez depende de la velocidad de filtración, el tipo, granulometría y espesor del medio filtrante.

La filtración sobre cartuchos constituye una protección de las membranas desaladoras, el nivel de filtración al que hay que llegar es de 5 micras, como condición indispensable para garantizar el funcionamiento continuo de las membranas.

2.3.1.3 PRETRATAMIENTO QUÍMICO

El pretratamiento químico se utiliza para controlar dos tipos de fenómenos o procesos que se desarrollan en el agua:

- Contaminación, que se produce a causa de contaminantes orgánicos y biológicos, algas y otras sustancias.
- Procesos químicos (oxidación e hidrólisis), que ocasionan ataques químicos que afectan a la estructura propia de la membrana y reacciones químicas que producen precipitados insolubles que afectan físicamente a la membrana.

La contaminación se produce de una forma natural por descomposición de restos de distintos organismos presentes en la naturaleza a lo largo del tiempo, que dan lugar a compuestos de naturaleza coloidal en los que predominan el nitrógeno y el carbono y constituyen lo que se conoce en términos generales como materia orgánica. Sobre ella se desarrollan una serie de microorganismos, bacterias, virus y hongos, algunos de los cuales pueden atacar las membranas de separación o desarrollarse sobre ellas, ya que la composición química de éstas constituye un excelente medio nutritivo para su desarrollo.

Los procesos oxidativos afectan fundamentalmente a las membranas de poliamida, aunque en distinto grado según sea el material constituyente de las mismas. La oxidación se produce por la presencia de oxígeno disuelto en el agua o de algún elemento oxidante y la existencia de una importante actividad biológica. Las membranas de poliamida no son susceptibles a la descomposición por hidrólisis.

2.3.1.4 UNIDAD DE ÓSMOSIS INVERSA

Las membranas tienen condiciones óptimas de funcionamiento de temperatura, pH y presión que es necesario trasladar al agua para obtener el mayor rendimiento de la instalación. Los datos principales para evaluar el comportamiento de las membranas son el flujo, la presión de alimentación, salinidad, pérdida de carga de las membranas y temperatura.

La presión de alimentación influye en los dos parámetros principales de la OI, productividad y conductividad del agua producto. Cuanto más salina es el agua, mayor es su presión osmótica y más elevada por tanto la presión que debe aplicarse a la membrana para obtener el flujo nominal de permeado. Operar en condiciones cercanas a la presión máxima produce un descenso de la permeabilidad de la membrana por compactación, o incluso su rotura o destrucción, debido a que se estaría forzando demasiado la membrana, permitiendo un ensuciamiento excesivo de la misma y al mismo tiempo un aumento del consumo energético. Si la presión es baja pasa menos agua a través de la membrana mientras el paso de sales permanece constante, por lo que se obtiene más sal por unidad de volumen de agua producto y en consecuencia mayor salinidad en ésta. Las válvulas de by-pass de la turbina y de salmuera, modifican las condiciones de funcionamiento de la instalación, para permitir una operación que responda a las condiciones en que se sitúa la planta. Una operación eficiente de éstas es fundamental para prolongar el periodo de funcionamiento y eficiencia de la instalación.

Al aumentar la temperatura también lo hace el flujo, debido a la menor viscosidad del agua y su mayor difusión a través de ésta, produciéndose un descenso en el rechazo de sales. La temperatura óptima está en el intervalo de 24-27°C, aunque estas temperaturas pueden ser perjudiciales dado que favorecen el desarrollo de contaminación biológica, siendo las membranas un excelente medio nutritivo para el desarrollo de microorganismos.

Hay un valor óptimo de pH al que la membrana tiene el mayor rechazo de sales. A medida que el pH se aleja del valor óptimo el rechazo de sales es menor, y por tanto, en igualdad de las restantes condiciones de temperatura o presión, la calidad del agua producto es inferior. Como se verá en el Capítulo 4, en la PTA seleccionada como caso de estudio se utilizan membranas de poliamida aromática, las cuales soportan variaciones amplias de pH y flujos altos, con un excelente rechazo de sales, sílice y resistencia química, operan a presiones más bajas, pero son muy sensibles al cloro.

Cuando se trata de desalar aguas residuales o aguas superficiales contaminadas, las membranas de celulosa ofrecen una garantía de resistencia a la cloración y su superficie es mucho más lisa, por lo que se ensucian menos. En caso de desalación de agua residual se recurre a la micro y ultrafiltración como pretratamientos.

Muchos de los compuestos de mayor interés como los fenoles, hidrocarburos clorados de bajo peso molecular, derivados halogenados e incluso alcoholes de bajo peso molecular tienen coeficientes de rechazo muy bajos, por lo que aparecen en el permeado casi en la misma concentración que en el agua que se trata.

2.3.2 AGUA DE MAR, FUENTE ALTERNATIVA DE AGUA EN REFINERÍAS

El agua producida en plantas de desmineralización de agua de mar por ósmosis inversa es de alta calidad, por lo cual puede ser usada en la alimentación de calderas en refinerías para la generación de vapor (previo pulimento en UDA's). En refinerías, el vapor se usa principalmente en la destilación atmosférica y de vacío, así como en craqueo del petróleo, FFC, endulzamiento, hidrodeshulfuración, alquilación y síntesis de éter. Actualmente, una de las opciones que ha tomado la industria petrolera para el abastecimiento de agua para la generación de vapor es la desmineralización de agua de mar mediante ósmosis inversa (OI). En la Tabla 2.3 se muestran los límites máximos de contaminantes del agua para la generación de vapor.

Tabla 2.3 Calidad del agua requerida para reúso de agua en calderas.

PARÁMETRO*	BAJA PRESIÓN (<11.6 kg/cm ²)	PRESIÓN INTERMEDIA (11.6-50.2 kg/cm ²)	ALTA PRESIÓN (>50.2 kg/cm ²)
Alcalinidad (CaCO ₃)	350	100	40
Aluminio	5	0.1	0.01
Bicarbonato	170	120	48
Calcio	^a	0.4	0.01
Cobre	0.5	0.05	0.05
DQO	--	5	1.0
Dureza (CaCO ₃)	350	1.0	0.07
Hierro	1	0.3	0.05
Magnesio	^a	0.25	0.01
Manganeso	0.3	0.1	0.01
N-NH ₄ ⁺	0.1	0.1	0.1
Oxígeno disuelto	2.5	0.007	0.0007
pH, unidades	7-10	8.2-10	8.2-9
SDT	700	500	200
Sílice	30	10	0.7
SST	10	5	0.5
Zinc	0.01	0.01	--

* Salvo indicación expresa, las unidades son mg/L y los valores indican los valores que no se deben superar en condiciones normales. Ningún agua debe contener todos los valores máximos indicados (Metcalf y Eddy 1996).

^a Se acepta tal como llega (si se verifican las restantes limitaciones), a las concentraciones que se observan, nunca han representado un problema

En los sistemas de membrana se requiere de energía para el bombeo del agua a una presión relativamente alta. La calidad del agua tratada depende de las propiedades de rechazo, el grado de recuperación de agua y las propiedades de diseño del sistema. La OI puede ser integrada con otras tecnologías de desmineralización como: Destilación súbita multietapa (multi-stage flash, MSF), destilación multiefecto (multi-effect distillation, MED), compresión de vapor (vapor compression, VC), entre otras. El agua producida por las diferentes técnicas varía significativamente en la calidad. Entre las técnicas de desmineralización para calidad de agua están: La nano-filtración (NF), para remover sales pesadas; ultra-filtración (UF), para la remoción de bacterias y virus; micro-filtración para remover partículas suspendidas y virus, y electrodiálisis reversible (EDR) para remover sales especiales como nitratos.

Los procesos con membranas comparados con otras tecnologías ocupan menos espacio, no requieren el uso intensivo de productos químicos como pretratamiento, son fácilmente automatizados y el mantenimiento es menos intensivo (Semiat, 2000).

2.4 TENDENCIAS TECNOLÓGICAS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES Y DE MAR

Hoy en día, la reducción de residuos se ha convertido en uno de los más grandes retos que enfrenta la industria de proceso, siendo el agua uno de los principales residuos que produce. Las nuevas tecnologías y técnicas de tratamiento ayudan a identificar oportunidades de reúso y reciclaje de agua dentro del proceso, con la consecuente reducción de efluentes y cargas contaminantes. El mayor beneficio de las recientes tecnologías es la alta calidad de efluentes, así como mejoras en la capacidad de tratamiento en sistemas pequeños, facilidad de operación y bajo costo de operación y mantenimiento.

A continuación se muestra una visión general de las tendencias tecnológicas de los sistemas de tratamiento utilizados en la planta de tratamiento de aguas de estudio.

2.4.1 PRETRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL

El pretratamiento del ARR de la planta de tratamiento de estudio incluye dos etapas diferentes: La etapa química, la cual consiste en el rompimiento de la emulsión y la creación de agregados sólidos (coagulación-floculación), y la etapa física, que permite la separación de agregados de la fase líquida mediante el uso de burbujas de aire. Actualmente las estrategias alternativas de coagulación son el uso de sales metálicas en combinación con polímeros catiónicos o PACs (policloruros de aluminio), para disminuir la producción de lodos y mejorar la eficiencia de remoción de SS. Otros ayudantes de coagulación además de los polímeros, son aquellos materiales usados en cantidades relativamente pequeñas que aceleran el fenómeno, además de disminuir en más del 40% la producción de lodo. Estos se clasifican en oxidantes (cloro y ozono), agentes ponderados (arcillas) y sílice activada (Droste, 1997).

La flotación de HC en emulsiones acuosas depende considerablemente de la eficiencia de colisión de las burbujas de aire con las gotas emulsionadas, por lo que el pretratamiento químico es un factor crucial para una flotación eficiente. El primer sistema DAF usado en la industria (1920), consistía de tanques poco profundos, estrechos y largos. La velocidad de flujo promedio era de 2 a 3 m/h y no mayor a 5 m/h, con una capa muy delgada de microburbujas debajo de la superficie del agua. El agua clarificada fluía casi horizontalmente debajo de ésta y se colectaba cerca de fondo (Kiuru, 2001).

La segunda generación de DAF (1960), son tanques casi cuadrados o circulares profundos. El flujo de agua es normalmente de 5-7 m/h y no mayor a 10 m/h. La dirección de flujo es de 30-

45° debajo de la horizontal, con una cama densa de microburbujas en el principio del tanque. Ésta se va haciendo más delgada conforme se llega al final del tanque. Una aplicación especial de unidades DAF llamado filtro de flotación se inventó a principios de los 60's, la cual es una combinación de la flotación y filtración rápida en arena en el mismo tanque. La dirección de flujo es vertical de arriba a abajo. La velocidad de flujo puede ser de 10-15 m/h, pero las condiciones de flujo son casi laminares. En estas unidades se corre el riesgo de una pérdida de presión rápida en los filtros (Kiuru, 2001).

La tercera generación de DAF se desarrolló al final de 1990. La operación se basa en los filtros de flotación. La cama filtrante en el fondo del tanque se reemplaza por un plato rígido y delgado con orificios. Los cuales tienen una resistencia de flujo mucho menor que los filtros de arena. Éste controla el flujo vertical del agua en la zona de flotación arriba del plato y lo distribuye uniformemente a través de la sección transversal del tanque. El tanque es casi cuadrado visto de arriba y su profundidad es mayor que el ancho y largo de éste. La velocidad de flujo promedio es de 25-40 m/h con flujo turbulento. Se han reportado velocidades mayores de 60 m/h para este tipo de unidades. En este tipo de sistemas no se tiene el riesgo de atascamiento en los platos que pudiera limitar la velocidad de flujo (Kiuru, 2001).

La profundidad de las microburbujas debajo de la superficie del agua puede ser de 1.5-2.5 m la cual se regenera continuamente. La superficie más baja de la cama de microburbujas es propiamente horizontal un poco arriba del plato que controla el flujo en la zona de flotación. Se puede decir, que en este caso, la remoción de sólidos suspendidos tiene lugar principalmente por la filtración del agua en una cama de microburbujas, que por la unión de las microburbujas a los sólidos. La optimización de las unidades de flotación consiste en encontrar una relación entre la velocidad de flujo del agua y el tamaño de las microburbujas (Kiuru, 2001).

2.4.2 TRATAMIENTO BIOLÓGICO

El pretratamiento físico y fisicoquímico es esencial para el correcto funcionamiento del tratamiento biológico. A continuación se mencionan algunos de los tratamientos y propuestas desarrolladas para mejorar la operación de tratamientos biológicos.

1. Sistemas granulares aerobios que permiten la coexistencia de poblaciones nitrificantes y desnitrificantes en gránulos microbianos capaces de remover simultáneamente materia orgánica y nitrógeno. Las ventajas de estos sistemas son: Estructuras microbianas más densas y fuertes, buena sedimentación, alta retención de biomasa, reactores más

compactos y la resistencia de los microorganismos a tasas altas de carga orgánica. La concentración de OD y el mezclado son los principales factores de control, ya que estos influyen de manera importante en la eficiencia de desnitrificación de los gránulos microbianos (Shu-Fang et al., 2003).

2. Empleo de lodo único con bacterias nitrificantes y desnitrificantes con condiciones alternantes aerobias y anóxicas. Una secuencia simple de ciclos de aire prendido/apagado en sistemas de lodos activados puede proveer de eficiencias de remoción de nitrógeno de 70-90%, ofreciendo significantes ahorros de energía así como alta eficiencia de transferencia de O₂ durante el periodo inicial de aireación. Otras de las ventajas de sistemas singulares de lodos activados son: Recuperación parcial de la pérdida de alcalinidad a través de la nitrificación, un pH estable y una ligera reducción de la producción de lodos. Las desventajas de este tipo de sistemas son: Periodos anóxicos deficientes resultan en una desnitrificación incompleta y periodos anóxicos prolongados presentan problemas potenciales de olor, puesto que ocurre una fermentación anaerobia después de la desaparición de nitrato. Bajo el mismo indicio, una aireación prolongada después del final de la nitrificación no sólo desperdiciaría energía, sino también podría afectar la sedimentación de lodos (Kim et al., 2000).
3. Dado que el nitrito es un componente intermediario en los procesos de nitrificación desnitrificación, el propósito en años recientes esta enfocado en la remoción de nitrógeno vía nitrito en vez de nitrato mediante periodos simultáneos o alternados de nitrificación / desnitrificación en el mismo reactor. Las condiciones necesaria para llevar a cabo este proceso son: Concentraciones bajas de OD durante la aireación, inducción del contacto de los lodos con altas concentraciones de amoniaco libre e hidroxilamina libre, valores de pH altos, temperatura del reactor cerca o arriba de 25°C y adición de hidroxilamina u otro inhibidor de nitratos en el reactor. La ventaja de este proceso es que la alta remoción de nitrógeno (98.0±1.6%) se logra sin la adición extra de carbón orgánico durante la fase anóxica, manteniendo así la desnitrificación vía nitrito (Katsogiannis et al., 2003).
4. Combinación en una etapa del tratamiento biológico con membranas inmersas para incrementar la concentración de sólidos en el reactor y mejorar la clarificación. Las ventajas de este sistema son la producción de agua de alta calidad, así como la reducción de la producción de lodos y el costo del proceso. En el uso de membranas no se debe perder de vista el ensuciamiento y limpieza, ya que son un factor clave en el proceso (Tazi-Pain et al., 2002).

5. Spérandio y Queinnec (2004) reportan que para minimizar el impacto de cargas tóxicas o cambios en la concentración de contaminantes en el tratamiento de efluentes industriales mediante nitrificación-desnitrificación, algunos autores han propuesto el uso de líneas de desviación (by-pass), tanques de homogenización, adaptación de volumen aerobio y/o una zona de desnitrificación (Hoen et al., 1996; Volcke et al., 2002), cambios en la intensidad o tiempo de aireación (kim et al., 2000), control del flujo interno reciclado o la adición de un fuente externa de carbón para la desnitrificación (Demuyne et al., 1994).

A pesar de que el tratamiento biológico depende de la actividad microbiana, su monitoreo depende de parámetros químicos y físicos más que de datos microbiológicos. Por lo que es necesario el desarrollo de sistemas de control para el adecuado control del proceso. A continuación se muestra algunos de los avances de los sistemas de control para el tratamiento biológico.

1. Desarrollo de sensores específicos basados en la medición del potencial oxido-reducción (ORP) y oxígeno disuelto (OD), los cuales permiten seguir la variación de la concentración de nitrógeno en el influente, eventos tóxicos y cambios en la concentración de la DQO o la calidad del agua residual. El uso de estos sensores optimizan el sistema de aireación e incrementan la eficiencia de remoción de nitrógeno (Spérandio y Queinnec, 2004).
2. Sensores de amonio para el control de los reactores aerobios y sensores de nitrato para el control de los reactores anóxicos. El uso de estos mejora el funcionamiento en cuanto a la disminución de consumo de energía y químicos, así como menor variación en la concentración de amoníaco, nitrógeno total y fosfatos en el efluente. Para el buen funcionamiento de este tipo de sensores, los controladores de bajo nivel (por ej. control de OD) deberán funcionar de manera adecuada antes de implementar controles de nutrientes en los reactores (Ingildsen, 2002)
3. Desarrollo de sistemas expertos basados en el conocimiento (KBES Knowledge Based Expert System). El KBES se alimenta con datos monitoreados en línea (pH, T, OD, ORP, aireación y flujo) y datos sobre línea (nitrato, nitrito y iones amonio) usando datos del servidor. Datos cualitativos (olor, color, observaciones microbiológicas) y datos discretos de análisis en línea (fosfatos, DQO, SST, SSV, NTK e IVL) pueden ser alimentados. Mediante el uso de reglas basadas en datos disponibles, el KBES decide continuamente los requerimientos de control óptimo para alcanzar la eficiencia de remoción requerida de

nitrógeno y materia orgánica. Las acciones de control son transmitidas a un proceso computarizado que actúa sobre cada elemento (Baeza et. al., 2002).

La implementación de un esquema de control exitoso incluye tres pasos: Monitoreo, experimentación y control, con el objetivo principal de obtener el funcionamiento óptimo en los periodos de perturbación. Por otro lado, es importante que el diseño y funcionamiento de los actuadores (impulsores, compresores y válvulas) sea adecuado.

2.4.3 TRATAMIENTO FISICOQUÍMICO

La dureza del agua es debida a cationes como el calcio y magnesio (cationes divalentes) y en menor magnitud a cationes de aluminio, hierro y otros. Las plantas convencionales de ablandamiento logran la producción de agua suavizada mediante un gran número de operaciones unitarias como la coagulación, floculación, sedimentación, recarbonatación y filtración. Las rutas convencionales de ablandamiento están siendo remplazadas por tratamientos basados en membranas, debido al menor costo de operación y mantenimiento.

Sistemas convencionales de UF, NF y OI usados en el ablandamiento de agua trabajan a presiones altas sin aditivos químicos. Dado que estos sistemas pueden no ser económicamente viables, debido a la alta presión, el uso de presiones ultra-bajas y sistemas de UF asistidos con polímeros se están investigando con el fin de reducir los costos de operación. El ablandamiento de agua a presiones ultra bajas, consiste en membranas que contienen sales entrecruzadas incorporadas en los poros de membranas de polietileno o polipropileno (microfiltración a flujo cruzado "crossflow microfiltration"; Yildiz, 2003).

La filtración con membranas asistida con polímeros se ha usado en el ablandamiento de agua salobre. Polímeros solubles ligeramente básicos se agregan al agua y los complejos poliméricos catiónicos se separan en la superficie de la membrana. El rechazo de polímeros y cationes de dureza es función del pH y el permeado puede contener compuestos de polímeros residuales (Yildiz, 2003).

2.4.4 DESMINERALIZACIÓN DE AGUA DE MAR POR ÓSMOSIS INVERSA

Los desarrollos tecnológicos en la desmineralización de agua de mar por ósmosis inversa que han sido su principal móvil de expansión en los últimos años son: La constante reducción del consumo energético, fundamentalmente por el desarrollo de membranas cada vez más eficaces

que operan a menor presión, así como los avances en el diseño y mejoras de los equipos mecánicos y eléctricos (Medina, 2000).

- El curso que deberá llevar el desarrollo tecnológico del proceso de desmineralización, es una evaluación metódica de investigación y desarrollo para alcanzar una reducción significativa en el costo del agua desalada mediante (Semiat, 2000):
- El desarrollo de membranas con mejores rendimientos a presiones de permeación reducidas.
- El perfeccionamiento de la metodología para alcanzar el pretratamiento óptimo.
- La mejora de la resistencia de las membranas a agentes oxidantes mediante el cambio de la estructura molecular de los monómeros usados para la polimerización.
- La integración de pretratamientos de micro y ultrafiltración.
- La extensión del tiempo de vida útil de la membrana.
- La mejora del rechazo de sales.
- La reducción de compactación de membranas.
- El desarrollo de bombas de mayor eficiencia y de turbinas de recuperación de energía.

A diferencia de la desalación del agua de mar, las plantas de desalación de aguas residuales necesitan sistemas de pretratamiento más sofisticados para acondicionar el agua de a niveles que cumplan con los requerimientos de calidad de agua de alimentación de las membranas de OI. El esquema convencional de sistemas de desmineralización para reúso generalmente consiste de coagulación-floculación, clarificación con cal, sedimentación, recarbonatación con CO_2 , y filtración multietapa. Recientemente, las investigaciones han conducido al reemplazo de pretratamientos convencionales por el uso de membranas de MF y UF, con el fin de optimizar en términos de costo y calidad el agua pretratada.

Aún cuando la calidad química del agua residual podría permitir una recuperación de desalación del 75 al 80%, atribuible al bajo contenido de sales comparado con el agua de mar, ésta no puede ser mayor del 65%. Esto debido al tipo de contaminantes presentes en el agua residual, que normalmente no existen en aguas naturales. El costo de tratamiento para la desmineralización de agua residual (OJAR) es menor que para el agua de mar (OIAM). Los elementos que contribuyen al costos de desmineralización de agua residual y de mar se muestran en las siguientes relaciones de OJAR:OIAM: Costos fijos 1:2.5, energía 1:4.3 y mantenimiento 1:2.4. La administración y reactivos tienen costos similares. El costo de producir

1m³ de agua por desmineralización de AR es aproximadamente \$5.12 (0.47 US\$) y \$11.55 (1.06US\$) para agua de mar (Madwal y Tarazi, 2002).

Las membranas usadas en ósmosis inversa pueden ser recicladas y usarse como filtros en una etapa de tratamiento avanzado para reducir la materia suspendida contenida en efluentes secundarios. Éstas se tratan con oxidantes químicos fuertes para liberar la capa activa de separación, con el fin de transformarlas en elementos de micro y ultrafiltración (Veza, 2003)

El reúso de efluentes secundarios de refinerías y plantas petroquímicas, con alta turbiedad y salinidad, como agua de enfriamiento se ha propuesto mediante un esquema de tratamiento que incluye UF y OI, ya que el tratamiento convencional no es suficiente para alcanzar los requerimientos de calidad necesarios para reciclarlos (Teodosiua et al. 1999). La mayoría de las investigaciones que se han realizado para reciclar el efluente secundario de refinerías incluyen: Adsorción con carbón activado en combinación con ozonación o filtración en arena (Miskovic et al., 1986); microfiltración (Lahiere y Goodboy, 1993; Van Hirtum et al., 1994), ultrafiltración (Villarroel et al., 1995), ósmosis inversa (Hwang et al., 1994), ultrafiltración y ósmosis inversa (Zubarev et al., 1990; Elmaleh and Ghaffor, 1996) y electrodiálisis (Gioli et al., 1987).

3 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES EN REFINERÍAS

3.1 RESIDUOS GENERADOS EN REFINERÍAS

La Tabla 3.1 muestra la cantidad y tipos de residuos generados en refinerías, la cantidad generada depende de la configuración de proceso, pero representan una guía general.

Tabla 3.1 Cantidad y tipos de residuos generados en refinerías (WBG, 1998).

CONTAMINACIÓN	CANTIDADES APROXIMADAS
Sistema de enfriamiento	3.5-5 m ³ de agua residual/ton crudo
Agua residual contaminada	DBO 150-250 mg/L DQO 300-600 mg/L Fenol 20-200 mg/L Petróleo 100-300 mg/L (Agua de desalado) Petróleo 5 000 mg/L Fondo de tanques Benceno 1-100 mg/L Metales pesados 0.1-100 mg/L
Residuos sólidos y lodos	3-5 kg/ton crudo (80% puede considerarse como residuos peligrosos debido a la presencia de metales pesados y compuestos tóxicos orgánicos)
Emisiones de COV	0.5-6 kg/ton de crudo
Otras emisiones	0.75-6 gBTX (Benceno, Tolueno y Xilenos) /ton de crudo 0.2-0.6 kg Óxidos de azufre /ton de crudo

3.2 EFLUENTES DE REFINERÍAS

3.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL DE REFINERÍAS

Los parámetros que caracterizan la contaminación potencial en refinerías y plantas petroquímicas, incluyen parámetros generales en común con las aguas residuales municipales (SS, DBO₅, DQO, N- NH_4^+) por un lado y parámetros específicos de la industria del petróleo (HC, compuestos sulfurados y fenoles) por el otro. Los principales problemas en la caracterización de aguas residuales de Refinerías (ARR) son: Obtener muestras representativas, conservación de la muestra y la valoración de contaminantes. Los principales contaminantes involucrados en las ARR (Berné y Cordonnier, 1995) son:

- Insolubles: HC alifáticos, arcilla, arena y CaCO₃.

- Solubles: HC aromáticos, sulfuros, RSH, compuestos oxigenados (fenoles, ácidos, aldehídos), compuestos nitrogenados (NH_4^+ , aminas, urea), sales, NaCl, $S_2O_3^{2-}$ y F .

Las etapas generales en el tratamiento de aguas residuales de refinerías incluyen: Remoción preliminar de aceites, remoción fisicoquímica de aceites, tratamiento secundario o biológico y, finalmente, una cuarta etapa, a menudo llamada tratamiento terciario, diseñada ya sea para alcanzar los límites de descarga o para reciclar el agua tratada en sistemas de enfriamiento.

3.2.2 FUENTES DE AGUA RESIDUAL EN REFINERÍAS

3.2.2.1 AGUA DE DESALADO

El volumen depende de la viscosidad del crudo y la temperatura de desalado. Representa del 5 al 6% del volumen de crudo procesado. La composición y características del agua de influente y efluente de desalado son:

- Influyente: pH 6-7.3, $Cl^- < 50$ mg/L, S^{2-} 20-50 mg/L, bajo contenido de oxígeno
- Efluente: pH 7-8, Cl^- 2-15 g/L, S^{2-} 10 mg/L, Fenoles 5-20 mg/L, temperatura de 40 a 60 °C, DQO 100-300 mg/L, HC en emulsión 100-200 mg/L, color negro debido a corrosión coloidal de FeS, diversos sedimentos conteniendo sales de vanadio y aluminio.

3.2.2.2 CONDENSADOS DE PROCESO

En la Tabla 3.2 se muestra la producción y composición de condensados de proceso, éstos provienen del vapor condensado que ha estado en contacto con productos petroquímicos y se clasifican en:

- *Condensados de destilación atmosférica y vacío*: Representan del 2.5-3.5% y 3-4% de la alimentación, respectivamente. Los contaminantes de estos condensados son bajos y pueden ser bombeados a desalado. Las aguas residuales se generan a partir de tres fuentes: Extracción de los acumuladores elevados (fuente importante de sulfuros, cloruros, mercaptanos y fenoles), condensadores barométricos usados en la destilación al vacío (emulsiones estables de aceite) y la descarga de líneas de aceite de muestreo (formación de emulsiones en el drenado).
- *Condensados amargos de fraccionamiento catalítico y térmico*: Estos condensados provienen del craqueo térmico con alta DBO y DQO. Los productos tratados son ricos en sulfuros, fenoles y compuestos nitrogenados, los cuales son eliminados disolviéndolos en vapor o agua desmineralizada. La hidrogenación de compuestos nitrogenados genera NH_3 y la reacción

entre el vapor y los HC cíclicos generan fenoles. Estos condensados son nombrados amargos debido a su alto contenido de petróleo, amoníaco, fenol y sulfuro y son altamente alcalinos. Representan aproximadamente del 6 al 12% de la alimentación. No pueden ser reciclados a desalado o descargados en el sistema general de alcantarillado sin una desulfuración previa mediante agotamiento con vapor (stripping). Dada la naturaleza de los productos de craqueo, a menudo se forman emulsiones químicas estables.

- *Condensados amargos de hidrotatamiento:* Estos condensados provienen del craqueo con hidrógeno. Este proceso se utiliza para eliminar sulfuros y compuestos nitrogenados. Las AR generadas contienen altas cantidades de ácido sulfhídrico, mercaptanos y amoníaco, en caso de que el punto de ebullición de alimentación sea alto habrá presencia de fenoles.
- *Condensado de calentamiento:* Estos condensados son calientes y han estado en contacto con productos de HC sólo accidentalmente por lo que el contenido de contaminantes es bajo. El bajo contenido de HC parafínicos tiene que ser eliminado antes de ser reciclados a las calderas de baja presión.

Tabla 3.2 Ejemplo de composición en mg/L de condensados de proceso (Berné y Cordonnier, 1995)

% ALIMENTACIÓN	ATMOSFÉRICO	VACÍO	FCC	GO HDS*	VAPOR CRAQUEO
	2.5-3.5	3-4	6-12	3-6	15-35
pH	6-7	6-7	8-9.5	5-6	6-8.5
HS , RSH	20-20	10-50	500-3000	3000-5000	10-20
Cl	5-100	5-50	10-50	10-30	10-30
CN	-	-	5-200	5-10	-
NH ₄ ⁺	10-60	5-30	300-3000	1500-3000	Trazas
Fenoles	10-30	5-10	80-300	10-20	20-30
HC	30-60	5-20	5-60	5-20	30-50
CH ₃ CO ₂ H, H ₃ CHO					50-100

*GO HDS : gasóleos de hidrodesulfuración, FCC: fraccionamiento catalítico

3.2.2.3 EFLUENTES DE PROCESOS PARTICULARES

- *Soplado de asfalto:* Los gases generados se lavan (scrub) con agua caliente suavizada a contracorriente. El agua resultante contiene de 2-8 g/L de emulsiones químicas muy estables, las cuales sólo pueden romperse por coagulación intensa o por acidificación.
- *Alquilación catalítica:* Generalmente desarrollada mediante H₂SO₄ y produce descargas ricas en ácidos sulfónicos. Cualquier uso de HF puede crear problemas de eliminación de fluoruros que son más o menos fácil de precipitar dependiendo de su naturaleza (NaF o NH₄F).

- *Plantas de aceites lubricantes*: Descarga de solventes altamente solubles y biodegradables por la extracción de aromáticos con aldehidos, furfuraldehido o n-metil-2-pirrolidona y la extracción de parafinas con metil-etil-cetona o metil-isobutil-cetona.

3.2.2.4 AGUA ACEITOSA

El agua aceitosa es el efluente general de refinerías e incluye: Agua de drenaje de almacenamiento de crudo y productos (HC y fenoles de acuerdo a la naturaleza del producto almacenado); agua de lluvia que ha caído en las unidades, sistemas de bombeo y pavimento; agua de lavado de pisos; y agua aceitosa accidental (fugas en intercambiadores, descarga de purgas, temporada de lluvias y tormentas).

3.2.2.5 AGUA NO ACEITOSA

Ésta incluye agua residual sanitaria, agua de laboratorios, agua para regeneración de intercambio iónico con neutralización previa, lodos de agua de compensación para ablandamiento y sedimentación y agua de lavado de filtros.

3.2.2.6 AGUA RESIDUAL DE ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTACIÓN

Las aguas residuales producidas en el almacenamiento de crudo son generalmente contaminadas con petróleo, sólidos suspendidos y disueltos, tienen altas concentraciones de DBO y bajas de DQO (Berné y Cordonnier 1995).

- Agua de desestabilización (deballasting): Dependiendo del tamaño del tanque, representa del 20 al 33% de la capacidad efectiva del tanque. Se estima que la cantidad de HC representa el 0.4% del producto transportado. Las características del agua de desestabilización son: Alta salinidad, alto contenido de HC (50-100mg/L), SS < 50 mg/L y en ocasiones S²⁻ y fenoles.
- Limpieza de tanques: El uso masivo de detergentes (0.1-3 g/L) crea emulsiones muy estables y concentradas, además de grandes cantidades de SS, por lo que algunas veces el agua tiene que ser calentada o alcalinizada. El agua es tratable mientras que el contenido de detergentes no exceda 60-100 mg/L. Arriba de este intervalo, un pretratamiento espumoso es posible mediante tratamiento fisicoquímico con coagulantes orgánicos o inorgánicos

3.2.2.7 CÁUSTICOS GASTADOS

Este efluente involucra volúmenes pequeños (0.1-8 m³/h), pero contienen componentes altamente olorosos, peligrosos y tóxicos como son: Sulfuros (RS⁻), bisulfuros (RSSR), mercaptanos (RSH), fenoles, cresoles, naftenos (RCOOH), aminas (MEA, MDEA) e hidróxidos

de sodio y potasio. No debe diluirse y necesita de tratamiento independiente de desulfuración (oxidación o hidrólisis ácida y agotamiento) y remoción de fenoles (tratamiento biológico aerobio después del agotamiento de H₂S y dilución en el sistema general de efluentes ó extracción por solventes) principalmente. Las fuentes más comunes de generación de cáusticos gastados son: Recuperación de gas ácido, endulzamiento de petróleo crudo, gases, gasolinas, queroseno, diesel y producción de sustancias químicas.

3.2.2.8 CONDENSADOS DE VAPOR DE CRAQUEO.

El craqueo utiliza una cantidad considerable de vapor para diluir los gases y bajar su presión parcial (1-2 ton de vapor / ton de alimentación). Una fracción del vapor condensado a 90°C es removida y combinada para tratar los HC en emulsión y separar la gasolina remanente antes de ser reciclado al proceso de producción de vapor de baja presión. El agua es ligeramente alcalina (pH 8-9) y contiene fenoles (20-30 mg/L).

3.3 TRATAMIENTO PRIMARIO

El pretratamiento es diseñado ya sea para obtener determinado grado de reciclado dentro de la refinería o para controlar el costo y tamaño que pudiera incrementar el tratamiento de un contaminante diluido.

Como se mencionó antes, las fuentes de agua residual en refinerías incluyen:

- Condensados de hidrotreatmento, fraccionamiento catalítico y térmico, efluentes particulares y sosas gastadas, con alto nivel de contaminantes (S²⁻ y fenoles), los cuales requieren de una secuencia específica de tratamiento. Enviarlos al tratamiento general de AR podría afectar el tratamiento o hacerlo mucho más costoso.
- Condensados de proceso que son bajos en salinidad y reciclables.
- Efluente general y accidental aceitoso, cuyo principal contaminante es debido a HC en diferentes etapas y baja DBO₅. Estos necesitan de tratamiento de dos o tres etapas: Física, fisicoquímica y biológica.
- Efluentes no aceitosos, en poco volumen pero muy salinos por lo que son candidatos deficientes para ser reciclados.

En la definición del tratamiento del agua residual de refinería (ARR), primero que nada se debe considerar la separación del drenaje. De esta forma el tratamiento puede ser adaptado para

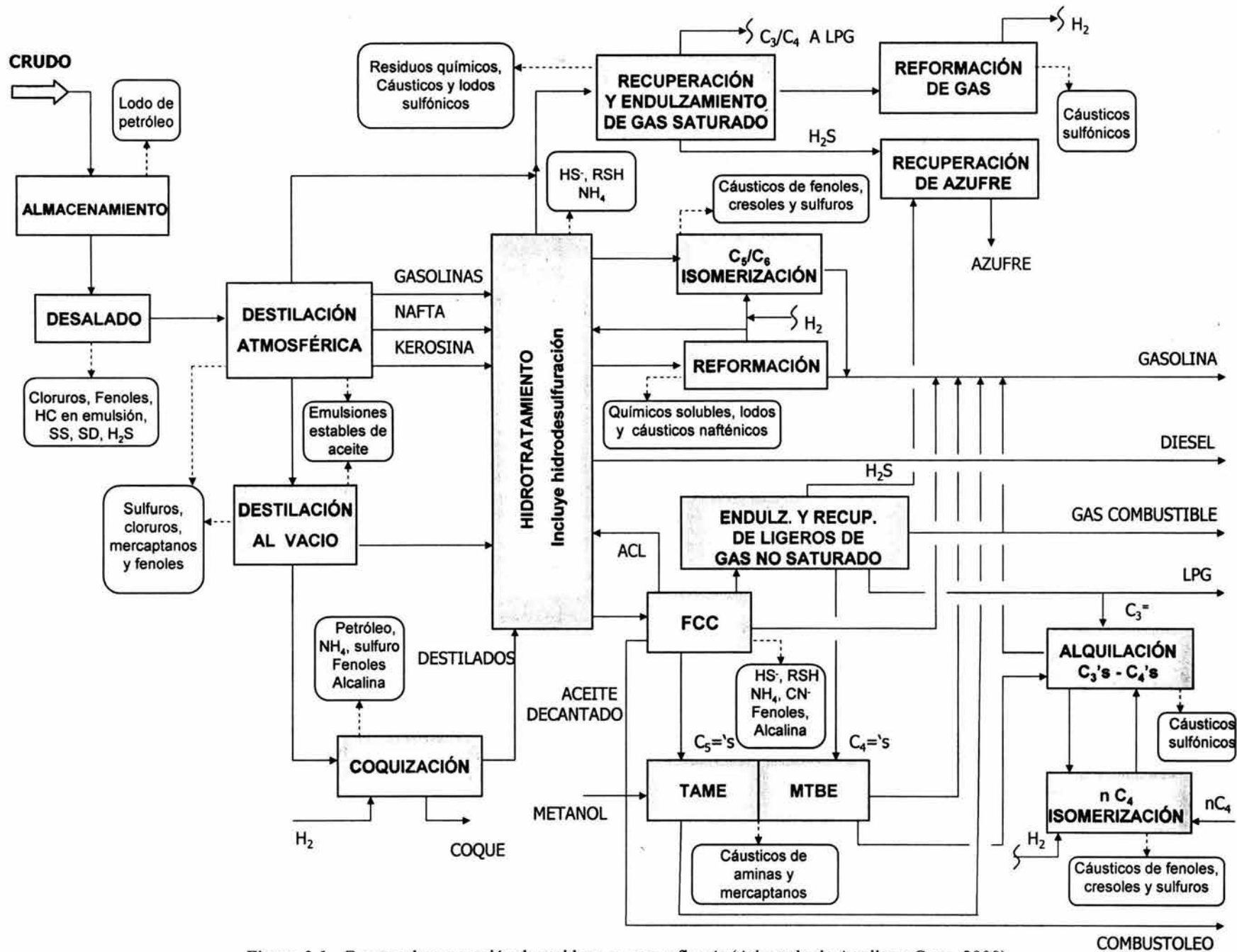


Figura 3.1 Fuentes de generación de residuos en una refinería (Adaptado de Aguilar y Cano, 2000)

cada nivel de contaminación. Como resultado, el tratamiento puede ser más efectivo y menos costoso en la construcción y operación.

Un segundo punto a considerar es el reciclado de agua (a desalado, al sistema de enfriamiento o a proceso) mediante una separación bien definida de: Agua salina a ser descartada (desestabilización, sosa gastada, descarga de enfriadores, condensados amargos, etc.) y agua reciclable (condensados de destilación, agua no aceitosa, descarga de vapor de alta presión de calderas).

Además del criterio de salinidad, otros factores que influyen en la separación son: El contenido de S^{2-} y la naturaleza de la emulsión. Los sulfuros tienen un efecto inhibitor en el tratamiento biológico, al limitar el desarrollo de bacterias y retrasar la descomposición de componentes de DBO_5 (fenoles, SCN⁻). La precipitación de S coloidal o FeS hace el tratamiento fisicoquímico y floculación más problemático y una producción mayor de lodos. Dado el riesgo de contaminación atmosférica, debido a su volatilidad o toxicidad en la forma de H_2S no deben ser introducidos en la secuencia del tratamiento general del efluente.

Los HC están presentes en diferentes estados que son difíciles de caracterizar analíticamente. En general se presentan en cuatro formas: 1) HC libres flotantes en forma de masa negra flotante; 2) emulsiones mecánicas de HC estables debido al tamaño de partículas similares a los coloides; 3) emulsiones químicas de HC (componentes asfálticos) o agentes contaminantes (jabón, cáusticos, sodio, detergentes) que modifican la tensión superficial y generan dispersiones químicamente estables y 4) HC en solución como aromáticos y ácidos nafténicos. Los HC insolubles que forman capas gruesas de SS deben considerarse, ya que pueden modificar considerablemente la capacidad de sedimentación y flotación de sólidos mediante la formación de agregados no sedimentables.

A pesar de que varias opciones son posibles en el tratamiento de ARR, la secuencia de tratamiento más completa "al final del tubo" contempla lo siguiente: Homogeneización y separación de agua de lluvia; remoción inicial de aceites y sólidos en separadores API; seguida de remoción de aceite y sólidos en unidades de flotación; remoción de materia carbonosa mediante tratamiento biológico y un paso final de coagulación química y filtración granular (Galil y Wolf, 2001).

A continuación se presentan las etapas de tratamiento de HC. En la Figura 3.2 se muestra un resumen de las mismas

- Remoción preliminar de aceite: Eliminación de contaminantes en suspensión: SS granulares (arena, arcilla, grava fina) e HC libres en capas de gotas de 100 a 200 micrómetros.
- Tratamiento fisicoquímico: Eliminación de contaminantes coloidales: SS finos (sales, productos de corrosión) e HC en emulsión mecánica o química.
- Tratamiento biológico: Remoción de la fracción biodegradable de HC disueltos o solubles, compuestos oxigenados (ácidos, aldehídos, fenoles, solventes), compuestos sulfurados (S^{2-}), NH_4^+ (nitrificación / desnitrificación) y remoción parcial de HC aromáticos.
- Tratamiento terciario: El objetivo principal es la remoción de P, ya sea para alcanzar los límites de descarga (COT, SS, DQO, N- NH_4^+) o para reciclar el agua. Este tratamiento incluye: El mejoramiento en la clarificación y remoción de fosfato, mejoramiento en la remoción de fenoles (filtros biológicos) y la reducción de HC aromáticos y DQO (carbón activado en granos, CAG).

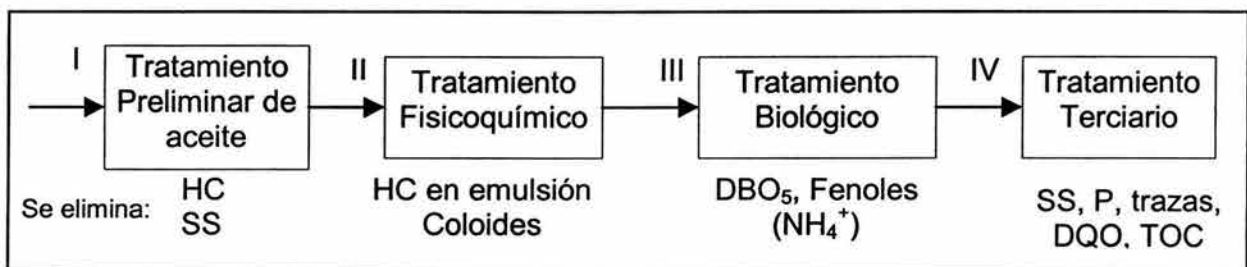


Figura 3.2 Etapas de Tratamiento del Agua Residual de Refinerías (Berné y Cordonnier, 1995)

3.3.1 PRETRATAMIENTO DE CONDENSADOS AMARGOS.

Este paso tiene lugar antes de reciclarlos a desalado o antes de descargarlos en el efluente general para tratamiento fisicoquímico. En el primer caso, se lleva a cabo un proceso de agotamiento con vapor, aire o gases de chimenea. En el segundo, se limita a la oxidación del agua, para asegurar que no haya transferencia de contaminantes al aire. Por consiguiente, sólo los efluentes de FCC e hidrocraqueado (ricos en NH_4^+ y S^{2-}) y no para hidrodesulfuración, deben ser agotados. Mientras que para mezclas con condensados atmosféricos (bajo nivel de S^{2-}) son oxidados.

3.3.2 SEPARACIÓN PRELIMINAR DE ACEITE

La remoción preliminar de aceite o remoción de aceite por gravedad es el primer paso de tratamiento de las aguas residuales en las refinerías en general. Los objetivos son la eliminación de HC flotantes, una parte de los HC en emulsión, la eliminación de arena y

sedimentos. Estos separadores se diseñan para homogeneizar los niveles de HC a la entrada del tratamiento fisicoquímico. Dependiendo de que tan fina sea la emulsión, los niveles resultantes de HC insolubles varían de 20 a 200 mg/L (en plantas petroquímicas). En refinerías esta separación se lleva a cabo por gravedad natural, en sedimentadores o separadores basados en la gravedad específica de las gotas de aceite. Dependiendo del origen del efluente y el tratamiento se tiene dos posibles diseños de separación:

Separadores de aceite de seguridad, diseñados para efluentes que ya han sido separados y su función principal es la intercepción de fuentes de HC debido a la falla en el control de la interfase agua-aceite en las instalaciones para productos y reparto. Ejemplos de estos efluentes son: Agua de desestabilización que ha estado unos días en su tanque, agua de desalado que ha permanecido unas horas en el desalador o agua de proceso previamente almacenada. Estos separadores pueden ser muy compactos (10-20 min de tiempo de retención dependiendo del tipo). El contenido de HC a la entrada varía de 50 a 150 mg/L y se reduce de 40 a 50 mg/L.

Separadores de aceite normal, diseñados para tratar efluentes que llegan directamente sin almacenamiento previo, debido al mal funcionamiento de producción o mantenimiento. Ejemplos de estos son los separadores Hudson y separadores de placas corrugadas. Estos contienen emulsiones mecánicas fuertes y masa negra de aceite. Las fuentes son el agua aceitosa y agua aceitosa accidental, con concentración de HC diaria de 0.1 a 2 g/L o más.

En las refinerías se tienen dos tipos de separadores: Separador por sedimentación, en los que el aceite se recoge de la superficie del agua (separadores longitudinales API y separadores circulares) y separador laminar o separadores de plato en los que el aceite se recoge directamente de la superficie baja de platos oblicuos y después se saca a la superficie (Berné y Cordonnier, 1995).

3.3.3 TRATAMIENTO FISICOQUÍMICO

El tratamiento fisicoquímico es la fase intermedia entre la remoción preliminar de aceite y el tratamiento biológico, dado que el ARR se caracteriza por la baja velocidad de oxidación de las sustancias contaminantes y su alta toxicidad para los microorganismos (Abilov et. al. 1999). En el tratamiento fisicoquímico se trata efluentes que aún contienen HC en emulsión fina de 30 a 150 mg/L, materia coloidal o suspendida, metales disueltos o suspendidos y posiblemente sulfuros, e involucra la floculación de estos por químicos y separación sólido-líquido de los lodos producidos. Su objetivo es eliminar los HC solubles a una concentración residual de 2 a 20 mg/L

y realizar operaciones conjuntas requeridas ya sea para descarga directa o para alimentar el tratamiento biológico como son: La neutralización del pH, precipitación de metales pesados tóxicos, oxidación y precipitación de sulfuros en exceso con sales de hierro y la clarificación del agua. El tratamiento fisicoquímico se lleva a cabo en tres etapas: Coagulación-floculación, flotación y espesamiento de lodos. Las reacciones principales en el tratamiento químico son:

- Precipitación: Hidróxidos metálicos de Al y Fe, FeS, carbonatos y bicarbonatos (Ca, Mg).
- Óxido-Reducción: Remoción de hierro y oxígeno disuelto, desinfección con cloro, oxidación de compuestos sulfurados.

La reducción de la DQO de los efluentes de refinerías se lleva a cabo con reacciones de oxidación puramente químicas con o sin catalizador para compuestos sulfurados, y oxidación asociada con acción biológica para compuestos orgánicos (fenoles, aldehídos, ácidos, etc.). El principal agente oxidante es el aire y ocasionalmente se usa oxígeno puro, otros agentes oxidantes que pueden ser utilizados son Cl_2 , ClO_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (ácido persulfúrico) y ozono. Las ventajas de estos agentes dependen de la naturaleza de los compuestos a oxidar, su costo y el nivel de oxidación objetivo.

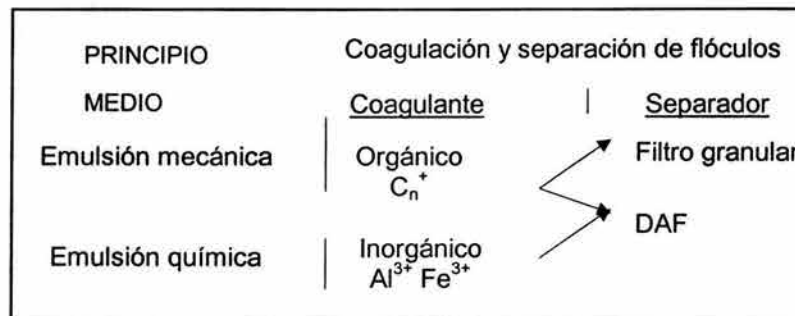


Figura 3.3 Tratamiento fisicoquímico (Berné y Cordonnier, 1995)

3.3.3.1 FLOTACIÓN POR AIRE DISUELTO

El proceso de flotación por aire disuelto (DAF, por sus siglas en inglés de Dissolved Air Flotation) es el más usado en refinerías. Aún con el efecto importante de la producción y manejo de lodos es el más ventajoso. El proceso DAF consiste en incorporar burbujas finas de aire en los flóculos (50 a 100 μm) creando agregados ligeros con velocidad de ascenso de 7 a 15 m/h a 20°C. Las condiciones de operación en el tratamiento de ARR en este sistema son: Carga superficial útil de 4 a 6 $\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$ (clarificación), recirculación de agua presurizada (15-30% de la carga útil de clarificación y 30-60% de la carga útil de espesamiento), consumo de aire comprimido en la clarificación de 250 a 50 L de aire / m^3 de agua, consumo de aire comprimido en el espesamiento de 0.01 a 0.02 kg / kg de sólido secos (HC + lodo activado).

El compartimiento de flotación del DAF tiene la ventaja de desarrollar una función de espesamiento importante usada para los lodos aceitosos. Por otro lado, también puede usarse para el espesamiento de lodos activados del tratamiento biológico si son dispuestos para el mismo propósito.

Tabla 3.3 Comparación de técnicas de sedimentación para flóculos aceitosos. Flujo 500 m³/h (Berné y Cordonnier, 1995)

PROCESO DE SEPARACIÓN		SEDIMENTACIÓN	DAF	
			Con FeCl ₃	Con Coagulante orgánico
Área de separación (m ²)		660	150	100
Cal	kg/h	20-50	-	-
50% FeCl ₃		20-60	10-50	-
Coagulante orgánico		-	-	0.5-1
Floculante aniónico		0.25-0.4	0.3-0.5	0.1-0.5
Energía	kW	5-8	25-30	20-30
Volumen de lodo		m ³ /día	36-48	24-36

3.3.3.2 SEPARACIÓN POR FILTRACIÓN

La separación por filtración opera bajo presión, el material filtrante es una capa homogénea de arena (medio simple) o una capa de antracita en la parte superior y otra de arena fina (medio dual). Está diseñado básicamente para separar aceite y agregados de SS y no para flóculos de hidróxidos. La duración de los ciclos (entre cada lavado) depende de la naturaleza de los SS y su concentración. El orden de concentración de lodos en el medio filtrante es de 10-15 g/L para hidróxidos de Fe o Al, de 25-200 g/L para óxidos de hierro dependiendo de su fineza (diámetro) y de 100-300 g/L para aceites e hidrocarburos.

Tabla 3.4 Elección del tratamiento fisicoquímico para AR aceitosa (Berné y Cordonnier, 1995)

TIPO DE EMULSIÓN	HC insolubles (mg/L)	SS (mg/L)	S ²⁻ (mg/L)	SEPARACIÓN
Mecánica fría	20-100	20-50	<10	Coagulante orgánico + filtración o flotación
Mecánica caliente	50-500	<20	-	Coagulante orgánico + coalescencia o flotación <50°C
Química	50-200	50-100	20-300 Oxidación	Coagulantes Al-Fe + Flotación
			10-50 Precipitación	Coagulante Fe + flotación

3.4 TRATAMIENTO BIOLÓGICO

Después de un adecuado tratamiento primario (físicoquímico), el efluente estará libre de HC y sus contaminantes serán casi exclusivamente disueltos y se definirán con los siguientes parámetros: DQO, fenoles, DBO_5 y NH_4^+ , así como COT.

La DQO se divide en cuatro fracciones:

- Productos intermedios de la oxidación de S^{2-} capaces de oxidarse: Sulfitos, tiosulfatos y polisulfuros. Para los cuales la demanda de oxígeno se satisface más fácilmente por procesos enzimáticos.
- DQO de origen biológico correspondiente a los siguientes compuestos: Aldehídos, ácido acético y fórmico procedentes de craqueo y condensados de FCC, fenoles, sulfonatos y cianuros en baja concentración.
- HC aromáticos como benceno y etilbenceno.
- Compuestos no biodegradables que son difíciles de oxidar como: Compuestos orgánicos clorados o fosforados y solventes clorados.

El tratamiento biológico es la segunda etapa en el tratamiento de ARR. Es diseñado para eliminar la DBO_5 soluble que queda del tratamiento físicoquímico y en particular de fenoles. Sin embargo, dado los requerimientos en materia de legislación ambiental es necesaria la eliminación de NH_4^+ o componentes tóxicos, de acuerdo a los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se descarguen en aguas y bienes nacionales, a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal o se reusen en servicios al público (NOM-001-ECOL-1996, NOM-002-ECOL-1996 y NOM-003-ECOL-1997, respectivamente).

En el diseño del tratamiento biológico en refinerías, a diferencia del tratamiento de ARM, se deben considerar tres factores adicionales: Casi toda la DBO_5 está en forma disuelta; la relación DQO/ DBO_5 varía ampliamente, con una fracción adicional de DQO que se convierte en biodegradable con el incremento en la edad del lodo; y los valores de DBO_5 son bajos (60-90 mg/L) en comparación con las ARM (100-400 mg/L) presentando variaciones irregulares considerables durante un mes determinado. Por lo anterior, el tratamiento es específico para cada situación.

3.4.1 SISTEMAS DE TRATAMIENTO BIOLÓGICO AEROBIO

Los procesos biológicos más comúnmente utilizados en la industria del petróleo son: Lagunas de oxidación o lagunas de aireación; lodos activados de cultivo en suspensión con carga media, carga baja o aeración alta; cultivo fijo sobre filtros percoladores (material ordenado o aleatorio); y cultivo fijo sobre filtro granular biológico. En refinerías el tratamiento biológico es únicamente bajo condiciones aeróbicas, el cual se lleva a cabo bajo el mecanismo general del tratamiento de ARM (Berné y Cordonnier, 1995).

El tratamiento biológico involucra generalmente agua que después del tratamiento fisicoquímico aún contiene DBO_5 de al menos 100 mg/L, lo que equivale a la posible producción de por lo menos 40 a 50 mg/L de lodo activado.

La aireación en el tratamiento biológico tiene una triple función: Proveer de oxígeno a las bacterias, agitar los lodos activados y poner en contacto a los microorganismos con el sustrato. Existen muchos tipos de sistemas de aireación, los dos más comunes son: Aireador de superficie de eje vertical y baja velocidad (40-100 rpm) mediante un motor reductor y los sopladores de aire mediante unidades de presurización o compresores que inyectan el aire en el fondo del tanque de aireación donde es distribuido mediante difusores.

Las lagunas aireadas utilizan aireación mecánica o difusión de aire para suplir el oxígeno manteniendo la totalidad de los sólidos en suspensión, en las lagunas de oxidación la aireación se produce por la transferencia natural o artificial acelerada de oxígeno. El proceso en ambas es básicamente un proceso de lodos activados sin recirculación, por lo tanto, también se utiliza la cinética bioquímica para formular las ecuaciones de diseño.

El tratamiento por lodos activados con tiempo de residencia de 10 a 24 h y lodos de edad avanzada (tiempo de retención de lodos grande) tiene un efecto buffer que permite: La disminución del 90 al 97 % de la DBO_5 , oxidación catalítica completa de sulfuros a tiosulfatos, mejor eliminación de fenoles, cianuros y sulfocianuros y la reducción de DQO más allá de la simple equivalencia con la DBO_5 eliminada. En contraste, las desventajas de los lodos activados son: La no sedimentación de lodos cargados con HC, el área ocupada por los tanques de sedimentación y aireación, el riesgo de contaminación atmosférica por aerosoles, la sensibilidad que tiene al efecto shock y la necesidad de monitorear el tratamiento y el lodo en exceso (Berné y Cordonnier, 1995).

3.4.1.1 FACTORES QUE AFECTAN EL TRATAMIENTO BIOLÓGICO

Primero que nada se debe remover adecuadamente los HC insolubles en el tratamiento fisicoquímico. De lo contrario estos podrían afectar la sedimentación de los lodos activados o tapar los filtros percoladores. Una concentración de HC mayor al 10% en lodos activados es inaceptable para cualquier sistema de tratamiento biológico. También se debe remover los metales tóxicos (Cu, Zn, Pb), los cuales pueden ser removidos en el tratamiento fisicoquímico, generalmente precipitados como hidróxidos con la adición de óxido de calcio o sosa cáustica, sin embargo, se prefiere la co-precipitación con $\text{Fe}(\text{OH})_3$ o $\text{Al}(\text{OH})_3$. Ciertos materiales tienen que ser precipitados como sulfuros o sulfatos, o precipitar en formas oxidadas o reducidas. Métodos alternativos de remoción de metales pesados incluyen: intercambio iónico, adsorción con carbón activado y ósmosis inversa (CNMA, 1998). Las cuatro causas restantes que afectan el tratamiento biológico y que deben ser evitadas son (Berné y Cordonnier, 1995):

- Variaciones drásticas de temperatura en un intervalo de tiempo de pocas horas.
- pH menor de 6.5 causa el rompimiento de flóculos o hace difícil su sedimentación, debe mantenerse de 6.8 a 7.8. Para ello puede agregarse bicarbonatos fuertes. La posibilidad de fermentación ácida (oxidación de tiosulfatos o nitrificación) debe prevenirse.
- Efecto shock debido a la variación repentina de salinidad, ya que el sistema de tratamiento trata con concentraciones de 20 a 100 mg/L y no pueden de ninguna manera aguantar descargas repentinas de fenoles provenientes de sosas gastadas por un par de horas. Lo mismo pasa con concentraciones superiores de 20 a 30 mg/L de S^{2-} .
- La dilución periódica de agua de proceso que ocasionaría el arrastre de grandes cantidades de lodo en el tanque de aireación sin poder ser recirculado, mientras que el nivel de DBO_5 a la entrada del tanque permanezca bajo.

Los problemas de operación que deben resolverse son:

- La sedimentación de lodos deficiente debido a una velocidad de decantación alta de SS del agua, ya sea por la estructura coloidal de los SS o por el abultamiento de lodos y,
- La formación de espumas, que además de causar problemas de operación, disminuye el coeficiente de transferencia de oxígeno dando lugar a la formación de flóculos de estructura fina que no son sedimentados en el sistema de lodos activados.

Las espumas son generadas por el uso excesivo de agentes demulsificantes o determinados agentes floculantes orgánicos en el tratamiento anterior, por la presencia de surfactantes

aniónicos o catiónicos, por la concentración excesiva de productos intermedios del metabolismo de compuestos carbohidratados, entre otros (Berné y Cordonnier, 1995).

3.4.2 REMOCIÓN BIOLÓGICA DE NITRÓGENO

El efluente general de refinerías tiene un contenido de N menor a 100 mg/L por lo que no se justifica el agotamiento (stripping) con vapor, aire o gases de chimenea para extraer el amoníaco o compuestos orgánicos volátiles de la corriente. Por tanto el tratamiento del efluente se lleva a cabo mediante dos etapas: Nitrificación y desnitrificación.

La descomposición del N orgánico en N amoniacal debe realizarse antes de la nitrificación de NH_4^+ , la cual tiene lugar en dos etapas:

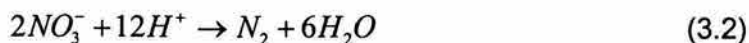
- Oxidación de NH_4^+ a NO_2^- (Bacterias nitrosomonas)
- Oxidación de NO_2^- a NO_3^- (Bacterias nitrobacter)

Estas bacterias son autótrofas, esto es, crecen por la oxidación de componentes inorgánicos. Las bacterias nitrosomonas se reproducen mucho más lento que las nitrobacter, por lo que la primera reacción es determinante. La reacción global es de acidificación y por tanto se consume la alcalinidad del agua, la cual debe ser compensada.



La demanda teórica de O_2 es 4.2 mg/mg de nitrógeno. La acidez equivalente producida está alrededor de 0.11 meq/L por gramo de N- NH_4^+ nitrificado. Es necesario tiempos de retención de lodos largos. Por otro lado el volumen del tanque de aireación de los lodos activados deberá definir una carga baja o de aireación extensa, con alimentación de flujo pistón. La carga de N deberá considerar intervalos de 50 a 240 g/día por kg de sólidos volátiles (Berné y Cordonnier 1995), debido a las condiciones relativamente rigurosas de pH y temperatura que deben mantenerse dentro de un tiempo relativamente largo de aclimatación.

La desnitrificación tiene lugar debido a la acción de microorganismos anaerobios facultativos heterotróficos que consiguen sus nutrientes de substratos orgánicos y el uso del oxígeno de los nitratos. La presencia de oxígeno disuelto inhibe su crecimiento. La reacción que se desarrolla en tanques anóxicos o filtros biológicos es:



En las ARR la DBO₅ existente puede no ser suficiente por lo que es necesario complementar los substratos orgánicos por una fuente externa (etanol, metanol, glucosa, etc). El sistema de nitrificación-desnitrificación por lodos activados incluye un tanque anóxico, con la posible adición de substrato orgánico y un tanque de aireación extendida con la adición de agentes neutralizantes.

La adición de carbohidratos en el ARR, como la glucosa, son efectivos para enriquecer las bacterias nitrificantes para la oxidación de N-NH₄⁺ a nitrito, mientras que material proteico, como la levadura, es un agente efectivo para enriquecer o estimular el crecimiento de bacterias nitrobacter para acelerar la oxidación de nitrito a nitratos (Hung-Yuan et al., 1993).

3.5 TRATAMIENTOS TERCIARIOS

En las plantas de tratamiento de ARR el tratamiento terciario se usa después del secundario para reducir el contenido bacterial, color, olor, SS y DQO remanentes y en algunos casos, trazas de fenoles y compuestos orgánicos presentes. Se tiene un amplio número de procesos para cumplir estos objetivos (Figura 3.4). Algunos ejemplos son: Cloración, adsorción sobre carbón activado, tratamiento fisicoquímico con coagulantes inorgánicos en lugar de orgánicos, y una gran variedad de agentes oxidantes (H₂O₂, O₃, entre otros).

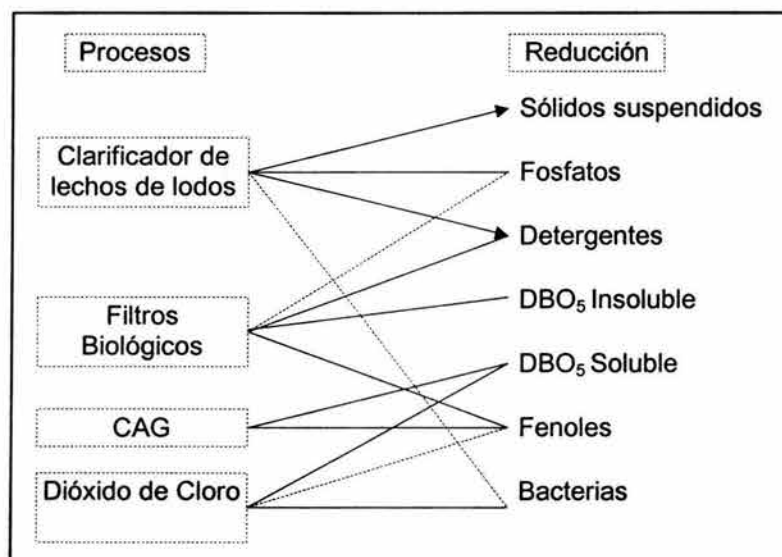


Figura 3.4 Tratamientos terciarios (Berné y Cordonnier, 1995)

4 CASO DE ESTUDIO

Durante los últimos años, Pemex-Refinación ha implementado diferentes programas y proyectos orientados principalmente en una política de mejoramiento en la prevención de la contaminación. Uno de los principales objetivos de estos programas es obtener la operación en la refinería a “Descarga Líquida Cero”, mediante la implementación de tratamiento de aguas residuales para reúso interno en torres de enfriamiento y la desmineralización de agua de mar como fuente alternativa de agua para la generación de vapor. Esto permite una reducción significativa de descarga de agua contaminada y la mejora en la calidad de éstas a las fuentes naturales o artificiales (Barón et al., 2000).

La Figura 4.1 muestra un esquema del uso de agua y el reúso de agua residual propuesto para una Refinería. El equipo requerido para el tratamiento de agua residual así como la nueva fuente de agua (agua de mar) están interconectadas con la instalación existente y usuarios de acuerdo al plan de manejo de agua.

4.1 DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS

La planta de tratamiento de aguas (PTA) de estudio surge como resultado del proyecto de uso integral de agua de una refinería. Las líneas de tratamiento de aguas que integran la planta para reducir el consumo de agua y generar un menor volumen de residuos de son:

1. Tratamiento de aguas residuales de la Refinería (ARR) para reúso principalmente en torres de enfriamiento (biológico y fisicoquímico).
2. Tratamiento de agua de mar para generación de vapor (desmineralización por ósmosis inversa).
3. Tratamiento de lodos (deshidratación de lodos)

La Refinería cuenta con un sistema API y unidades de flotación como tratamiento previo del agua residual. El efluente de este pretratamiento se descarga en lagunas de oxidación y de ahí se bombea a la Planta de Tratamiento de Aguas al tren de tratamiento biológico fisicoquímico.

A continuación se describen los principales sistemas que conforman los trenes de tratamiento. Un esquema simplificado de los trenes de tratamiento de la PTA se presenta en las Figuras 4.2, 4.3 y 4.4.

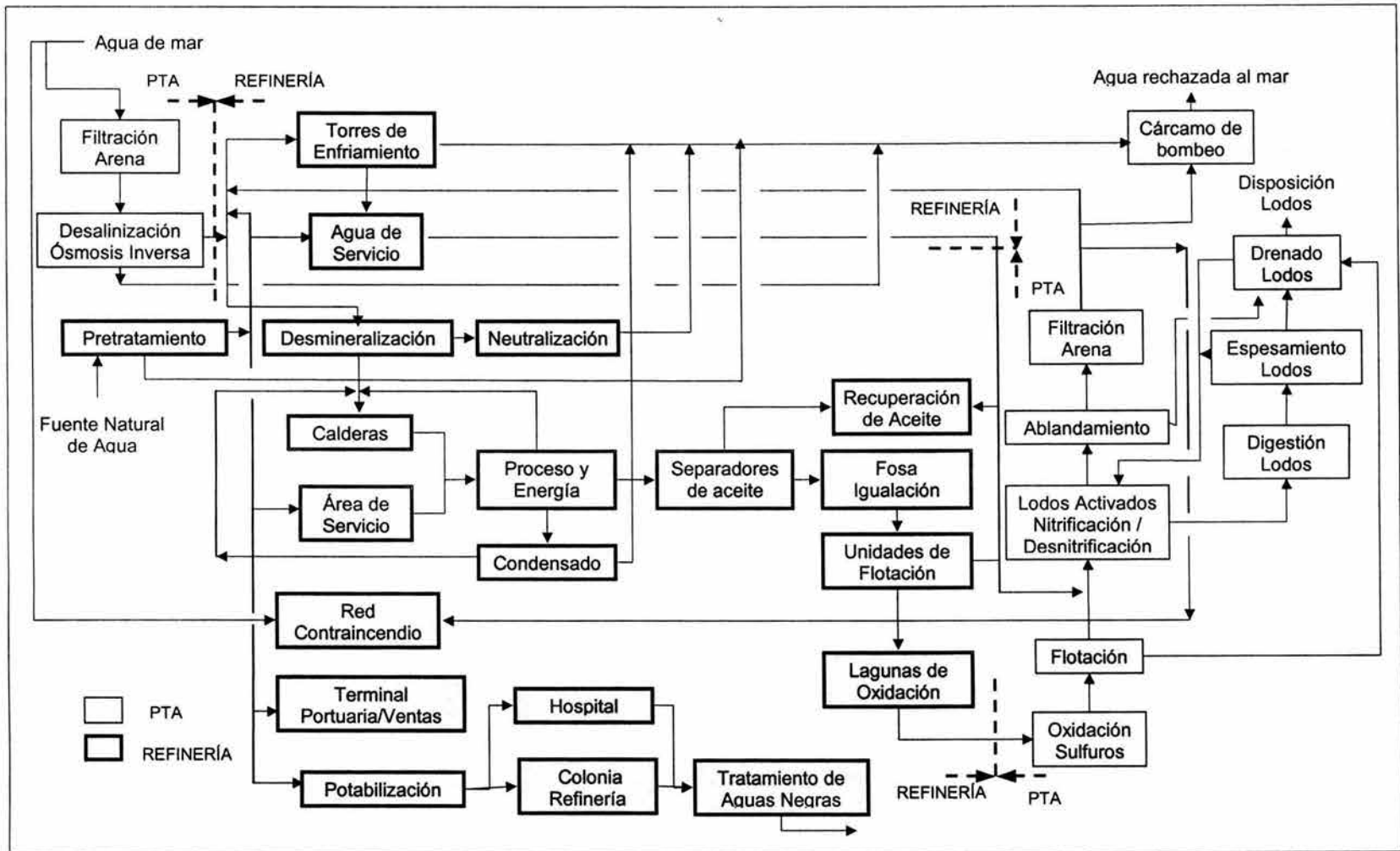


Figura 4.1 Uso y reúso de agua en la Refinería de estudio (Adaptado de Barón et al., 2000).

4.1.1 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

El flujo de diseño de alimentación al tren de tratamiento de aguas residuales (biológico-fisicoquímico) de la PTA es de 100 L/s. El efluente tratado de éste se envía en su totalidad a la Refinería para su reúso en torres de enfriamiento y servicios. La finalidad principal de este tren de tratamiento es la remoción de sulfuro, nitrógeno y materia orgánica, para reducir al mínimo cualquier problema potencial que reduzca la eficiencia de transferencia de calor en las torres de enfriamiento.

El influente a tratar llega de la refinería al tanque de influente. De este tanque es bombeado hasta el tanque de oxidación de sulfuros. En caso de que el influente no cumpla con los parámetros de diseño, como es flujo en exceso, éste se derramará y será bombeado hacia el mar, y en el caso de contaminantes en exceso, se regresa la totalidad del flujo contaminado a la refinería y se impide su entrada a la planta.

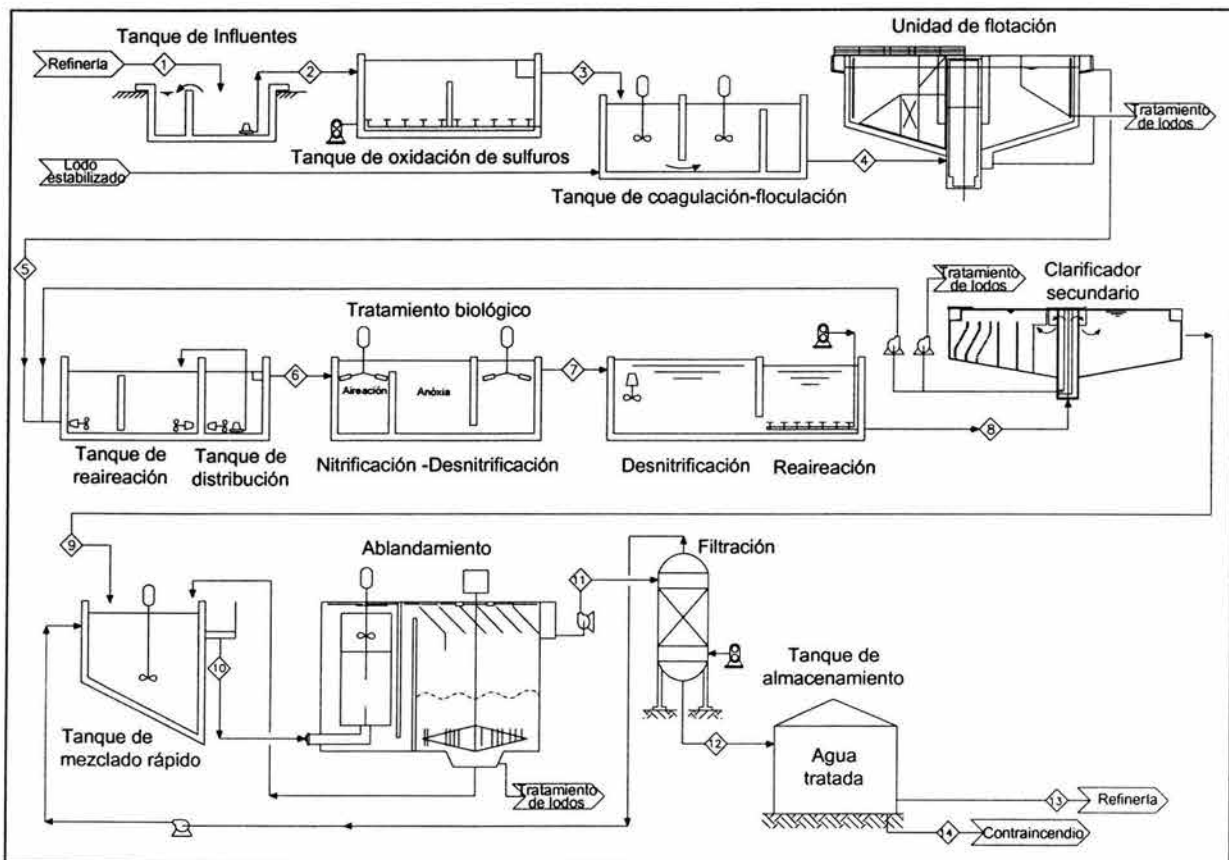


Figura 4.2 Tren de tratamiento de ARR: Biológico – Fisicoquímico (Adaptado de Barón et al., 2000).

4.1.1.1 OXIDACIÓN DE SULFUROS

La remoción de sulfuros es requerida para garantizar el funcionamiento correcto del proceso biológico. El pH se ajusta entre 8 y 9 con sosa NaOH en el tanque de influentes y se inyecta cloruro férrico FeCl_3 como catalizador con un tiempo de retención hidráulica de 2 horas en el tanque de oxidación, equipado con difusores de aire con la finalidad de asegurar una buena agitación que evite la formación de depósitos y la aportación de oxígeno requerido para la oxidación de los sulfuros a tiosulfatos y sulfatos. La eliminación se realiza precipitándolos como sales de hierro.

4.1.1.2 TRATAMIENTO FISICOQUÍMICO

El tratamiento fisicoquímico está integrado por un sistema de coagulación-floculación-flotación. El objetivo principal de este sistema es la remoción de hidrocarburos y sólidos suspendidos. En el tanque de coagulación-floculación se dosifica para la formación de los flóculos agentes coagulantes y floculantes, con un tiempo de residencia de 6 y 5 minutos, respectivamente. En caso de existir sulfuros residuales en exceso se dosifica cloruro férrico FeCl_3 . En este tanque se recirculan los lodos biológicos en exceso del tanque de estabilización de lodos con la finalidad de lograr un preespesamiento y mezclado con los lodos primarios, contando con una salida única de lodos que contribuye a disminuir el volumen de almacenamiento. También se recircula el agua eliminada de la deshidratación de lodos.

Para la separación de las partículas se cuenta con dos unidades de flotación, con capacidad del 50% del flujo nominal cada uno. El líquido a tratar que contiene materias en suspensión se inyecta en la base del flotador, en donde se mezcla con microburbujas que se obtienen de la unidad de presurización. Las materias en suspensión se fijan a las microburbujas reduciendo su densidad aparente relativa a un valor inferior a la del líquido y suben a la superficie para su posterior evacuación por barrido superficial en una canaleta periférica de recuperación de lodos.

Finalmente el agua de derrame se envía a tratamiento biológico mientras que los lodos producidos se envían a tratamiento. Para compensar la cantidad de fósforo que requiere el proceso biológico y suministrar el carbono para la desnitrificación, se dosifica a la corriente de derrame ácido fosfórico H_3PO_4 y metanol CH_3OH . Las dosis varían de acuerdo a la cantidad de nitrógeno amoniacal.

4.1.1.3 TRATAMIENTO BIOLÓGICO

El objetivo del tratamiento biológico es eliminar materia orgánica y nitrógeno amoniacal (NH_4^+), para lo cual el proceso consiste en una nitrificación-desnitrificación por lodos activados. Se cuenta con dos líneas de tratamiento del 50% del flujo nominal cada una. Cada línea está compuesta de dos reactores concéntricos, el interior es una zona de anoxia en la que se lleva a cabo la desnitrificación y el exterior es una zona aireada en donde se realiza la nitrificación.

El influente entra en la parte central (zona de anoxia) del reactor, donde se homogeneiza agitando lentamente con una recirculación correctamente nitrificada de licor mixto. En caso de no cumplir con las necesidades de alcalinidad del proceso, existe la posibilidad de inyectar sosa (NaOH) a la entrada de los tanques de aireación. La desnitrificación requiere una aportación de energía en forma de carbono asimilable. Por lo tanto, el grado de nitrificación en este tanque está limitado por la poca contaminación carbonatada del influente. Después de la zona de anoxia, una vez eliminados los nitritos, el influente pasa a la zona de aireación por el vertedor ubicado a un lado de la pared de separación, cruza toda la zona aireada, (en donde el nitrógeno amoniacal se nitrifica) y sale por el vertedor del otro lado de la pared de separación hacia el tanque de desnitrificación.

Para lograr la remoción requerida de nitrógeno se consideró zonas adicionales de anoxia y reactivación aerobia. El licor mixto se desnitrifica en el tanque de desnitrificación (anoxia y agitación lenta). La desnitrificación tiene como objetivo disminuir la concentración de nitritos que se obtienen después de la nitrificación. Si no se realiza así, la concentración obtenida de nitritos y la temperatura ambiente promedio del lugar, favorecerían la desnitrificación en el clarificador secundario, lo que tendría como resultado la flotación de lodos biológicos (efecto negativo en la clarificación).

El efluente pasa al tanque de reaireación, donde se inyecta aire comprimido para asegurar la reaireación del efluente y evitar la producción de sedimentos anaerobios en el fondo de los clarificadores. En este tanque se continuará la desnitrificación agregando metanol como fuente de carbono. El sistema de aeración aporta el oxígeno necesario para que las bacterias se desarrollen y proliferen, además de la agitación hidráulica necesaria para asegurar que la masa biológica quede en suspensión. Como se ha mencionado, una parte del influente nitrificado se envía por bombeo a la zona de anoxia (recirculación de licor mixto) para su desnitrificación.

El efluente del tanque de reaireación entra en el clarificador secundario por su parte central inferior. El agua clarificada se recolecta a través de un vertedor en la canaleta perimetral. Una parte de ésta es almacenada y dispuesta para alimentar a la siguiente etapa de tratamiento, y otra se utiliza para el lavado de filtros banda y agua para riego. Los lodos sedimentados se reciben en el tanque de biosólidos. Los lodos en exceso se bombean hacia el tanque estabilización de lodos.

Es importante reducir el tiempo de permanencia de estos lodos en el clarificador con el fin de evitar posibles problemas generados por fenómenos de anaerobiosis. Por ello, existen numerosos puntos de succión de lodos depositados para acelerar el retorno de los mismos y almacenarlos en el centro del aparato.

Los lodos extraídos de cada clarificador se almacenan en el cárcamo de lodos, donde la mayor parte es reciclada a los tanques de distribución, y una parte del flujo (lodos en exceso) se envía directamente hacia el tanque de estabilización de lodos, mismo que cuenta con un sistema de aeración mediante difusores para asegurar la estabilización de los lodos en exceso, antes de recircularlos al tanque de coagulación.

El agua producida por el tratamiento biológico queda a disposición para los siguientes servicios: Lavado de filtro banda, agua para riego y alimentación del tratamiento fisicoquímico. Para evitar el desarrollo de algas en esta línea de tratamiento, se dosifica hipoclorito de sodio.

4.1.1.4 ABLANDAMIENTO

El objetivo de este tratamiento es la remoción de dureza, así como el mejoramiento de la calidad del agua tratada, ya que se reduce significativamente la materia orgánica coloidal, turbiedad y el contenido bacteriano.

El influente proveniente del tratamiento biológico se dosifica de cloruro férrico FeCl_3 y cal Ca(OH)_2 en el tanque de mezclado rápido, con un tiempo de contacto suficiente para la reacción. En este tanque se recircula agua de retrolavado de filtración y eventualmente lodos reciclados del equipo de ablandamiento.

El efluente del tanque de mezclado rápido se alimenta a dos reactores de clarificación (equipo de ablandamiento) de una capacidad del 50% del flujo nominal cada uno. Las funciones de este equipo son: El mezclado rápido de polímero floculante y carbonato de sodio Na_2CO_3 con el agua (floculación), clarificación laminar (decantación) y concentración de lodos mediante un

sistema de rastras. Cuenta con una recirculación de lodos externa y módulos laminares que permiten obtener un floculo más denso. Los lodos de fondo en exceso son extraídos por bombeo y enviados al cárcamo de lodos. El agua cruza los módulos laminares de sección hexagonal y es recuperada en canaletas vertedoras que descargan en una canaleta central de agua decantada, a partir de la cual pasan a la siguiente etapa del tratamiento.

4.1.1.5 FILTRACIÓN.

Para acondicionar el efluente de tratamiento fisicoquímico para enviarlo a la etapa de filtración, se dosifica ácido sulfúrico H_2SO_4 para regular el pH y cloruro férrico $FeCl_3$ en forma separada sobre cada filtro, únicamente durante la fase de maduración. El agua acondicionada se envía a los filtros verticales de arena, en los que se elimina la turbiedad que se pudiese fugar del equipo de ablandamiento, especialmente los flóculos ligeros. Para ahorrar agua de lavado y energía eléctrica, estos filtros se lavan con una mezcla de aire y de agua tratada. Los efluentes de retrolavado de los filtros son recuperados y reciclados hacia el tanque de mezclado rápido.

El agua producida por el tratamiento fisicoquímico se almacena en el tanque de agua tratada y queda a disposición para los siguientes servicios: Recirculación a la Refinería para su reuso en torres de enfriamiento, suministro a la red de agua contra incendio de la PTAR, lavado de los filtros verticales y alimentación a la red de agua de servicio para dilución de los reactivos y lavado de tuberías. Al agua que se envía a la Refinería se le dosifica hipoclorito de sodio $NaClO$ como desinfectante. Esta dosis debe asegurar la cantidad de 1 ppm de cloro residual que solicita la Refinería.

4.1.2 DESMINERALIZACIÓN DE AGUA DE MAR

La desmineralización de agua de mar por ósmosis inversa tiene como finalidad abastecer a la Refinería de agua desalada. Existen tres pozos playeros que permiten la filtración natural a través de capas de arena para evitar daños a las membranas, las cuales son muy sensibles a ensuciamiento y daños causados por sólidos suspendidos y aceites (hidrocarburos en este caso). El flujo de diseño de entrada al proceso es de 352 L/s.

4.1.2.1 DESINFECCIÓN Y ACIDIFICACIÓN

Para evitar el crecimiento biológico que pudiera provocar ensuciamiento en las membranas se adiciona hipoclorito de sodio $NaClO$ como desinfectante a la corriente de entrada. Después se adiciona ácido sulfúrico H_2SO_4 para reducir el riesgo de incrustación y precipitación de sales.

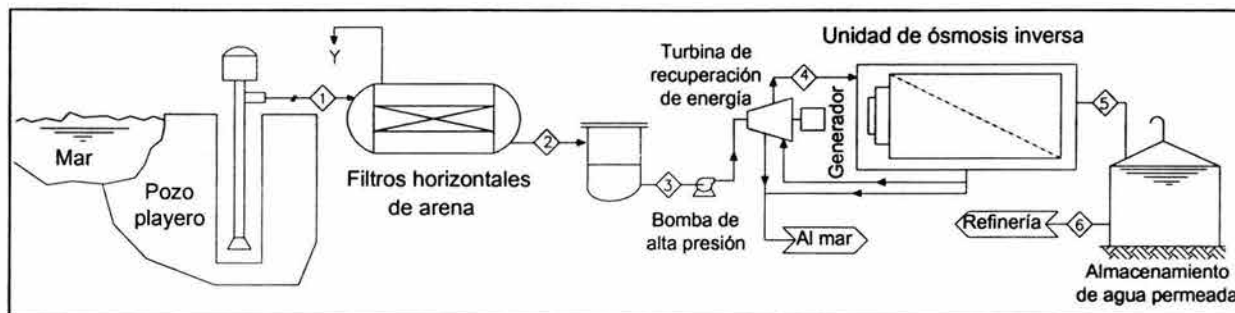


Figura 4.3 Tren de desmineralización de agua de mar (Adaptado de Barón et al., 2000).

Finalmente se dosifica periódicamente bisulfuro de sodio NaHSO_3 para evitar el crecimiento biológico en los filtros, conexiones y tuberías.

4.1.2.2 FILTRACIÓN Y ACONDICIONAMIENTO

El agua desinfectada se alimenta a tres filtros horizontales de arena que operan en paralelo con una capacidad del 30% del flujo nominal cada uno. En estos se remueven los sólidos suspendidos remanentes. En este se adiciona cloruro férrico FeCl_3 para provocar coagulación sobre la cama filtrante y remover fácilmente los flóculos, mejorando significativamente la filtración. El agua de retrolavado de filtros es enviada de retorno al mar. El efluente se acondiciona mediante la adición de un polímero anti-incrustante para evitar la precipitación de sales a la entrada de los filtros cartucho que retiene partículas superiores a 5 micras. El efluente de estos filtros se dosifica con bisulfuro de sodio NaHSO_3 para eliminar el cloro residual que pudiera dañar los módulos de ósmosis inversa.

4.1.2.3 UNIDAD DE ÓSMOSIS INVERSA.

Debido a que la salinidad del agua de mar es muy elevada (36 g/L), es necesario emplear presiones muy altas (aproximadamente 75 bares) para obtener agua de buena calidad en los módulos de ósmosis. Por esta razón el influente se bombea a través de bombas de alta presión y turbinas de recuperación de energía.

La unidad de ósmosis tiene la finalidad de remover los sólidos disueltos totales (SDT) para alcanzar una conductividad final de $300 \mu\text{S}/\text{cm}$, éste consta de dos pasos. El primer paso de ósmosis inversa consta de 36 tubos con 216 membranas; y el segundo con tres etapas; la primer etapa consta de 6 tubos; la segunda de 3 tubos y la tercer etapa consta de 1 tubo.

En el primer paso de ósmosis inversa se logra recuperar el 34.77 % del agua producto de alta pureza (permeado) respecto a la solución salina alimentada. El agua permeada sale con una

concentración de 350 ppm de sólidos disueltos. El agua procedente del rechazo de ósmosis se envía de retorno al mar. El agua desalada es enviada al tanque cerrado de aeración natural y posteriormente al tanque de almacenamiento de agua desalada para ser enviada a la Refinería.

La microfiltración, es una medida de seguridad y no se considera como una etapa del tratamiento, se utiliza en el caso de contaminación accidental que podría provocar el atascamiento de los módulos de ósmosis inversa.

4.1.3 TRATAMIENTO DE LODOS

El tratamiento de agua residual genera dos tipos de lodos: Lodos fisicoquímicos provenientes del ablandamiento y remoción de carbonatos, y la mezcla de lodos del tratamiento primario y secundario (primario+biológico). Estos son deshidratados después de una apropiada concentración y estabilización para la reducción de volumen, así como de los costos de transporte y disposición.

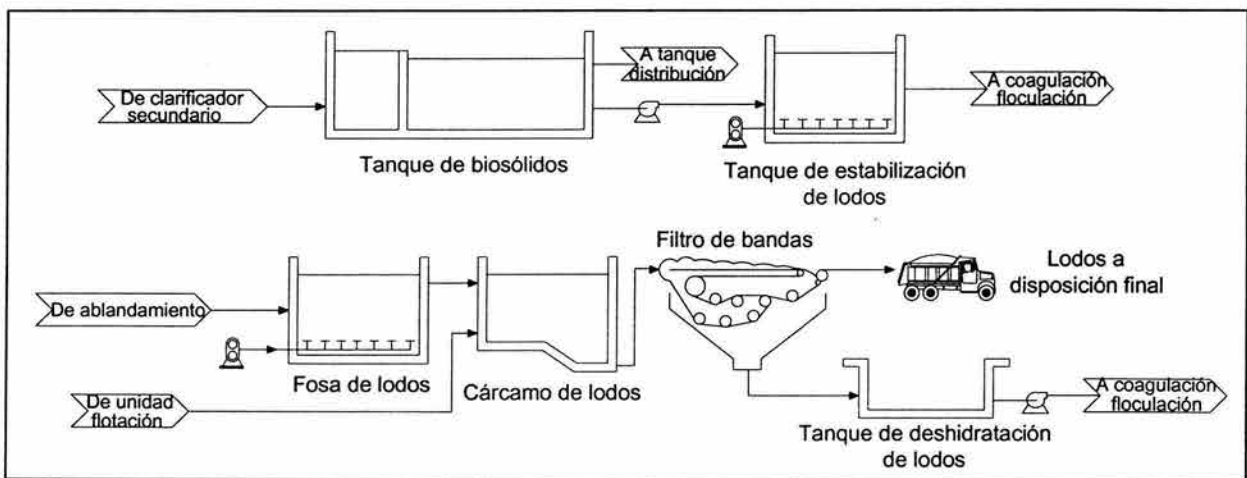


Figura 4.4 Tratamiento de lodos (Adaptado de Barón et al., 2000).

4.1.3.1 LODOS BIOLÓGICOS

Los lodos en exceso provenientes del tratamiento primario son extraídos de la unidad de flotación y se almacenan en la fosa de lodos, misma que cuenta con una agitación mediante aire antes de ser bombeados al tanque de almacenamiento de lodos. Los lodos biológicos extraídos de los clarificadores secundarios se almacenan en el tanque de biosólidos, donde la mayor parte es reciclada a los tanques de distribución, y una parte del flujo es enviada directamente hacia el tanque de estabilización de lodos, mismos que cuentan con un sistema de aireación para asegurar la estabilización de lodos en exceso antes de recircularlos al tanque de

coagulación. Esta solución permite lograr una perfecta homogeneización de los lodos primarios con los lodos biológicos.

4.1.3.2 LODOS FISICOQUÍMICOS

La mayor parte de los lodos extraídos de cada reactor de clarificación (tratamiento fisicoquímico) es reciclada hacia el tanque de mezclado rápido y el resto se envía al cárcamo de lodos, en el que se homogenizan con los lodos provenientes del tratamiento biológico para después enviarlos hacia el filtro banda.

4.1.3.3 FILTRO BANDA

El lodo proveniente del cárcamo de lodos se dosifica con polímero para floculación, el cual es introducido en la base del floculador. En la parte superior del floculador se derraman los lodos sobre la tela inferior de la zona de drenaje. El agua separada del lodo escurre por gravedad sobre la tela filtrante (nivel de filtración del orden de 200 a 400 micrones). Más adelante los lodos son atrapados entre la tela inferior y la tela superior en una entrada ajustable en forma de cuña que asegura una primera compresión progresiva hasta comprimirse debido a la tensión de las telas sobre el tambor. Las dos telas pasan seguidamente por una serie de rodillos donde sus pequeños diámetros permiten aumentar la presión de secado y al mismo tiempo asegurar un efecto cortante que rompe la estructura de los lodos, abriendo canales de drenaje en la torta y mejorando la deshidratación final. A la salida, las dos telas se separan y la torta es desprendida por dos cuchillas.

Los lodos deshidratados son recolectados sobre una banda transportadora, la cual descarga sobre unos contenedores metálicos. Estos contenedores son recolectados por camiones para disposición final en un relleno sanitario.

El lavado de las telas está asegurado permanente por medio de agua a presión inyectada por medio de difusores. El agua de lavado de las bandas, así como el agua filtrada proveniente de los lodos son recuperadas en el tanque de agua de desecho antes de ser reciclada hacia el tanque de coagulación.

4.1.4 EQUIPOS Y REACTIVOS

En las Tabla 4.1 y 4.2 se presentan las características de diseño de los equipos de los trenes de tratamiento y la Tabla 4.3 muestra el consumo de reactivos en la PTAR.

Tabla 4.1 Características de diseño del tren biológico-fisicoquímico y del tratamiento de lodos

Equipo	Largo m	Ancho m	Altura m	Volumen m ³		TRH min	Presión kg/cm ²	Flujo L/S
				Total	Útil			
Tanque de influentes	3.2	2.5	4.0	27		3		
Tanque de oxidación	8	8	6.5	416	360	120		100
Tanque de coagulación	3.8	3.	3.2	40	36.5	5		100
Tanque de floculación	3.8	3	3.2	36.5	30	5		100
Tanque de flotación (2)	φ=8		2.25		156.5	40		50
Tanque de presurización	φ=0.61		1.09				7.0	100
Tanque de reaireación	3.8	1.5	5.52	31.4	20			
Tanque de distribución	2	1.5	5.52	16.5	13.6			100
Tanques de nitrificación (2)	φ=13.5		4.58	655	546	60		50
Tanques de desnitrificación(2)	φ=28		4.58	2083	1629	270		50
Tanque de desnitrificación	16	8.5	4.87	662	521	43		100
Tanque de reaireación	8.5	3.8	4.87	157	120	10		100
Clarificador secundario (2)	φ=22		3.95		1330	221		50
Tanque de mezclado rápido	3.8	3.8	4.13	59.7	51	8		100
Tanque de ablandamiento (2)								50
Reactor	3.45	3.45	5.06		54	15		
Floculador	5.8	1.05	4.13		27	8		
Clarificador	5.8	5.8	5.06		153	44		
Filtros verticales a presión (3)	φ=4		2.2			Máx 24 h	4 /	33.3
Tanque de agua tratada	φ=27.5		10	5936	5000			100
Tanque de biosólidos				200				100
Tanque estabilización de iodo				200				100
Fosa de lodos		2	3.2	24.3	20			100
Tanque agua de filtro prensa	3	2	3.1	18.5	10			100
Cárcamo de lodos	7		5	192	178			100
Filtro prensa (Lodo generado)		2*						5.6**

φ = diámetro

*Ancho de banda

**ton/día

Tabla 4.2 Características de diseño del tren de ósmosis inversa

Equipo	Diámetro m	Altura m	Volumen Útil m ³	Presión kg/cm ² Entrada / salida / rechazo	No. tubos /membranas	Flujo m ³ /h Entrada / Salida / Rechazo
Pozos playeros	5					710 //
Filtros horz. de arena	3.5	10	1.02	6 / 7		
Filtro cartucho	0.76	1.92				
Primer paso de OI				73.8 / 14.5 / 192	48 / 288	351 / 159 / 192
Segundo paso de OI*						
Etapa 1				73.8 / 14.5 / 73.8	48 / 288	351 / 159 / 192
Etapa 2				12.0 / 1.70 / 10.0	6 / 18	32.6 / 20 / 12.6
Etapa 3				10.0 / 1.70 / 8.50	1 / 6	12.6 / 4.2 / 8.4
Turbina recup. energía Alimentación Recuperación				52.3 / 73.8 / 72.6 / 7.7 /		351 / 351 / 192 / 192 /
Tanque agua permeada	27.5	10	5000			

* No está en funcionamiento

Tabla 4.3 Consumo de reactivos en la PTAR

Equipo	Reactivo	Dosis ppm	Función
Tanque de influentes	NaOH	182	Ajuste de pH (8-9)
Tanque de oxidación	FeCl ₃	5	Catalizador para la oxidación de sulfuros
Tanque de coagulación	Polímero	7	Coagulante
	FeCl ₃	5	Oxidación sulfuros residuales
Tanque de floculación	Polímero	1	Floculante
Tanques de nitrificación	H ₃ PO ₄	1.03	Compensar fósforo
	MeOH	36	Suministro de carbón (energía)
Clarificador secundario	Polímero	2	Mejorar clarificación
Tanque mezclado rápido	NaClO	7	Evitar desarrollo de algas (Influente)
	FeCl ₃	30	Coagulación
	Ca(OH) ₂	147	Remoción de dureza carbonatada
Tanque de ablandamiento	Polímero	0.5	Floculante durante periodo de maduración
	Na ₂ CO ₃	85	Remoción de dureza no carbonatada
Filtros verticales a presión	H ₂ SO ₄	60	Regular el pH
	FeCl ₃	5	Coagulante para mejorar la filtración
Tanque de agua filtrada	NaClO	5-7	Desinfectante
Corriente entrada tren OI	NaClO	1	Desinfectante
	H ₂ SO ₄	10	Evitar incrustación y precipitación de sales
	NaHSO ₃	500	Evitar crecimiento biológico
Filtros horiz. de arena	FeCl ₃	5	Coagulante para mejorar filtración
Filtro cartucho	Polímero	5	Anti-incrustante (Influente)
	NaHSO ₃	3	Declaración (Efuyente)
Filtro banda	Polímero	3	Floculante para mejorar secado de lodos

4.2 EVALUACIÓN TÉCNICA DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS

La evaluación técnica del funcionamiento de la planta de tratamiento de aguas de estudio tiene como objetivos principales:

- Revisar el esquema actual del tratamiento de aguas residuales y desmineralización de agua de mar.
- Determinar si los sistemas de tratamiento están operando adecuadamente para cumplir los requerimientos de calidad de agua solicitada por la Refinería, considerando las condiciones actuales del agua residual y de mar.
- Elaborar propuestas de mejora para obtener una operación eficiente de la planta.

En la Figura 4.5 se muestra el diagrama de actividades para la evaluación técnica de la planta de tratamiento de aguas.

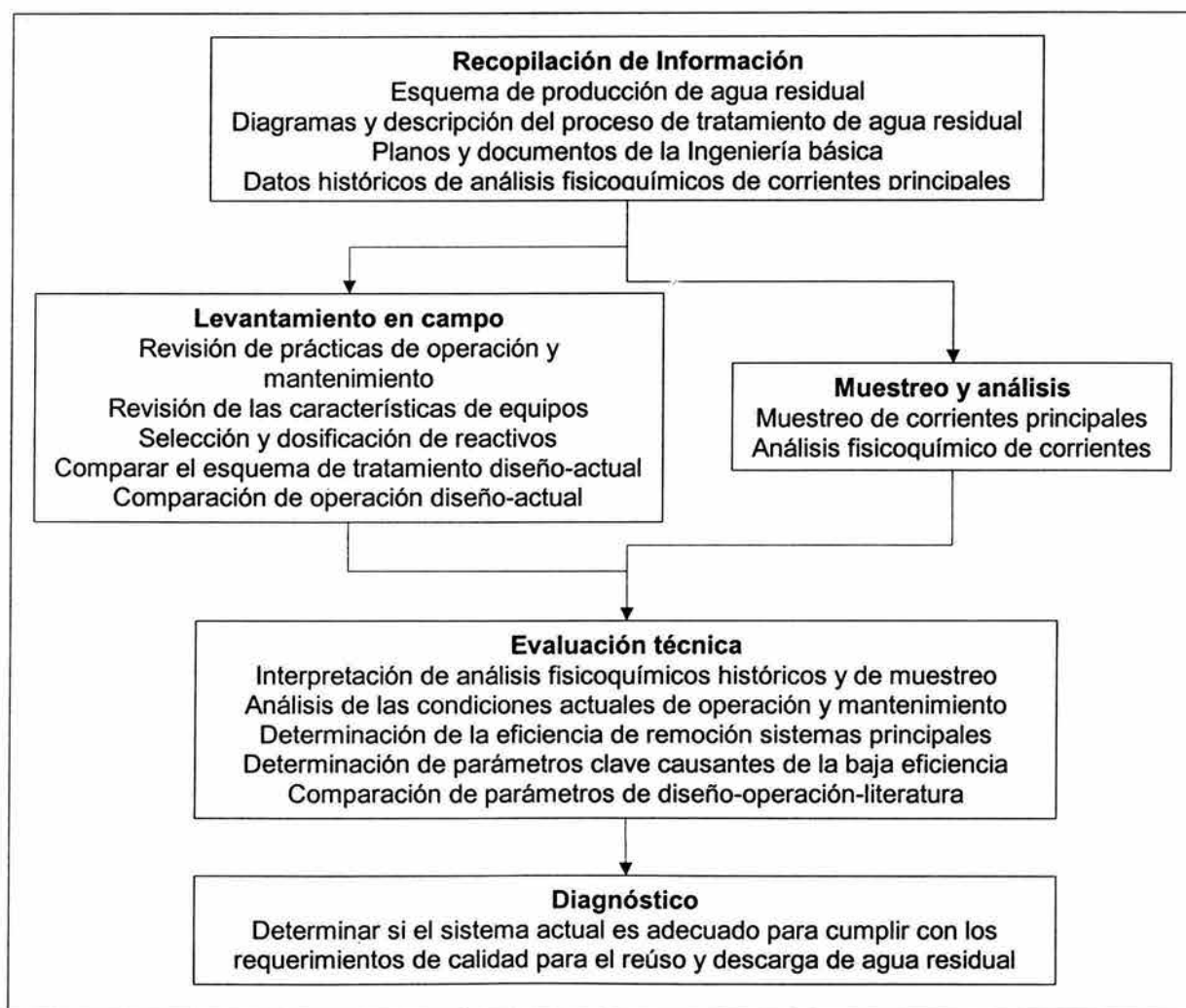


Figura 4.5 Diagrama de actividades para la evaluación técnica

Para cumplir los objetivos, se analizaron las características de los sistemas presentes en la PTA con base en los documentos y planos que conforman la ingeniería básica, así como en la descripción del proceso, presentada en el capítulo anterior.

La evaluación del desempeño de la PTA se realizó mediante la interpretación de los análisis fisicoquímicos del agua obtenidos del último año de operación, con los cuales se calculó la eficiencia de remoción de contaminantes alcanzada en cada uno de los sistemas principales de tratamiento. Ésta presentó una desviación estándar superior al 10%, indicando la existencia de una fluctuación significativa en la calidad de la corriente de agua que entra y sale de los trenes de tratamiento.

Una vez determinada la eficiencia, el siguiente paso fue determinar los parámetros que se consideraban ser la causa principal de la baja eficiencia de remoción de contaminantes de acuerdo a parámetros de diseño y condiciones de operación reportados en la literatura.

Para fines de evaluación se ha dividido el tren de tratamiento de aguas residuales (Biológico-Fisicoquímico) en cuatro etapas. Mientras que el tren de desmineralización de agua de mar se evaluó sin considerar puntos intermedios.

4.2.1 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

La Tabla 4.4 muestra las especificaciones de diseño, así como los datos históricos promedio de los análisis fisicoquímicos realizados durante el último año de operación de la PTA al tren de tratamiento de aguas residuales (Fisicoquímico-Biológico), así como el porcentaje de remoción o incremento.

De los 26 parámetros monitoreados al influente del tren de tratamiento fisicoquímico-biológico, el correspondiente al flujo se encuentra por debajo del 16% del intervalo establecido en el diseño. Los principales parámetros que se incumplen por exceso son: sulfatos, SDT, conductividad y sílice. Estos no disminuyen a lo largo del tratamiento, llegando inclusive a aumentar la concentración de los mismos, como es el caso de la conductividad, sulfatos y SDT. Otros parámetros como los cloruros, coliformes fecales y fenoles en el efluente incumplen por exceso, a pesar de que su concentración a la entrada está dentro del intervalo de diseño. Los parámetros restantes, no obstante la fluctuación de sus valores, prácticamente todos están dentro de lo establecido en el diseño.

Es importante resaltar que de acuerdo a las especificaciones de diseño en cuanto a los equipos y la calidad de agua tratada del tren de tratamiento mostradas en las Tablas 4.1 y 4.4 respectivamente, éste tendría la capacidad de llevar a cabo un mayor porcentaje de remoción de contaminantes. Al respecto, se esperaría obtener como efluente una calidad de agua mejor a la establecida en el diseño, pese a que el agua residual que la Refinería entrega a la PTA esté fuera de especificación.

Tabla 4.4 Especificaciones de diseño y valores históricos promedio de los análisis fisicoquímicos realizados durante el último año de operación de la PTA al tren de tratamiento biológico-fisicoquímico

PARÁMETRO	UNIDADES	ESPECIFICACIONES DE DISEÑO		PROMEDIO OPERACIÓN		% REMOCIÓN (+) GENERACIÓN (-)
		INFLUENTE	EFLUENTE	INFLUENTE	EFLUENTE	OPERACIÓN
Flujo	L/s	90 ± 10	90 ± 10	83.6	84.3	NA
PH	pH	6 - 9	7.6	7.7	7.7	NA
Temperatura	°C	29 - 35	27	29	27.6	NA
Alcalinidad total	mgCaCO ₃ /L	100 - 200	150	132.0	51.3	61%
Bicarbonatos	mgCaCO ₃ /L	70 - 120	150	128.5	51.5	60%
Carbonatos	mgCaCO ₃ /L	0 - 80	50	1.7	0.15	91%
Cloruros	mg/L	200 - 400	300	345	363	-5%
Colif. fecales	NMP/100 mL	1000 - 5000	0	19	2.8	86%
Conductividad	µS/cm	1000 - 2300	420	2819	3434	-22%
Cromo	mg/L	0	0	0.017	0.003	80%
DBO ₅	mg/L	39 - 110	23	36.5	2.0	95%
DQO	mg/L	100 - 370	91	128.0	26.7	79%
Dureza de Ca ²⁺	mgCaCO ₃ /L	60 - 280	100	230	64.0	72%
Dureza Mg ²⁺	mgCaCO ₃ /L	40 - 120	55	103	48.0	54%
Dureza total	mgCaCO ₃ /L	100 - 400	155	281	106	62%
Fenoles	mg/L	0.14	0	0.06	0.003	94%
Fosfatos	mg/L	0 - 3	0.5	0.55	0.18	67%
Grasas y aceites	mg/L	10	0	11.6	0	100%
N-NH ₄ ⁺	mg/L	33 - 69	0.4	25.7	0.37	99%
Plomo	mg/L	0 - 0.025	0	0.05	0.01	90%
SAAM	mg/L	11.1 - 19.6	0	0.26	0.00	100%
SiO ₂	mg/L	1 - 7	15	20	14	31%
SDT	mg/L	500 - 1200	325	1889	2165	-15%
SST	mg/L	27 - 70	1	20.9	0.5	98%
Sulfatos	mg/L	150 - 200	100	768	771	-0.33%
Sulfuros	mg/L	8 - 64	NE	0.2	0.02	84%

* Se han sombreado los parámetros principales que están fuera de las especificaciones de diseño.

Para su evaluación, el tren de tratamiento de aguas residuales se dividió en las siguientes etapas:

- a) **PRETRATAMIENTO:** Incluye el tanque de oxidación de sulfuros (Desulfuración), el tanque de coagulación-floculación (Pretratamiento químico) y la unidad de flotación (Pretratamiento físico)
- b) **TRATAMIENTO BIOLÓGICO:** Incluye los tanques de reaireación- distribución y el sistema anóxia-aireación (Nitrificación-Desnitrificación)
- c) **CLARIFICACIÓN:** Incluye los tanques adicionales de desnitrificación-reaireación y el clarificador secundario (Clarificación)
- d) **ABLANDAMIENTO:** Incluye el tanque de mezclado rápido, el equipo de ablandamiento y filtración.

Los tiempos de residencia y las cargas hidráulicas de operación de los equipos del tren de tratamiento biológico-fisicoquímico son prácticamente los mismos que los especificados dentro de las especificaciones de diseño, dado el flujo de operación actual de 83.6 L/s (Diseño 100L/s).

4.2.1.1 PRETRATAMIENTO

De acuerdo a los datos de la Tabla 4.5, en el pretratamiento no se realiza una depuración evidente del agua, encontrándose que la mayoría de los parámetros monitoreados permanecen prácticamente constantes y que incluso algunos incrementan. La Figura 4.6 muestran los procesos que integran la etapa de pretratamiento.

Tabla 4.5 Eficiencias de remoción en el sistema de Pretratamiento

PARÁMETRO	UNIDADES	INFLUENTE	EFLUENTE
Flujo	L/s	83.6	83.6
pH	unidades	7.7	7.5
Temperatura	°C	29.0	28.7
Alcalinidad total	mg CaCO ₃ /L	132.0	128.5
Bicarbonatos	mg CaCO ₃ /L	128.5	124.7
Carbonatos	mg CaCO ₃ /L	1.7	1.9
Conductividad	µmhos/cm	2819.0	2848.8
DBO ₅	mg/L	36.5	37.3
DQO	mg/L	128.0	155.8
Fenoles	mg/L	0.06	0.05
Fosfatos totales	mg/L	0.55	0.3
N-NH ₄ ⁺	mg/L	25.7	22.5
SST	mg/L	20.9	26.3

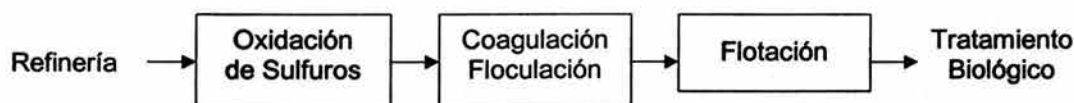


Figura 4.6 Pretratamiento

4.2.1.1.1 DESULFURACIÓN

Bajo condiciones de presión y temperatura atmosférica, la oxidación de sulfuros (S^{2-}) a tiosulfatos ($S_2O_3^{2-}$) y sulfatos (SO_4^{2-}) es limitada y lenta, necesitando temperaturas de 70-90°C y presión de 5-10 bar, lo cual lo es muy costoso. La presencia de catalizadores (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) aceleran la reacción considerablemente. De acuerdo a los valores de la Tabla 4.4 la concentración de sulfuros en el influente de la PTA es cercana a cero, razón por la cual en esta etapa de tratamiento no se adiciona el cloruro férrico que actuaría como catalizador en la oxidación de estos compuestos (Diseño: 5 ppm). Tampoco se adiciona la sosa que deberían de actuar como regulador de pH en el tanque de influentes.

4.2.1.1.2 PRETRATAMIENTO QUÍMICO

De acuerdo a la Tabla 4.1 el tiempo de retención en el tanque de coagulación de la PTA es corto (5min), sin embargo puede considerarse aceptable, dado que el pH de entrada es casi neutro y no se requiere de un tiempo largo de neutralización para el buen funcionamiento del pretratamiento. Por otro lado, dado que en este tanque se dosifica el polímero de coagulación y $FeCl_3$ (5ppm) el cual actuaría como catalizador para oxidar el sulfuro remanente y como coagulante, es importante determinar el intervalo de dosificación, ya que pueden interferir entre si, además de que la presencia de sulfuros e hidrosulfuros reducen significativamente el efecto de carga del polímero, por lo cual, es preferible asegurar la completa oxidación del sulfuro en la etapa anterior.

La dosis de los polímeros coagulante y floculante pueden considerarse aceptables, 2 y 3 ppm (Diseño: 7 y 1 ppm), respectivamente, sin embargo de acuerdo a la de literatura, es difícil que con el uso exclusivo de polímeros se obtengan eficiencias de remoción de partículas altas, para lo cual se recomienda el uso de coagulantes metálicos. El efecto que tiene el uso exclusivo de polímeros en la PTA se ve reflejado en el consumo mayor de reactivos y la baja eficiencia del pretratamiento. Un incremento en el gradiente de velocidad (hasta un nivel máximo, después del cual la eficiencia disminuye) y del tiempo de reacción puede resultar en flóculos con mejores características de remoción. Galil (2001), muestra eficiencias de remoción con alúmina para SS, DQO total, DQO disuelta, aceite total, aciete diuelto y fenoles de 76, 27, 10, 73, 15 y 9 %, respectivamente, mientras que para polielectrólitos son de 67, 21, 10, 61, 38 y 2 %, repectivamente.

4.2.1.1.3 PRETRATAMIENTO FÍSICO

En la unidad de flotación la baja velocidad de ascenso (3.5m/h) asegura tiempos de residencia grandes y burbujas pequeñas, por lo que podría considerarse que el gradiente de velocidad es alto (mezclado), ocasionando el rompimiento de los flocos, ya que de acuerdo a la literatura el tamaño y la concentración de las burbujas se ve afectado por el diseño del mezclador, la intensidad de mezclado y las propiedades de alimentación. Si se considera que la unidad de flotación está operando bien, podría afirmarse que el pretratamiento químico no es adecuado, ya que éste es un factor crucial en la flotación. El tiempo prolongado que se está dando para la flotación (38min), es tal vez para asegurar una separación adecuada, sin embargo, si el pretratamiento y las condiciones de operación no son las adecuadas no importa el tiempo que se brinde ya que la adhesión de partículas-burbujas no será suficiente (adecuada).

4.2.1.2 TRATAMIENTO BIOLÓGICO

De acuerdo al diseño de este sistema la dosis de metanol es de 36 ppm y la de ácido fosfórico (~1.03ppm) corresponde a lo requerido para la cantidad de DBO presente. Actualmente sólo se suministra metanol en una dosis de 20-30 ppm, dependiendo de la cantidad de nitrógeno amoniacal, y no es necesario dosificar ácido fosfórico pues la remoción de $N-NH_4^+$ en el tren de tratamiento cumple con el diseño original. La Figura 4.7 muestra las secciones que integran la etapa de tratamiento biológico.

En la Tabla 4.6 se resumen las eficiencias de remoción observadas para el sistema de tratamiento biológico, de la cual, se concluye que esta sección del tren de tratamiento está funcionando adecuadamente al observar una remoción de nitrógeno amoniacal del 91%. Los parámetros restantes no son afectados de manera significativa, incluso incrementan su concentración. En el caso de la DBO_5 y la DQO, el incremento que se observa en el efluente de esta sección del tren de tratamiento se atribuye a la presencia del metanol que se adiciona como una fuente de carbono para los microorganismos. Es importante señalar que el exceso de sulfatos y/o la falta de materia orgánica biodegradable (medida como DBO_5) en el tratamiento biológico podrían afectar de manera negativa el funcionamiento de este tipo de sistema.

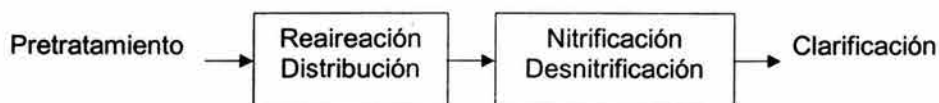


Figura 4.7 Tratamiento biológico

Tabla 4.6 Eficiencias de remoción del sistema anóxia-aireación

PARÁMETRO	UNIDADES	INFLUENTE	EFLUENTE
pH	Unidades	7.5	7.6
Temperatura	°C	28.7	26.0
Alcalinidad total	mg CaCO ₃ /L	128.5	291.6
Alc bicarbonatos	mg CaCO ₃ /L	124.7	287.8
Alc carbonatos	mg CaCO ₃ /L	1.9	1.9
Conductividad	µmhos/cm	2849	3086
DBO	mg/L	37.3	467.5
DQO	mg/L	155.8	2344.0
Fenoles	mg/L	0.05	0.07
Fosfatos totales	mg/L	0.28	61.4
N-NH ₄ ⁺	mg/L	22.5	2
SST	mg/L	26.3	1764

4.2.1.2.1 NITRIFICACIÓN-DESNITRIFICACIÓN (SISTEMA ANOXIA – AIREACIÓN)

Para mantener el funcionamiento adecuado del tratamiento biológico se deberá asegurar una eficiencia alta del pretratamiento para evitar cambios de temperatura, pH, efectos choque y dilución de la corriente de proceso, ya que cualquier cambio en las características del AR afectará el crecimiento de los microorganismos. El proceso combinado de oxidación de carbón y nitrificación tiene protección nula contra tóxicos y su estabilidad es sólo moderada, vinculada a la operación de recirculación de lodo del clarificador secundario. La explotación de este tipo de unidades se debe afrontar con especial atención debido a que cualquier exceso de carbono en forma de metanol introducido en la unidad aparecerá como DBO en el efluente. La tasa de desnitrificación depende en gran medida de los factores como temperatura, pH, concentración de oxígeno disuelto, amoníaco y alcalinidad.

4.2.1.3 CLARIFICACIÓN

Como se puede observar en la Tabla 4.7, en este sistema se logra una importante remoción de materia orgánica medida en términos de DBO₅ y DQO (98%). Es también de destacarse la importante remoción de fosfatos (96%) y de la alcalinidad de bicarbonatos (65%). Estos resultados son congruentes con los mecanismos de degradación biológica esperados. Los microorganismos transforman los nitratos a nitrógeno gas por un mecanismo de reducción, necesitando para ello un aceptor de electrones (metanol) y una fuente de carbono inorgánico (bicarbonatos) para la generación de biomasa nueva. Es de destacarse que el sistema de clarificación funciona adecuadamente pues se remueve el 99% de los sólidos en suspensión totales quedando en el efluente una concentración de solamente 12.5 mg de SST/L. Los lodos generados en el tratamiento biológico tienen buena sedimentación por lo que ya no se agrega

ningún polímero a los clarificadores secundarios y el tiempo de retención (42min) en éstos es menor (Diseño 221 min). La Figura 4.8 muestra las secciones que integran la etapa de clarificación.

El nivel típico de calidad alcanzada de éste tratamiento (Lodos activados / nitrificación-desnitrificación, etapas separadas) en mg/L para SS, DBO, DQO, NT, NH₃-N, PO₄ como P y Turbiedad es de 10-25, 5-15, 20-35, 5-10, 1-2, 6-10 y 5-15, respectivamente (Metcalf y Eddy1996).

Uno de los factores que ayudan a mejorar la eficiencia del tratamiento biológico en la PTAR, es el uso de tanques adicionales de desnitrificación y reaireación para la reactivación del lodo y la eliminación del nitrógeno gas que se libera durante el proceso de desnitrificación, el cuál podría adherirse a los sólidos biológicos y afectar el proceso de clarificación por escasa sedimentación. Además representan una medida de control del desarrollo de bacterias filamentosas.

Tabla 4.7 Eficiencias de remoción en los sistemas de clarificación

PARÁMETRO	UNIDADES	INFLUENTE	EFLUENTE	% REMOCIÓN (+) GENERACIÓN (-)
pH	unidades	7.6	7.8	---
Temperatura	°C	26.0	30.8	---
Alcalinidad total	mg CaCO ₃ /L	291.6	103.9	64%
Alc bicarbonatos	mg CaCO ₃ /L	287.8	100.1	65%
Alc carbonatos	mg CaCO ₃ /L	1.9	1.9	0%
Conductividad	µmhos/cm	3086	3241	-5%
DBO	mg/L	467.5	7.2	98%
DQO	mg/L	2344	41.3	98%
Fenoles	mg/L	0.1	0.017	77%
Fosfatos totales	mg/L	61.4	2.6	96%
N-NH ₄ ⁺	mg/L	2	0.37	82%
SST	mg/L	1764	12.5	99%

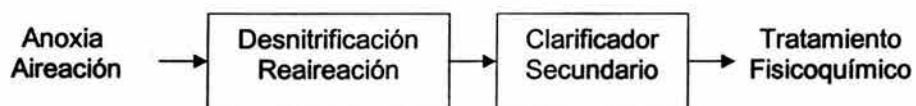


Figura 4.8 Clarificación: Desnitrificación-Reaeración-Clarificación.

4.2.1.4 ABLANDAMIENTO

De acuerdo con los resultados de la Tabla 4.8, se muestra que en este sistema, contrariamente a lo esperado, existe un incremento del valor de la conductividad en el efluente. Por otro lado, la alcalinidad, fosfatos, SST y DQO presentan porcentajes de remoción aceptables, lo que

concuera con el objetivo de esta etapa de tratamiento, la remoción de dureza y el mejoramiento de la calidad del agua. Sin embargo, aún cuando estos parámetros están dentro de las especificaciones de diseño, de acuerdo a la calidad de agua del influente, se esperaría que esta etapa lograra una eficiencia de remoción mayor. En la Figura 4.9 se muestran las secciones que integran la etapa de ablandamiento.

Tabla 4.8 Eficiencias de remoción en el ablandamiento

PARÁMETRO	UNIDADES	INFLUENTE	EFLUENTE	% REMOCIÓN (+) GENERACIÓN (-)
pH	unidades	7.8	7.7	--
Temperatura	°C	30.8	27.7	--
Alcalinidad total	mg CaCO ₃ /L	103.9	51.7	50%
Alc. Bicarbonatos	mg CaCO ₃ /L	100.1	51.0	49%
Alc. Carbonatos	mg CaCO ₃ /L	1.9	0.2	92%
Conductividad	µmhos/cm	3241	3434	-6%
DBO	mg/L	7.2	2.0	72%
DQO	mg/L	41.3	26.7	35%
Fenoles	mg/L	0.017	0.003	84%
Fosfatos totales	mg/L	2.6	0.2	99%
N-NH ₄ ⁺	mg/L	0.37	0.37	0%
SST	mg/L	12.5	0.5	96%

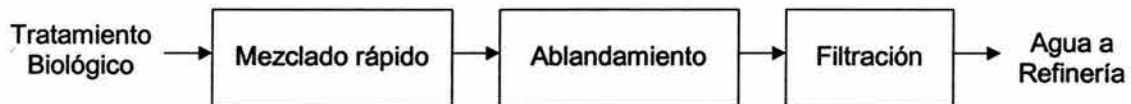


Figura 4.9 Ablandamiento

4.2.1.4.1 MEZCLADO RÁPIDO

La adición actual de FeCl₃ y Ca(OH)₂ en el tanque de mezclado rápido es de 10 y 390 ppm (Diseño: 30 y 147 ppm), respectivamente. La reacción de ablandamiento depende principalmente de la velocidad y el tiempo de mezclado, dado que la disolución de la cal es relativamente lenta. Siendo éste uno de los factores que posiblemente está afectando la eficiencia de remoción de esta etapa de tratamiento, ya que la dosis de cal actual es 2.6 veces mayor a la de diseño. Otro factor que contribuye a esta situación, es posiblemente la baja dosis de FeCl₃, ya que éste ayuda a que las partículas precipitadas no sean redisueltas durante la recarbonatación y el ajuste de pH posterior. Dosis altas o bajas de coagulante pueden producir efluentes de alta turbiedad, lo que incrementa la probabilidad de escape de microorganismos al proceso de desinfección siguiente, que también es uno de los parámetros de incumplimiento del tren de tratamiento.

4.2.1.4.2 ABLANDAMIENTO

En los clarificadores, la adición de polímero floculante es de 0.15 ppm y la dosis de Na_2CO_3 depende de la dureza que se tenga (Diseño: 0.5 y 85 ppm). En esta etapa el tiempo de residencia y las condiciones ambientales (pH, temperatura y turbulencia) influyen en el grado de equilibrio que se alcanza. La recirculación adecuada de lodos del clarificador promueve el proceso de reacción y sedimentación. Un exceso de lodo recirculado podría dañar la formación de flóculos. La sedimentación es función del tamaño y densidad de las partículas, la cual se mejora con la adición de polímeros floculantes, que para el caso de la PTAR la dosis es 3.3 veces menor, lo que probablemente reduce la eficiencia de éste tratamiento.

4.2.1.4.3 FILTRACIÓN

El uso de ayudantes de filtración incrementa la fuerza química de los flóculos y controla la profundidad de penetración de éstos en el filtro. Una dosis óptima de polímero permite mayor tiempo de operación del filtro, evitando pérdidas de presión y turbiedad excesivas, lo que a su vez, reduce la cantidad de agua de lavado. Una filtración eficiente es esencial para una desinfección efectiva, la claridad del agua y la reducción de incrementos de depósitos en los sistemas de distribución.

4.2.2 DESMINERALIZACIÓN DE AGUA DE MAR

El flujo de diseño de entrada al tren de desmineralización de agua de mar por ósmosis inversa es de 1268 m³/h. Actualmente la planta está recibiendo un flujo de 1387 m³/h (9% mayor). Sin embargo, se considera que las dimensiones del sistema son adecuadas para cumplir con las especificaciones de calidad de diseño. Inicialmente éste contempló el tratamiento por una primera etapa de 54 tubos con 6 membranas de poliamida por tubo, y una segunda etapa con 3 módulos de 10 tubos para alcanzar una concentración de SDT= 250 mg/L. Actualmente sólo se hace uso de la primera etapa con 36 de sus tubos, alcanzando una concentración de SDT= 146 mg/L con un porcentaje de recuperación de 35%.

Éste ajuste resultó como consecuencia de que en el diseño del sistema de OI se consideró una salinidad de 34-35 g/L. Sin embargo, una vez que el pozo playero estuvo listo, la salinidad de operación estaba en el intervalo de 14-18 g/L, mientras que la salinidad del agua de mar continuaba de 37 g/L. Se esperó que esta condición cambiara con el tiempo, pero no ocurrió, presentándose una dilución causada probablemente por la intrusión de agua salobre subterránea. En la Tabla 4.9 se resumen las eficiencias de remoción observadas en el tren de desmineralización de agua de mar por OI. Los parámetros que incumplen principalmente con el

diseño son: DQO, DBO, coliformes fecales, grasas y aceites, SAAM y bicarbonatos, lo cual es una indicación de un funcionamiento inadecuado del pretratamiento, así como de una necesidad de ajuste en la configuración y/o mejora del mantenimiento en la unidad de OI para estabilizar la operación y cumplir con los requerimientos de calidad del agua producida.

Tabla 4.9 Eficiencias de remoción en la desmineralización de agua de mar por ósmosis inversa

PARÁMETRO	UNIDADES	ESPECIFICACIONES DE DISEÑO		PROMEDIO OPERACIÓN		% REMOCIÓN (+) GENERACIÓN (-)
		INFLUENTE	EFLUENTE	INFLUENTE	EFLUENTE	OPERACIÓN
Flujo	L/s	352	156	385.3	132.6	NA
pH	pH	8.3	5.8	7.5	6.3	NA
Temperatura	°C	NE	15	26.1	27.7	NA
Alcalinidad total	mgCaCO ₃ /L	96.38	NE	376	8.3	NE
Bicarbonatos	mgCaCO ₃ /L	NE	4.8	380.9	8.5	98%
Carbonatos	mgCaCO ₃ /L	NE	NE	NSD	0.0	0%
Cloruros	mg/L	18980	198.3	9075	87.8	99%
Colif. fecales	NMP/100 mL	NE	0	ND	7.3	ND
Conductividad	µS/cm	49140	427	23062	287.7	99%
Cromo	mg/L	NE	0	0.0	0.0	0
DBO ₅	mg/L	NE	0	2.1	23.0	-1000%
DQO	mg/L	NE	0	116.5	26.0	78%
Dureza de Ca ²⁺	mgCaCO ₃ /L	1000	2.95	756.7	2.0	100%
Dureza Mg ²⁺	mgCaCO ₃ /L	5235	15.5	2936	7.8	100%
Dureza total	mgCaCO ₃ /L	10740	NE	3574	9.8	ND
Fenoles	mg/L	NE	0	0.005	0	100%
Fosfatos	mg/L	NE	0	0.5	0.01	98%
Grasas y aceites	mg/L	NE	0	0.0	3.8	3.8
N-NH ₄ ⁺	mg/L	NE	0	0.2	0	100%
Plomo	mg/L	NE	0	0.0	0	0
SAAM	mg/L	NE	0	0.0	5.2	5.21
SiO ₂	mg/L	4	0	32.2	0.2	99%
SDT	mg/L	34157	250	17165	150.0	99%
SST	mg/L	NE	0	3.00	0.04	99%
Sulfatos	mg/L	2662.78	8.95	1836.7	8.1	100%
Sulfuros	mg/L	NE	8.64	0.0	0.0	0

NE: No especificado

ND: No disponible

NA: No aplica

La Figura 4.10 se muestran las secciones que integran el tren de desmineralización de agua de mar.



Figura 4.10 Tren de desmineralización de agua de mar.

4.2.2.1 PRETRATAMIENTO FÍSICO

En la filtración sobre arena se deberá cuidar que la distribución de sólidos retenidos a lo largo de la profundidad del medio sea lo más uniforme posible para lograr que el efecto de filtración sea mejor y se obtenga un periodo mayor de funcionamiento de los filtros sin recurrir al lavado. Los periodos entre lavados podrán prolongarse siempre que sean compatibles con la calidad buscada de permeado. El prolongar innecesariamente los ciclos de lavado ocasiona problemas en el funcionamiento de los filtros y aumenta el consumo energético como consecuencia del incremento de las pérdidas de carga. En caso de contaminación orgánica, el filtro se convierte en un medio de cultivo e incrementa la proliferación bacteriana.

Los filtros cartuchos deberán garantizar un nivel de filtración mínimo de 5 micras requerido por las membranas. Las partículas retenidas por éstos incrementa las pérdidas de carga del mismo, por lo que cuando se alcance un valor determinado se deberá proceder a su sustitución. Cuando el tratamiento a través de un medio filtrante es insuficiente, antes de pasar el agua a desalar por el filtro de cartuchos es preferible recurrir a la coagulación-floculación en línea.

4.2.2.2 PRETRATAMIENTO QUÍMICO

El diseño del pretratamiento químico de la PTAR consideró adicionar los siguientes reactivos: NaClO a la salida de pozos playeros para evitar el crecimiento biológico, H₂SO₄ antes de los filtros horizontales para reducir el riesgo de incrustación y precipitación de sales; FeCl₃ para mejorar la filtración; polímero anti-incrustante en los módulos de O.I. y NaHSO₃ en los filtros cartucho para evitar el crecimiento biológico. Actualmente sólo se utiliza el anti-incrustante en una dosis de 5ppm (Diseño: 5ppm), lo cual podría justificarse por el hecho de que el agua proveniente del pozo playero está "diluida", además de que el agua obtenida de éstos tiene baja contaminación, no obstante de acuerdo a la literatura, este pretratamiento no debe eliminarse por completo ya que es un factor fundamental para obtener eficiencias altas de remoción tanto en los filtros como en las membranas, así como mayor duración de éstas.

4.2.2.3 UNIDAD DE ÓSMOSIS INVERSA

El sistema de pretratamiento de una instalación de OI es quizás el aspecto más importante, por su incidencia directa en el buen funcionamiento y rendimiento de las membranas. A medida que el agua empeora de calidad, en cuanto a los sólidos en suspensión como en contaminantes, es preciso reducir el índice de GFD, lo que supone cambiar o aumentar el número de membranas para mantener la calidad exigida inicialmente a la instalación. En el proceso de desalación una parte de estos elementos extraños que lleva el agua y que no pueden ser retenidos

completamente por los distintos pretratamientos, se van depositando sobre las membranas, obstruyéndolas o ensuciándolas y disminuyendo por tanto su capacidad productiva. En el caso de la PTAR, el segundo paso disponible podría utilizarse para mejorar la calidad obtenida en el primero y evitar el cambio frecuente de membranas.

Por otro lado, como se mencionó anteriormente, es esencial mantener un adecuado control de las válvulas de by-pass de la turbina y de salmuera, ya que éstas modifican las condiciones de funcionamiento de la instalación, para permitir una operación que responda a las condiciones en que se sitúa la planta. Una operación eficiente de éstas es fundamental para prolongar el periodo de funcionamiento y eficiencia de la instalación.

4.2.3 TRATAMIENTO DE LODOS

La deshidratación de lodos funciona de acuerdo a lo establecido en el diseño original. Se lleva a cabo mediante un filtro banda que genera un promedio de 5 toneladas al día de lodos con un 40% de sequedad.

4.2.4 EQUIPOS Y REACTIVOS

En la Tabla 4.10 se presentan las características de diseño y operación del tren biológico-fisicoquímico. Los valores de flujo indican *a priori* que los tiempos de residencia y las cargas hidráulicas de operación de los equipos son los mismos que los especificados en el diseño.

Tabla 4.10 Características de diseño y operación del tren biológico-fisicoquímico

Equipo	Volumen m ³	TRH (min)		Flujo L/s	
		Diseño	Operación	Diseño	Operación
Tanque de oxidación	360	120	177	100	83.6
Tanque de coagulación	36.5	5	4.9	100	83.6
Tanque de floculación	30	5	4.9	100	83.6
Tanque de flotación (2)	156.5	40	38.4	50	41.8
Tanques de nitrificación (2)	546	60	42	50	41.8
Tanques de desnitrificación(2)	1629	270	270	50	41.8
Tanque de desnitrificación	521	43	43	100	83.6
Tanque de reaireación	120	10	10	100	83.6
Clarificador secundario (2)	1330	221	42	50	41.8
Tanque de mezclado rápido	51	8		100	83.6
Tanque de ablandamiento (2)	234	67		50	41.8
Filtros verticales a presión (3)	50% flujo	Máx 24 h		33	27.8
Tanque de agua tratada	5000			100	83.6

En la Tabla 4.11 se presentan las características de diseño y operación del tren de desmineralización.

Tabla 4.11 Características de diseño y operación del tren de ósmosis inversa

Equipo*	No. tubos / membranas		Flujo (m ³ /h) Entrada / Salida / Rechazo	
	Diseño	Operación	Diseño	Operación
Primer paso de OI	48 / 288	36 / 216	351 / 159 / 192	385 / 132.6 /

* El segundo paso de OI no está en funcionamiento

La Tabla 4.12 muestra el consumo actual de reactivos en la PTAR. Se considera que la dosificación inadecuada de reactivos, es uno de los factores que afecta el funcionamiento general de la PTAR.

Tabla 4.12 Consumo de reactivos de diseño y operación en la PTAR

Equipo	Reactivo	Dosis ppm		Equipo	Reactivo	Dosis ppm	
		Diseño	Operación			Diseño	Operación
Influentes	NaOH	182	NSD	Ablandamiento	Polímero Na ₂ CO ₃	0.5 85	0.15 DCO
Oxidación de sulfuros	FeCl ₃	5	NSD	Filtros verticales	H ₂ SO ₄ FeCl ₃	60 5	* *
Coagulación	Polímero FeCl ₃	7 5	2 5	Agua filtrada	NaClO	5-7	*
Floculación	Polímero	1	3	Entrada tren OI	NaClO H ₂ SO ₄ NaHSO ₃	1 10 500	NSD NSD NSD
Nitrificación	H ₃ PO ₄ MeOH	1.03 36	NSD 25	Filtros horiz. de arena	FeCl ₃	5	NSD
Clarificador secundario	Polímero	2	*	Filtro cartucho	Polímero NaHSO ₃	5 3	5 *
Mezclado rápido	NaClO FeCl ₃ Ca(OH) ₂	7 30 147	* 10 390	Filtro banda	Polímero	3	*

NSD: No se dosifica DCO: Depende de las condiciones de operación *: No se tiene datos

4.3 DIAGNÓSTICO TÉCNICO DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS

4.3.1 TRATAMIENTO BIOLÓGICO-FÍSICOQUÍMICO DE AGUAS RESIDUALES

La evaluación técnica del tren biológico-físicoquímico se basó en el análisis de la eficiencia de remoción de contaminantes específicos. El tren de tratamiento es eficiente para remover DBO₅, DQO, GyA, N-NH₄⁺ y SST (95, 79, 100, 99 y 98 %, respectivamente). Sin embargo el agua tratada no cumple con los requerimientos de calidad para reúso en torres de enfriamiento en los parámetros de conductividad, cloruros, SDT y sulfatos. En la Figura 4.11 se muestra el cambio de la calidad del agua a lo largo del tren biológico-físicoquímico.

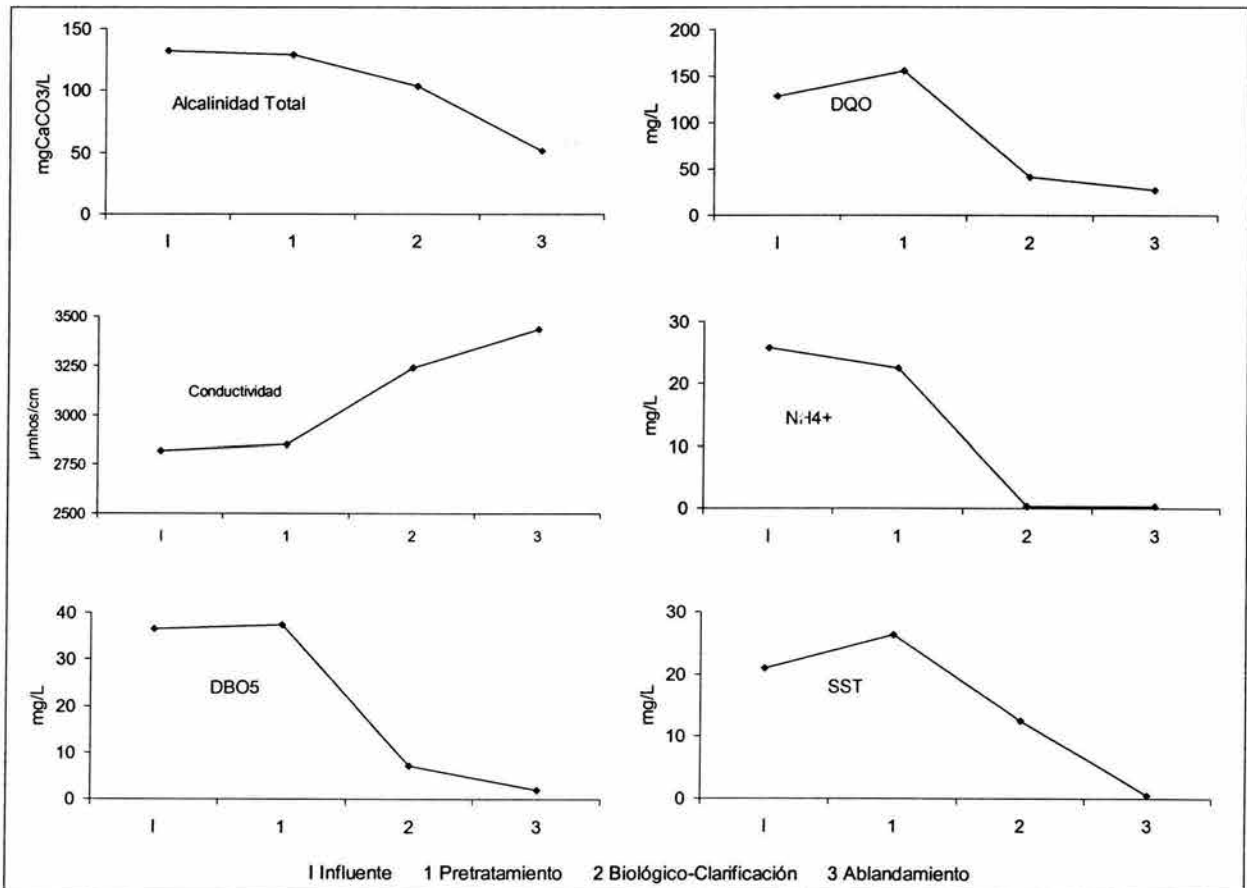


Figura 4.11 Cambio en la calidad del agua en el tren de tratamiento de ARR (Biológico-Físicoquímico)

En el pretratamiento que consiste de una oxidación de sulfuros y un tratamiento físicoquímico de coagulación-floculación-flotación, la eficiencia de remoción de contaminantes es prácticamente nula e incluso la concentración de algunos de ellos incrementa (DQO 21% y SST 25%). El pretratamiento es de gran importancia ya que además de remover SS y niveles relativamente bajos de materia orgánica, protege el tratamiento biológico de flujos intermitentes,

sustancias tóxicas y contaminantes no biodegradables, por lo que es esencial mejorarlo. Las recomendaciones técnicas consisten en realizar pruebas con coagulantes metálicos y polímeros sintéticos. Así mismo es importante identificar y controlar la presencia de inhibidores de la coagulación-floculación, tal sería el caso de los sulfuros. Se recomienda realizar pruebas poniendo a funcionar el sistema de oxidación de sulfuros tal como se había concebido en el diseño original de la planta.

Otro de los factores que puede estar afectando el pretratamiento es la inadecuada recirculación de lodos del tratamiento biológico al tanque de coagulación-floculación o la deficiente purga de los mismos.

En el tratamiento biológico se logra una importante remoción de materia orgánica medida en términos de DBO₅ y DQO (98%), así como de N-NH₄⁺ (82%). Es también de destacarse el importante consumo de alcalinidad (64%) en el proceso de nitrificación. El sistema de clarificación funciona adecuadamente dado que se remueve el 99% de los sólidos en suspensión totales.

El proceso de desnitrificación se lleva a cabo de manera muy eficientemente. Esto se debe al uso de tanques adicionales de desnitrificación y reaireación para la reactivación del lodo y la eliminación del nitrógeno gas que se libera durante el proceso de desnitrificación, el cual podría adherirse a los sólidos biológicos y afectar el proceso de clarificación por escasa sedimentación.

En lo que se refiere al ablandamiento, la remoción de dureza de Ca²⁺ es del 72% y la de Mg²⁺ del 54%. De acuerdo a la calidad de agua que entra a esta etapa de tratamiento se esperaría una eficiencia mayor de remoción. Del análisis realizado, los factores que están afectando el ablandamiento son la baja dosis de coagulante y el inadecuado tiempo y velocidad de mezclado en el tanque de mezclado rápido, dado que la adición de cal y floculante es 2.3 y 3.3 veces mayor. Se recomienda realizar pruebas para determinar la dosis de coagulante y las condiciones de operación adecuadas que ayuden mantener una adecuada distribución y precipitación de partículas y disminuir la cantidad de reactivos. La remoción de SST es del 96%, lo que indica un adecuado funcionamiento de la etapa de filtración.

4.3.2 DESMINERALIZACIÓN DE AGUA DE MAR

El tren de desmineralización de agua de mar está recibiendo un flujo 9% mayor al de diseño. Actualmente sólo se hace uso del 75% de la capacidad instalada. En el tren se reduce la

concentración de SDT de 250 a 146 mg/L con un porcentaje de recuperación de 35%. No se utiliza el 100% de la capacidad de operación debido a la intrusión de agua salobre subterránea en los pozos playeros, lo cual provoca una disminución en la concentración de sales. La calidad del agua desmineralizada aunque aceptable no cumple con todas las especificaciones de diseño. Los siguientes parámetros se encuentran en exceso con respecto a las especificaciones: DQO, DBO, bicarbonatos, grasas y aceites, SAAM (23, 26, 4.5, 3.8, 5.2 mg/L, respectivamente) y coliformes fecales (7.3 NMPmg/L). Se recomienda revisar el pretratamiento, ya que este tiene incidencia directa en el buen funcionamiento y rendimiento de las membranas. Así mismo se recomienda ajustar la configuración y/o mejora del mantenimiento en la unidad de OI para estabilizar la operación y cumplir con los requerimientos de calidad del agua solicitada por la Refinería para la generación de vapor.

5 PROPUESTAS DE APLICACIÓN DE UNA ESTRATEGIA DE IDENTIFICACIÓN Y SOLUCIÓN DE PROBLEMAS EN PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES Y DE MAR

5.1 PLANTEAMIENTO DE LA ESTRATEGIA

Hay una amplia variedad de problemas mecánicos y de operación comunes que pueden ocurrir periódicamente en las plantas de tratamiento de aguas, algunos de éstos no tienen un efecto significativo en la calidad del efluente, sin embargo representan un factor importante de disminución en la eficiencia del tratamiento y en otros casos el grado de afectación es tan grande que el funcionamiento de la planta se ve afectado inmediatamente después del incidente. El grado de eficiencia en la remoción de contaminantes dependerá del adecuado monitoreo y control del proceso. El presente capítulo muestra los problemas típicos que pueden ocurrir en las unidades de proceso de la planta de tratamiento de estudio y las acciones correctivas posibles que deberán tomarse de acuerdo a información bibliográfica.

La identificación y solución de problemas se realizó por medio de matrices de interacción Causa-Efecto. La metodología que se siguió en el desarrollo de estas matrices se muestra en la Figura 5.1.

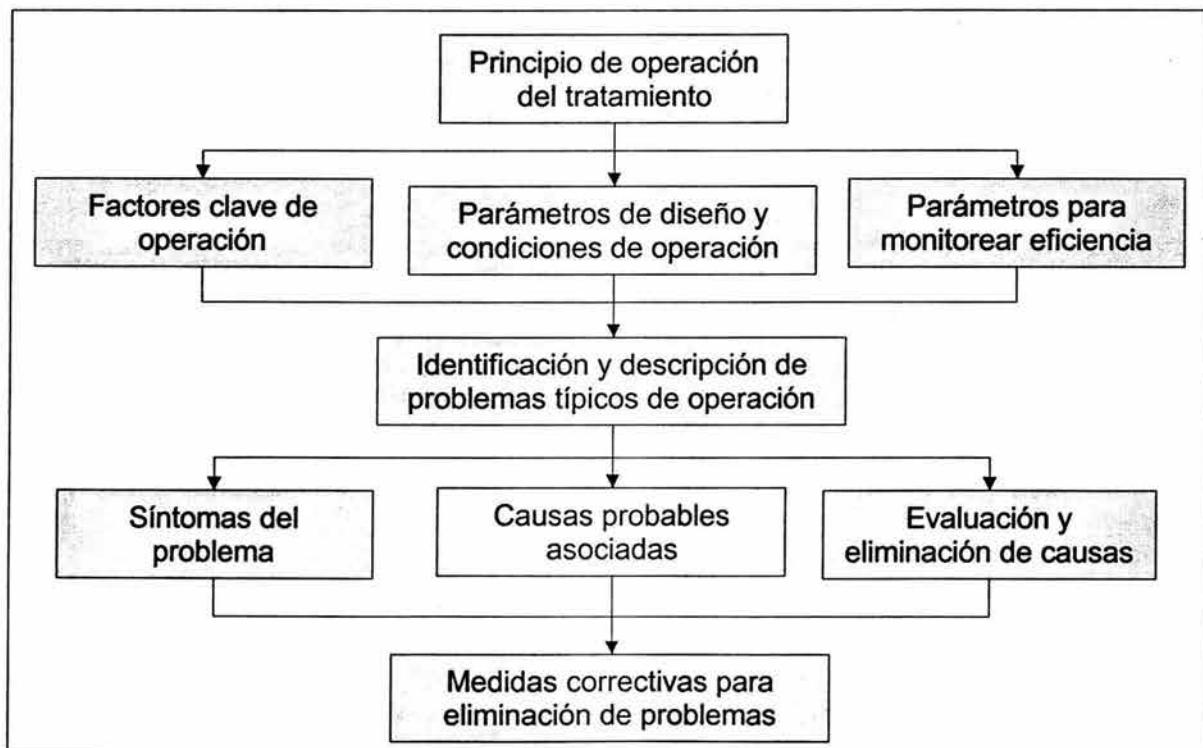


Figura 5.1 Metodología para el desarrollo de matrices de identificación y solución de problemas de operación.

Al inicio de cada sección se presenta una visión general del objetivo del tratamiento, en la cual se identifican los factores que se consideran de mayor afectación en la eficiencia de éste. Así también, se generó una base de datos de referencia del proceso o instalación evaluada, la cuál consiste en tablas de parámetros de diseño y condiciones de operación basadas en valores reportados en la literatura, éstas servirán como punto de referencia para determinar la existencia de problemas que den lugar a una baja eficiencia del tratamiento, detectados mediante el monitoreo del mismo.

La identificación de problemas involucra una inspección física del funcionamiento del equipo o la unidad de proceso. El problema puede ser obvio o podrá requerir de una investigación cuidadosa. Una vez identificado, se deberá realizar el monitoreo, análisis y observación para determinar la causa real de afectación, antes de decidir las acciones correctivas que se deberán tomar. La aplicación de éstas, dependerá, en gran medida, de la flexibilidad que ofrezca el diseño de la planta de tratamiento.

Las matrices de identificación y solución de problemas consisten en un cuadro de doble entrada "matriz". La Matriz 1 ayuda a identificar los problemas y las causas probables que los originan (Relación causa-efecto). La Matriz 2 muestra las acciones correctivas que pueden tomarse para eliminar las causas de problemas presentadas en la Matriz 1. En la Figura 5.2 se muestra un ejemplo de éstas.

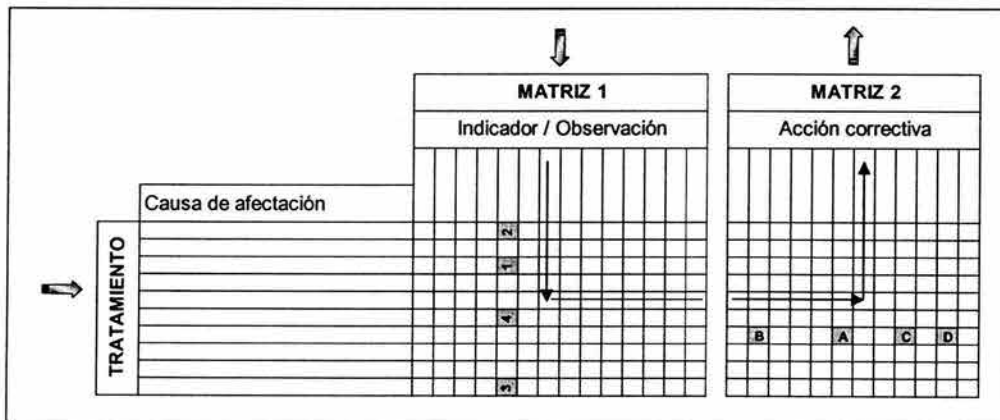


Figura 5.2 Matrices de identificación de problemas

La entrada a la Matriz 1 es por las columnas, las cuales muestran los efectos (Indicador/ Observación) del mal funcionamiento del tratamiento. En las filas se indican las causas probables que están originando el problema (Causa de afectación). Dado que la entrada a la Matriz 1 es por las columnas, en éstas se indicarán las principales causas que se asocian a cada problema. Para determinar las causas de afectación se considera sólo la sección en

evaluación, asignando el valor de (1) a las causas principales que den lugar al problema (causa directa); (2) y (3) a las causas secundarias, que pueden depender de la sección en evaluación como de la eficiencia de la sección anterior (intermedias); y (4) a las causas de menos probables de afectación, que en la mayoría de los casos se asocia al mal funcionamiento de una sección anterior (indirectas).

La entrada a la Matriz 2 es por las filas, en las que se muestran las causas más probables que dan lugar a deficiencias en la sección de tratamiento evaluada (Causa de afectación). En las columnas de ésta matriz, se proponen acciones correctivas para eliminar el problema. Dado que la entrada a esta matriz es por las filas, en éstas se indicará el procedimiento a seguir para solucionar los problemas, considerando que se había tenido un comportamiento regular de operación en la sección en evaluación. La secuencia de pasos a seguir son función exclusiva de la causa de afectación que se pretende eliminar, asignando el valor de (A) a las acciones correctivas que se deberá tomar como primer paso (inmediatamente) para evaluar la causa más probable del problema, relacionadas principalmente al mantenimiento, (B) a las acciones que una vez realizadas las acciones (A), no se tiene mejora en el proceso (corto plazo); (C) a las acciones que deberán considerarse en periodos cercanos (mediano plazo); y (D) a las acciones que involucren un mayor análisis y tiempo de implementación de las mismas para obtener un operación óptima de la sección en evaluación (largo plazo).

Dado que algunos de los problemas que dan lugar a una operación deficiente son asociados directamente a una causa o causas específicas que dependen una de otra, habrá casos en los que sólo se presente una causa de afectación o varias con el mismo valor de asignación. Lo mismo pasa con las acciones correctivas, ya que la causas de afectación se asocian a parámetros específicos del control de la operación.

Tabla 5.1 Criterios de valoración de impacto en la operación

MATRIZ 1		MATRIZ 2	
EFEECTO (Relación causa-efecto)		MOMENTO (Plazo de manifestación)	
	Importancia		Aplicación
Directo	1	Inmediata	A
Intermedio	2-3	Corto plazo	B
Indirecto	4	Medio plazo	C
		Largo plazo	D

En el desarrollo de las matrices se consideró que la configuración de operación del sistema de tratamiento es la recomendada para el tratamiento de ARR, por lo que las propuestas de solución a problemas se enfocan en las condiciones y no en la configuración de operación.

5.2 APLICACIÓN AL CASO DE ESTUDIO

Las matrices de identificación y solución de problemas elaboradas para la planta de tratamiento de aguas de estudio, toman como base los resultados obtenidos de la evaluación técnica mostrada en el Capítulo 4, así como parámetros y condiciones de operación reportados en la literatura para los tratamientos que integran la planta. La secuencia a seguir en el desarrollo y aplicación de las matrices se muestra en la Figura 5.1.

Para tratamiento de aguas residuales de la refinería (tren biológico-fisicoquímico) se elaboraron tres matrices de identificación y solución de problemas de operación, las cuales consideran las secciones siguientes:

- Pretratamiento: Desulfuración, Pretratamiento Físico y Químico (coagulación, floculación y flotación).
- Tratamiento biológico: Nitrificación-Desnitrificación y Clarificación.
- Tratamiento fisicoquímico: Mezclado rápido, Ablandamiento y Filtración.

Para el tren de desmineralización de agua de mar por ósmosis inversa se elaboró sólo una matriz que integra el pretratamiento (físico y químico) y la unidad de ósmosis (membranas).

Las matrices elaboradas representan una guía en la evaluación diagnóstica de plantas de tratamiento de aguas, en las que el usuario deberá analizar las causas de afectación y las acciones correctivas asociadas a determinado problema que se sugieren en las matrices, ya que la correcta aplicación dependerán del mantenimiento y la manera en que se ha venido operando la planta.

5.2.1 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

5.2.1.1 PRETRATAMIENTO

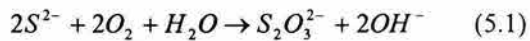
El pretratamiento fisicoquímico se diseña para controlar el costo y tamaño de la planta, así como para aumentar la eficiencia del tratamiento biológico mediante la remoción de una gran cantidad de material suspendido, sedimentable y/o flotable. A continuación se presenta el principio de operación para cada una de las secciones que integran el pretratamiento.

5.2.1.1.1 DESULFURACIÓN

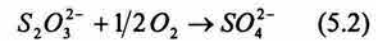
La oxidación de sulfuros se lleva a cabo cuando el agua residual a tratar contiene condensados de proceso. Las reacciones tienen lugar en etapas y son secuenciales, donde la acumulación

de productos intermedios pueden modificar la cinética de las reacciones principales o desarrollar reacciones laterales.

Oxidación de sulfuros a tiosulfatos



Oxidación de tiosulfatos a sulfatos



5.2.1.1.2 PRETRATAMIENTO QUÍMICO Y FÍSICO

El pretratamiento fisicoquímico combina el uso de agentes coagulantes y separación por flotación de los SS o HC floculados. Para obtener una alta eficiencia de remoción de estos contaminantes se hace evidente determinar experimentalmente las condiciones óptimas para el pretratamiento químico en cuanto a la dosis de químicos, pH, mezclado y tiempo de retención, mientras que en la flotación es importante determinar las variables de operación, como es la relación aire:sólidos, carga hidráulica y velocidad de ascenso de burbujas.

5.2.1.1.3 MATRICES DE IDENTIFICACIÓN Y SOLUCIÓN DE PROBLEMAS PARA EL PRETRATAMIENTO

Las matrices de identificación y solución de problemas para el pretratamiento se muestran en la Tabla 5.3. En las matrices se describen los problemas típicos de operación (efectos), las variables y condiciones de operación que afectan el pretratamiento (causas) y las acciones correctivas de las mismas. En la Tabla 5.2 se proporcionan los parámetros promedio de diseño y operación recomendados en la literatura para el pretratamiento de ARR, que servirán como referencia de la Tabla 5.3. A continuación se muestra un ejemplo del uso y la información que puede obtenerse de las matrices de identificación y solución de problemas para el pretratamiento.

5.2.1.1.3.1 DISMINUCIÓN REPENTINA DE LA COAGULACIÓN

En el pretratamiento químico, una disminución repentina de la coagulación se debe principalmente a cambios en la calidad del agua, dado que la coagulación se ve influenciada por la concentración y tipo de componentes del agua a tratar. Por lo tanto, al cambiar la calidad de ésta, es necesario realizar un análisis fisicoquímico y prueba de jarras para adecuar la dosis de coagulante.

Sin embargo, si no se ha presentado un cambio en la calidad del agua, la segunda causa posible es que el pH no sea el adecuado, ya que la acción del coagulante disminuye drásticamente conforme el pH se aleja del óptimo, ocasionando mayor consumo de reactivo y

generación de lodos. Si se presenta este caso, deberá verificarse los dosificadores de químicos y ajustar el pH.

Antes del ajuste de pH se deberá verificar si el mezclado es adecuado, ya que si es deficiente, la dispersión de reactivos no será suficiente y por el contrario, si es intenso se estará desperdiciando energía y disminuirá el efecto de coagulación. En el caso de que el mezclado sea deficiente se deberá verificar y ajustar la operación del mezclador, si es intenso deberá evaluarse la opción de disminuir la velocidad de mezclado o ajustar la duración del mismo. En la Tabla 5.2 se presenta los parámetros recomendados en la literatura para la dosis de coagulante, velocidad y tiempo de mezclado para la coagulación.

Tabla 5.2 Parámetros de diseño y operación para el pretratamiento de ARR (AWWA 1992, Berné y Cordonnier 1995; Al-Shamrani et al. 2002)

PARÁMETRO	INTERVALO	PARÁMETRO	INTERVALO
DESULFURACIÓN (Oxidación de sulfuros)		PRETRATAMIENTO FÍSICO (Flotación)	
S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ (en presencia de O_2)		Tiempo de retención (min)	15 - 20
pH (Con catalizador)	7.5 - 8.5	Profundidad (m)	1.0 – 3.2
pH (Sin catalizador)	11 - 12	Velocidad de ascenso (m/h) @ 20°C	7 – 15
		Relación aire / sólidos	2-3 del flujo
PRETRATAMIENTO QUÍMICO (Coagulación-Floculación)		Carga sobreflujo hidráulico ($l/m^2 \cdot s$)	0.7-2.7
Dosis de químicos	Prueba jarras	Espacio libre del tanque (m)	0.1 – 0.4
Coagulante orgánico (mg/L)	0.2 – 3	Sistema de saturación de aire	
Floculante orgánico (mg/L)	0.5 -1.5	Presión de operación (kPa)	400 - 600
Tiempo de mezclado coagulante(s)	120	Tasa de reflujo (%)	20 – 50
G (s^{-1}) Coagulación	50 –150	Tamaño de burbuja (μm)	50 – 100
Tiempo de coagulación / neutralización (min)	10 – 15	Eficiencia del saturador (%)	70
G (s^{-1}) Floculación	8 – 18	Lodos	
Tiempo de floculación (min)	2 – 4	Concentración de lodos (g/L)	
Profundidad de tanque (m)	≤ 5	Coagulante inorgánico	50 –100
		Coagulante orgánico	80 - 200

G=gradiente de velocidad

5.2.1.2 TRATAMIENTO BIOLÓGICO

Cuando se realiza el pretratamiento adecuadamente el sistema biológico es más eficiente, además de que se reduce el tamaño, complejidad y costo del mismo. Esta sección presenta los problemas de operación comunes en el tratamiento biológico. Los factores de diseño como es la capacidad de eliminación de lodos, flexibilidad y control del proceso, diseño del clarificador secundario, capacidad o facilidad de tratamiento de lodo, capacidad de aireación, entre otros, pueden limitar el funcionamiento o la habilidad de resolver problemas. A continuación se presenta el principio de operación para cada una de las secciones que integran el tratamiento biológico.

5.2.1.2.1 NITRIFICACIÓN-DESNITRIFICACIÓN

El nitrógeno amoniacal que se encuentra en el AR puede oxidarse biológicamente a nitrato por la acción de microorganismos que se desarrollan por medio de la oxidación del nitrógeno amoniacal para obtener su alimento, bajo condiciones adecuadas de demanda de oxígeno carbonosa y de aireación. Los factores claves que influyen en la operación del proceso de nitrificación son: Oxígeno disuelto, carga NTK, temperatura, alcalinidad y pH, SSLM, SSVLM, fracción nitrificante, tasa DBO:NTK, lodo reciclado y el programa de purga de lodos. Los problemas asociados a los tanques de aireación incluyen: Problemas del sistema de aireación y problemas de espumaje.

Si las bacterias se ponen en contacto con elementos nitrificados en la ausencia de oxígeno, los nitratos se reducen a nitrógeno gas (desnitrificación) y escapan del AR. El grado de desnitrificación está limitado por la contaminación carbonatada, por lo que en algunos casos es necesaria una fuente externa de carbón para obtener la reducción completa de los nitratos. La fuente más común de DBO soluble es el metanol. Los reactores de desnitrificación de crecimiento en suspensión son mezclados mecánicamente, pero sólo para evitar la sedimentación de la biomasa procurando no agregar oxígeno y poner en contacto los microorganismos con el sustrato.

5.2.1.2.2 CLARIFICACIÓN

Los clarificadores secundarios ayudan a sedimentar y clarificar el efluente, y al mismo tiempo proveen de una fuente concentrada de lodos de recirculación para el control del proceso. En la operación de los clarificadores secundarios, los factores clave incluyen: El tiempo de retención, la carga superficial, el sobreflujo y la purga de lodos, mientras que los problemas asociados al

clarificador incluyen: Abultamiento de lodos, lodos flotantes, flóculos dispersos y efluente turbio. En la tabla 5.6 se mencionan algunas de las pruebas para localizar problemas del tratamiento biológico.

Tabla 5.4 Pruebas para localizar problemas del tratamiento biológico (WPCF, 1994).

PRUEBA DE IDENTIFICACIÓN	FACTORES QUE DETERMINA
Sedimentación del licor mezclado	Tamaño, edad e interespacios de los flóculos
Examen microscópico del licor mezclado	Tipo de microorganismos, características de los flóculos y flotantes
Nivel de la capa de lodo	Funcionamiento general de la planta
Tasa de utilización de oxígeno (OUR)	Actividad biológica del proceso
Tasa de nitrificación	Actividad de los microorganismos nitrificantes

Las acciones correctivas pueden producir resultados rápidamente o después de unos días, y en algunos casos pueden provocar efectos secundarios adversos. En la mayoría de los casos, ajustes de la aireación, balance de flujo y ajustes del lodo reciclado puede producir resultados rápidos y moderados. Generalmente, el impacto al alterar la purga de lodos toma más tiempo y es poco reversible, esto es, más propenso de ser tratado más de lo necesario. La cloración del licor mezclado o la recirculación de lodos produce resultados rápidos a tasas de aplicación moderadas o grandes, pero se corren riesgos significantes sino se hace apropiadamente. La aplicación de polímeros o sales metálicas normalmente es muy efectivo, pero puede ser caro e incrementar los requerimientos de purga de lodos. La corrección de deficiencias de nutrientes produce resultados positivos rápidos, pero requiere de la compra de reactivos y dosificadores. La reducción o control del flujo recirculado produce resultados rápidos pero puede requerir cambios en la operación del proceso del tratamiento de lodos o la adición de tanques o instalaciones de tratamiento (WPCF 1994).

5.2.1.2.3 MATRICES DE IDENTIFICACIÓN Y SOLUCIÓN DE PROBLEMAS PARA EL TRATAMIENTO BIOLÓGICO

Las matrices de identificación y solución de problemas para el tratamiento biológico se muestran en la Tabla 5.7. En las matrices se describen los problemas típicos de operación (efectos), las variables y condiciones de operación que afectan el tratamiento biológico (causas) y las acciones correctivas de las mismas. Los parámetros clave para el control del proceso son el oxígeno disuelto (OD), flujo y agitación, así como la dosis de carbón, la recirculación y purga de lodos. En las matrices se puede observar que cada uno de los parámetros tiene relación con uno o más de los otros. En las Tablas 5.5 y 5.6 se proporcionan los parámetros promedio de diseño y operación recomendados en la literatura para el tratamiento biológico que servirán

como referencia de la Tabla 5.7. A continuación se muestra un ejemplo del uso e información que puede obtenerse de las matrices de identificación y solución de problemas para el tratamiento biológico.

5.2.1.2.3.1 NITRIFICACIÓN INCOMPLETA (NIVEL ALTO DE AMONIACO EN EL EFLUENTE)

Niveles altos de amoníaco en el efluente indican una nitrificación incompleta, que puede asociarse a una o varias de las siguientes causas: si el OD es muy bajo ($<2\text{mg/L}$), la tasa de nitrificación disminuye y dado que las bacterias nitrificantes son "aerobias obligadas", niveles bajos de oxígeno inhiben la nitrificación. Para solucionar el problema se debe incrementar la aireación y al mismo tiempo verificar el correcto mantenimiento de los difusores y la tubería. Por otro lado se deberá tener un mayor control de la carga de DBO y NTK, procurando homogeneizar la corriente (mejorar el pretratamiento) o agregar un tanque de servicio.

Además de mantener los requerimiento de oxígeno en la nitrificación, otro de los factores que puede dar lugar a una nitrificación incompleta es un bajo contenido de alcalinidad, dado que las bacterias nitrificantes consumen alcalinidad (HCO_3^-) y producen ácido carbónico (H_2CO_3) en el proceso de nitrificación. Si no se compensa esta pérdida de alcalinidad, el pH disminuirá considerablemente, lo que causará un descenso en la tasa de desnitrificación. Esta situación puede eliminarse si se agrega una fuente de alcalinidad y se tiene un control adecuado de la sección de tratamiento anterior.

El tiempo de retención celular (TRCM) se usa como parámetro de control de la concentración de los SSVLM, el cual es un indicador del nivel de microorganismos dentro del sistema. Si el TRCM es bajo, el nivel y edad de los microorganismos será bajo, por lo tanto no serán capaces de oxidar completamente la carga orgánica (DBO y NTK) y se estarán en condiciones de F/M alta, lo cual se verá reflejado en un mayor consumo de oxígeno. En este caso se deberá disminuir la purga de lodos para aumentar la edad y concentración de microorganismos. Si esta situación se vuelve constate se deberá considerar la incorporación de una unidad de nitrificación en línea o modificar el pretratamiento para remover más nitrógeno.

Entre mayor se la tasa $\text{DBO}_5:\text{NTK}$, la fracción de microorganismos no nitrificantes es mayor y la nitrificación disminuye. Aunque podría pensarse que es mejor tener un población pura (100%) de bacterias nitrificantes, la floculación de éstas es pobre, lo que haría difícil su separación del AR. La combinación adecuada de microorganismo ($\text{DBO}:\text{NTK} > 2$) crean un licor mezclado floculento y por tanto un efluente de nitrificación más claro.

En el caso de carga orgánica choque, la primer acción a seguir es disminuir la purga de lodos y aumentar la aireación, así como la recirculación de lodo. Es recomendable que se evalúen las tendencias de concentración y determinar de acuerdo a ésta la necesidad de instalar un sistema de homogeneización para minimizar la carga, modificar el pretratamiento o aumentar el suministro de oxígeno.

En el caso de que la nitrificación no sea completa por la presencia de una carga tóxica, además de las acciones tomadas en el caso de carga choque, se deberá regenerar los microorganismos y eliminar la carga tóxica, evitando recircular la misma.

Finalmente, si el motivo fuera que la temperatura disminuyó, verificar la tasa de nitrificación, disminuir la carga o incrementar los microorganismos.

Tabla 5.5 Valores de carga que pueden mantenerse en sistemas de lodos activados de refinerías (Berné y Cordonnier, 1995)

	Carga másica (C _m) (kgDBO5/kgSS·día)	Carga volumétrica (C _v) (kgDBO5/m ³ ·día)	Edad del lodo (días)
Aireación extendida	0.07	0.40	20-35
Carga baja	<0.2	<0.5	10-20
Carga media	0.2 < C _m < 0.4	0.5 < C _v < 1.5	4-10

Tabla 5.6 Parámetros de operación en tratamiento biológico (WPCF 1994, Berné y Cordonnier 1995, Metcalf y Eddy 1996)

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
NITRIFICACIÓN-DESNITRIFICACIÓN		CLARIFICACIÓN	
F/M	0.05-1.0	DBO-N-P	100-5-1 mg/L
Carga choque	F/M > 1.0 S ² > 20-30 mg/L	Lodo recirculado al tanque de aireación	40-60%
DBO:NTK	> 2	Tasa de utilización oxígeno	60-100 mg/L·h
MeOH/NO ₃ -N	3-1	SSVLM	2000-3000 mg/L
Nutrientes	50-240gN/kSS·h	IVL Clarificador	< 150
pH	6.5-8.5	Capa de lodo	3-10 m
Alcalinidad nitrificación	> 50 mg/L	TRH	10-24 h
OD nitrificación	≥ 2 mg/L	Cl ₂	10-50 mg/L
Alcalinidad desnitrificación	> 30 mg/L	H ₂ O ₂	50-200 mg/L
OD desnitrificación	< 0.5 mg/L		
pH desnitrificación	7-7.5		
Tasa de desnitrificación para el metanol (AR a 25°C)	0.21-0.32		

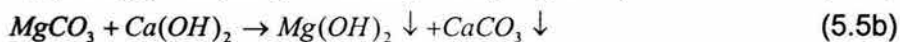
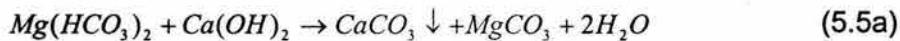
* En caso de crecimiento de organismos filamentosos se agrega Cl₂ o H₂O₂ al lodo recirculado hasta que IVL < 150

5.2.1.3 ABLANDAMIENTO

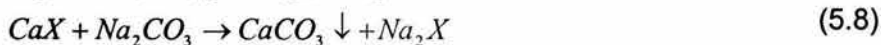
El objetivo de este tratamiento es la remoción de dureza, así como una reducción significativa de materia orgánica coloidal, turbiedad y el contenido bacteriano. El grado de clarificación resultante del ablandamiento depende tanto de la cantidad de productos químicos que se añaden como del nivel de control del proceso. Mientras que la etapa de filtración depende del tamaño, forma y uniformidad de las partículas del medio filtrante. A continuación se presenta el principio de operación para cada una de las secciones que integran el ablandamiento.

5.2.1.3.1 PRECIPITACIÓN QUÍMICA

El proceso de ablandamiento cal-soda [$\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$] se basa en el principio de formación de especies químicas insolubles que precipitan. Las reacciones que ocurren en el proceso se describen a continuación (Droste, 1997): La presencia de CO_2 en el AR consume cal de acuerdo a la reacción (5.3). En tanto se agrega cal, el pH aumenta y el HCO_3^- se convierte en CO_3^{2-} y las reacciones (5.4) y (5.5a) tienen lugar. Al seguir agregando cal, la concentración de iones OH^- es importante y las reacciones (5.5b) y (5.6) proceden. La reacción (5.8) aplica sólo cuando se agrega soda debido a que algunos iones de Ca^{2+} y Mg^{2+} están asociados con iones no carbonatados.



Además de las reacciones de arriba, los requerimientos netos de cal para la dureza carbonatada es:



donde X es un anión no carbonatado como SO_4^{2-} , NO_3^- ó Cl^- .

El control del ablandamiento depende de diversas variables bajo el control de los operadores de la planta como son: Flujo, ya sea total o dividido (tratamiento split), la alimentación de químicos, incluyendo químicos para recarbonatación y la eliminación de lodos para mantener el nivel óptimo de sólidos en los tanques para la remoción de dureza. Los instrumentos de monitoreo incluyen: Medidores de flujo, velocidad de alimentación de químicos, medidores de pH y

turbiedad en cada etapa de proceso. En la Figura 5.3 se muestra el procedimiento a seguir en el ablandamiento químico.

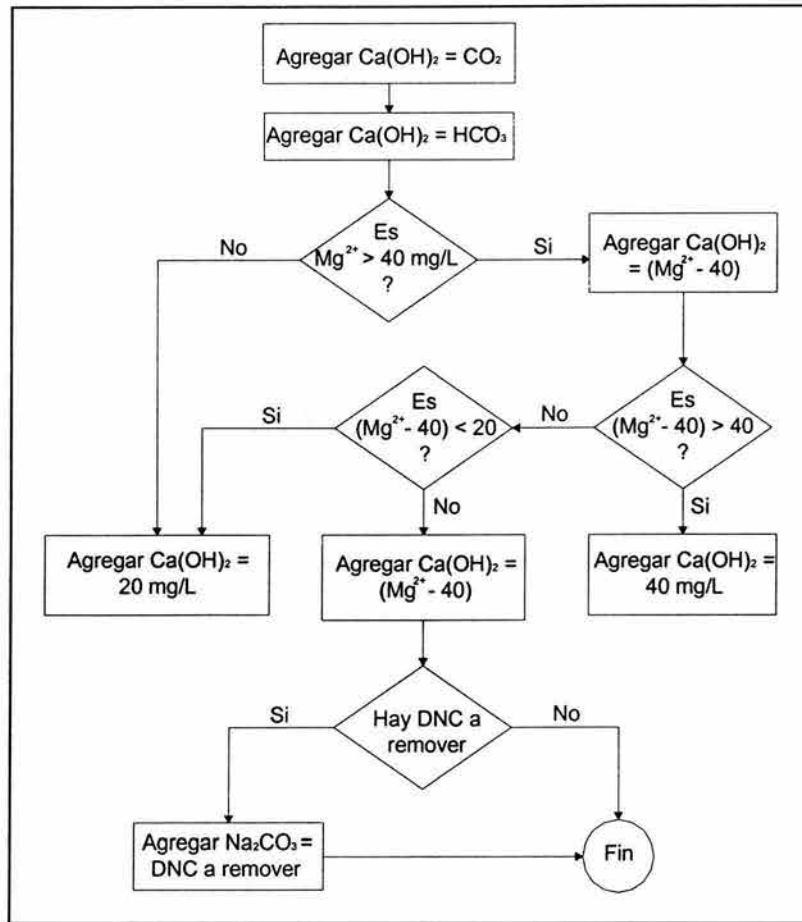


Figura 5.3 Diagrama de flujo de ablandamiento químico (Davis y Cornwell, 1996) Todas las dosis son como CaCO₃. DNC: Dureza no carbonatada

El mezclado rápido debe ser suficiente para mantener las partículas de cal en suspensión y distribuir las uniformemente, lo que asegurará la sobresaturación del agua justo antes de la entrada al sistema. Si se sobresatura antes, la deposición prematura de CaCO₃ representaría una pérdida de protección y problemas de operación. Las reacciones se mejoran por el mezclado variable y la alta recirculación de lodos en el reactor de ablandamiento.

5.2.1.3.2 FILTRACIÓN

El proceso de filtración involucra el paso del AR a través del medio filtrante para remover SS y/o materia coloidal, lo que reduce efectivamente la turbiedad y mejora la etapa de desinfección. Con el tiempo el filtro se satura con el material removido del AR y tiene que ser regenerado mediante retrolavado con agua y aire. Este deberá ser suficiente para fluidizar las partículas del

medio, lavarlo y resuspender las partículas acumuladas, para su posterior eliminación. Un porcentaje de agua de lavado mayor al 5% de producto indica una operación cuestionable del filtro, lo que ocasionaría posiblemente un exceso de sólidos en el influente, dosis altas de floculante con reducción en el tiempo de operación del filtro, daño de la superficie de lavado, duración de retrolavado prolongado o insuficiente, entre otros.

5.2.1.3.3 MATRICES DE IDENTIFICACIÓN Y SOLUCIÓN DE PROBLEMAS PARA EL ABLANDAMIENTO

Las matrices de identificación y solución de problemas para el ablandamiento se muestran en la Tabla 5.10. En las matrices se describen los problemas típicos de operación (efectos), las variables y condiciones de operación que afectan el ablandamiento (causas) y las acciones correctivas de las mismas. El proceso de ablandamiento es afectado principalmente por los siguientes factores: Las tasas de disolución de reactivos químicos, formación de precipitado, crecimiento de las partículas precipitadas y sedimentación de flóculos. Mientras que el proceso de filtración depende de la dosis de coagulante y del lavado. En las Tabla 5.8 y 5.9 se proporcionan los parámetros promedio de diseño y operación recomendados en la literatura para el ablandamiento de ARR, que servirán como referencia de la Tabla 5.10. A continuación se muestra un ejemplo del uso y la información que puede obtenerse de las matrices de identificación y solución de problemas para el ablandamiento.

5.2.1.3.3.1 COAGULACIÓN DEFICIENTE CONSTANTE

En el proceso de ablandamiento una disminución constante de la coagulación se debe principalmente a que no se está agregando suficiente alcalinidad (Ca(OH)_2) que asegure la saturación del agua. Lo primero que debe considerarse cuando se presenta este problema es verificar los dosificadores de químicos, si están operando bien, será necesario realizar una prueba de jarras para determinar la dosis necesaria de coagulante y determinar el grado de recirculación de lodo que ayude al crecimiento y formación del precipitado. Adicionalmente se deberá determinar los puntos de dosificación más adecuados.

Si la alcalinidad es suficiente, la segunda causa posible de la disminución de la coagulación es que el mezclado sea deficiente, lo que ocasionará que no se logre una suspensión y distribución de partículas uniforme y por el contrario, si es prolongado disminuirá el efecto de coagulación. En el caso de que el mezclado sea deficiente se deberá verificar y ajustar la operación del mezclador, si es prolongado deberá evaluarse la opción de disminuir la velocidad de mezclado o ajustar la duración del mismo. En la Tabla 5.8 se presentan los parámetros recomendados en la literatura para la velocidad y tiempo de mezclado rápido.

Otro factor importante que ayuda a mejorar la coagulación es la adición de agentes coagulantes (FeCl_3), si no se está dosificando la cantidad adecuada el efecto de coagulación disminuirá. Finalmente, si la calidad del agua cambia constantemente se deberá evaluar las tendencias y determinar las condiciones más adecuadas de operación (dosis de reactivos, velocidad y tiempo de mezclado) mediante análisis de la calidad del agua y prueba de jarras.

Tabla 5.8 Gradientes de velocidad recomendados para tanques de mezclado rápido (Sanks, 1978)

Tiempo de contacto (s)	20	30	40	>40
Gradiente de velocidad G (s^{-1})	1000	900	790	700

Tabla 5.9 Parámetros de operación del tratamiento fisicoquímico (Sanks 1978, WPCF 1994, Droste 1997)

PARÁMETRO	VALOR	PARÁMETRO	VALOR
ABLANDAMIENTO		Velocidad de flujo ascendente (Clarificación)	máx. $103 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$
Tasa de recirculación	1:1 – 4:1	Tiempo de residencia	
Velocidad de sedimentación (flóculos fuertes)	1.22-1.78 mm/s	Mezclado rápido	5-10 min.
Velocidad de flujo floculador-sedimentador	0.15-0.46 m/s	Floculación @ 22°C	≥ 30 min
Periodo de eliminación de lodos	24 h	Sedimentación	1-1.5 h
pH precipitación de CaCO_3	≥ 9.5	FILTRACIÓN	
pH precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$	> 10.8	SS entrada filtración	3-5 mg/L
Cocentración de lodo (lechada)	mín. 1%	SS salida filtración	~ 0 mg/L
Concentración de lodos de purga	mín. 5%	Profundidad	0.3-0.9 m
Carga de compuerta	máx. $358 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$	Diámetro medio filtrante	0.35-1.5 mm
Pérdida total de agua	máx. 3%	Flujo para retrolavado	5% del producto
		Pérdida de cabezal	0.3-0.6 m

Tabla 5.10 Matrices de identificación y solución de problemas para el ablandamiento*

	Causa de afectación	MATRIZ 1				MATRIZ 2																																							
		M**	Indicador / Observación			Acción correctiva																																							
			Ablandamiento			Filtración																																							
		Coagulación deficiente constante	Coagulación deficiente repentina	Floculación deficiente	Aumento de lodo en el floculador	Concentración de lodo baja	Sedimentación de floculos baja	Clarificación deficiente	Calidad efluente clarificación baja	Pérdida de presión rápida	Pérdida presión después lavado	Tiempo de operación bajo	Alta turbiedad en efluente filtrado	Pérdida de nivel medio filtrante	Evaluar tendencias y sección anterior	Análisis de la calidad del agua	Prueba de jarras	Verificar dosificador de químicos	Adecuar dosis de coagulante	Aumentar recirculación de lodo (Nucleos de cristalización)	Adecuar punto de dosificación	Ajustar la alcalinidad y pH	Adecuar el tiempo de mezclado	Adecuar la velocidad de mezclado	Verificar operación del mezclador	Limpia mezclador (incrustación)	Observar el tamaño, fuerza y dispersión de floculos	Verificar op'n tanque mezclado rápido	Adecuar dosis de floculante	Disminuir velocidad de flujo	Ajustar tiempo de retención	Monitorear turbiedad efluente	Inspección incremento de lodo	Adecuar el flujo de reciclado	Colocar deflectores	Ajustar purga de lodo	Verificar op'n tanque ablandamiento	Retrolavado de filtro	Adecuar velocidad de retrolavado	Cambiar medio filtrante	Adecuar tiempo de retrolavado	Repara superficie de lavado	Verificar el OD del efluente		
TRATAMIENTO ABLANDAMIENTO	Mezclado	Cambio en la calidad del agua	4	1											A	B	B	C				C	C																						
		Dosis baja de coagulante (FeCl ₃)	3	1																		C	C																						
		Mezclado rápido deficiente	2																					B	A	A																			
		Mezclado rápido prolongado	2																					B	A	A																			
		Alcalinidad baja (Ca(OH) ₂)	1	2																				A	B																				
	Ablandamiento	Coagulación deficiente			4																																								
		Mezclado lento bajo			1	1																		B	A	A																			
		Mezclado lento alto			2	1	1																	B																					
		Tiempo de retención bajo				2																																							
		Tiempo de retención alto				2																																							
		Dosis baja polímero floculante					2	1																																					
		Velocidad de flujo alta						2	1	2																																			
		Recirculación de lodo baja					2																																						
		Concentración de lodo baja							4		1	1																																	
		Contacto de sólidos deficiente					2																																						
Purga de lodo baja							2																																						
Purga de lodo alta								2																																					
Velocidad de ascenso alta									2																																				
Alcalinidad baja (Na ₂ CO ₃)										2																																			
Cortocircuito											2																																		
Filtración	Concentración alta de SS																																												
	Filtro tapado																																												
	Aire en los filtros																																												
	Sobrecarga																																												
	Velocidad de lavado deficiente																																												
	Velocidad de lavado excesiva																																												
	Tiempo de lavado deficiente																																												
	Superficie de lavado dañada																																												
	Medio filtrante deteriorado																																												
	Dosis alta ayudante de filtración																																												
Dosis baja ayudante de filtración																																													

* Las fuentes principales de información para el desarrollo de esta matriz son: Sanks 1978, WPCF 1994, Droste 1997

** Mezclado

5.2.2 DESMINERALIZACIÓN DE AGUA DE MAR

A lo largo del tiempo se van produciendo algunos cambios en las variables de funcionamiento de la instalación que deben ser controladas, para lo cual es necesario conocer el papel que juegan en el proceso los elementos más importantes del sistema para poder actuar sobre ellos y garantizar la operación con regularidad de la planta. A continuación se presenta el principio de operación para cada una de las secciones que integran el tren de desmineralización de agua de mar por ósmosis inversa.

5.2.2.1 PRETRATAMIENTO

El agua que se va a desalar contiene una serie de componentes orgánicos y no orgánicos que deben ser controlados dentro de determinados límites, para que puedan aplicarse directamente a unos elementos tan sensibles como las membranas, sin que se produzca un deterioro importante de las mismas. Debe el agua por tanto acondicionarse, sometiéndola a una serie de tratamientos que globalmente responden a dos tipos:

- Físicos, destinados a eliminar fundamentalmente elementos sólidos, algas y materia orgánica.
- Químicos, para evitar ataques a la membrana o precipitados de sales sobre la misma.

El pretratamiento físico incluye la filtración del AR en filtros de arena y cartuchos. Para aguas muy sucias y cargas orgánicas importantes (aguas residuales) se utilizan filtros de membranas. En la Tabla 5.15 se muestra los puntos de aplicación de los tratamientos químicos necesarios.

Tabla 5.11 Puntos de aplicación de tratamientos químicos (Medina, 2000)

Desinfectante (Cl_2 , NaOCl) Toma de agua En continuo antes de los filtros de arena Después de la inyección de ácido sulfúrico En el agua producto	Coagulante (FeCl_3 o polímero) Antes de los filtros de arena Ácido sulfúrico (Regular pH) Después de la inyección de HOCl Antes de los filtros de arena
Reductor (Compuestos de sulfito) Entre los filtros de arena y cartuchos A la salida de los filtros cartucho En la toma de agua	Inhibidor (Antiincrustante) Entre los filtros de arena y cartuchos

5.2.2.2 ÓSMOSIS INVERSA (MEMBRANAS)

A continuación se mencionan los parámetros técnicos que influyen en la calidad de agua obtenida por una membrana de desalación:

- El flujo está regido por: La presión osmótica, permeabilidad y espesor de la membrana y la difusión o diferencia de concentraciones. Se mide en función del volumen que atraviesa por unidad de área de membrana en un período determinado y bajo una presión también determinada. En la literatura anglosajona se emplea el GFD, galon/foot-day (galón por pie cuadrado y día). El equivalente en el sistema decimal es litro por metro cuadrado y hora ($L/m^2 \cdot h$).

- La carga electroforética de la membrana, es la que retiene la materia orgánica y los coloides del agua, así como los radicales de los productos químicos del pretratamiento. Es necesario su conocimiento para poder elegir tanto el pretratamiento químico más adecuado como los productos de limpieza convenientes, para que no se produzcan atracciones entre unos y otros que deterioren las cualidades de permeabilidad de la membrana.

- La concentración polarizada (CP) es la acumulación de sales rechazadas que da lugar a una capa límite, influenciada por: La competencia entre el movimiento de convección de las sales hacia la membrana y su difusión fuera de la misma, el rechazo de sales, la presencia o ausencia de flujo transversal en la superficie de la membrana y las interacciones entre los distintos componentes del agua de alimentación. Los efectos negativos de una CP alta son: el aumento de sales en la interfase, debido al aumento de la presión osmótica y el descenso de la presión efectiva que impulsa el agua a través de la membrana; aumento de la concentración de sales en el agua producto, dado que las membranas siempre dejan pasar algunas de las sales presentes en el agua de alimentación y la precipitación de los componentes disueltos. Puede reducirse haciendo la solución turbulenta para mantener dicha capa límite lo más delgada posible, estableciendo mecánicamente en la membrana canales de flujo para reducir los efectos de entrada y ajustar el flujo y limitar el recobro.

- El rechazo es la característica principal de la membrana y la que permite definir su campo de actuación o funcionamiento en relación con el agua que se desea tratar. Es una característica fija de la misma, por tanto en el producto habrá más sales si el agua que se trata de desalar es más salina.

$$\text{Paso de sales: } P_s = 100 \cdot C_p / C_a$$

$$\text{Rechazo de sales: } R_s = 100 \cdot (1 - C_p / C_a)$$

C_a y C_p : Concentración de sales del agua de alimentación y del producto, respectivamente.

- La conversión o recobro está limitada por la concentración de sales en la salmuera (coeficiente de solubilidad de las sales presentes en la salmuera), una vez rebasado dicho coeficiente la sal empieza a precipitar en la solución, lo cual provoca una obstrucción de los poros de la misma.

El recobro se puede mejorar: Regulando el pH, dado que la solubilidad de las sales varía con el pH de la solución, actuando sobre la temperatura, la cual tiene incidencia en la solubilidad de la sal y/o añadiendo antiincrustantes para mantener las sales en la salmuera en un estado de supersaturación.

- El número de etapas depende de las necesidades de recuperación y la composición química del agua. El permeado que sale de la primera membrana es de excelente calidad, pero a medida que el agua avanza a través de las membranas se va concentrando y la presión de alimentación descendiendo, por lo que en cada membrana el caudal producido es menor y la salinidad mayor que en la membrana anterior.

5.2.2.2.1 ENSUCIAMIENTO DE MEMBRANAS

Aún con los pretratamientos que se aplican en la desalación de agua de mar, antes o después se puede producir ensuciamiento de las membranas de las unidades de ósmosis inversa, que dependiendo del tipo de agua a tratar tiene uno o varios de los siguientes orígenes.

5.2.2.2.1.1 BIOLÓGICO

Consecuencia de la actividad biológica, que aún cuando la desinfección del agua cruda, de los filtros de arena y de los filtros cartuchos contribuye a su reducción, es muy difícil la eliminación completa de la misma, por lo que en tales circunstancias hay que acostumbrarse a la presencia de estos microorganismos y tratar de mantenerlos bajo control, dentro de ciertos límites.

Es importante estar conciente de las condiciones en que se debe trabajar y reducir al máximo las causas que provocan la proliferación bacteriana, como la desinfección con cloro u otros biocidas, la eliminación del oxígeno presente en el agua a tratar, e incluso la utilización de otros productos con características similares y que forman parte del tratamiento como ocurre con el bisulfuro sódico.

También deben vigilarse las vías de contaminación a través de los equipos dosificadores de antiincrustantes, pues al ser éstos generalmente compuestos fosforados constituyen un excelente medio nutritivo de dichos microorganismos.

Las partículas retenidas en los cartuchos no se desprenden fácilmente, por lo que su acumulación y el material constituyente de los filtros (polipropileno) favorecen a la proliferación de microorganismos. Para controlar el desarrollo de éstos se recurre a la desinfección con Cl_2 , y

en el caso de membranas de poliamida, se debe dosificar agentes reductores a la salida de éstos para evitar la oxidación de las membranas.

Los compuestos orgánicos del agua que favorecen esta actividad también deben controlarse favoreciendo su decantación mediante la elección de materiales de filtración de la granulometría adecuada y de coagulantes apropiados a tal fin.

5.2.2.2.1.2 COLOIDAL

Las partículas coloidales ocasionan serios problemas a las membranas de OI porque son suficientemente pequeñas para pasar la mayor parte de los sistemas de filtración, aunque suficientemente grandes para ser rechazadas y concentradas en la superficie de la membrana. Esta acumulación de coloides disminuye la eficiencia de la membrana al paso de sales, ya que cuando el nivel de SDT aumenta, las partículas coloidales se desestabilizan y empiezan a coagular, obstruyendo las membranas y en consecuencia el permeado disminuye. Si la presión de operación está en su máximo y la productividad es deficiente, se deberá llevar a cabo un lavado cáustico de las membranas o la sustitución de las mismas.

5.2.2.2.1.3 QUÍMICO

Las reacciones químicas que producen precipitados insolubles (precipitados salinos, carbonatos y sulfatos) afectan físicamente a las membranas. Éstos se pueden evitar controlando la conversión, regulando el pH y mediante el uso de antiincrustantes o estabilizadores específicos, así como con la eliminación de condiciones de oxidación que favorecen la precipitación de determinados metales. Los lavados ácidos permiten la recuperación total o parcial de las características de funcionamiento de las membranas, aunque su abuso reduce su vida útil.

5.2.2.2.2 *MATRICES DE IDENTIFICACIÓN Y SOLUCIÓN DE PROBLEMAS PARA LA DESMINERALIZACIÓN AGUA DE MAR (ÓSMOSIS INVERSA)*

Las matrices de identificación y solución de problemas para el ablandamiento se muestran en la Tabla 5.16. En las matrices se describen los problemas típicos de operación (efectos), las variables y condiciones de operación que afectan el proceso de desmineralización por ósmosis inversa (causas) y las acciones correctivas de las mismas. Los parámetros básicos y mínimos para comprobar el correcto funcionamiento de la instalación son: flujo, en términos de recuperación; conductividad, como función de la cantidad de sales (salinidad); y consumo energético, medio en términos de presión. En las Tablas 5.12 a 5.15 se proporcionan los parámetros promedio de diseño y operación recomendados en la literatura que servirán como

referencia de la Tabla 5.16. A continuación se muestra un ejemplo del uso y la información que puede obtenerse de las matrices de identificación y solución de problemas en el proceso de desmineralización de agua de mar por ósmosis inversa.

5.2.2.2.2.1 CALIDAD DEL FILTRADO DE ARENA BAJA

Las causas asociadas a una baja calidad del agua producto de los filtros de arena son principalmente: la existencia de caminos preferenciales de flujo debida a un inadecuado mecanismo de distribución del agua por la parte superior del filtro; la distribución de sólidos retenidos a lo largo de la profundidad del medio deficiente, lo cual disminuirá el efecto de filtración y el periodo de funcionamiento de los filtros; y una coagulación inadecuada. Para eliminar las causas de afectación se deberá revisar y ajustar el equipo de distribución de agua y adecuar la dosis y condiciones de operación de para mejorar la coagulación.

Otro factor que influye en la calidad del filtrado es la acumulación de materia orgánica, en tal caso se deberá revisar que el equipo de lavado este operando bien, así como determinar el periodo y velocidad más adecuada de lavado y si fuera necesario, regenerar el medio filtrante.

Una consecuencia de la acumulación de materia orgánica en el medio filtrante es desarrollo de microorganismos, si se presenta esta situación se deberá incrementar la dosis de desinfectante, aunque se debe tener presente que es difícil la eliminación completa de éstos. Otra de las acciones a considerar para evitar el desarrollo de microorganismos es vigilar las vías de contaminación a través de los equipos dosificadores de antiincrustantes, pues al ser estos generalmente compuestos fosforados, constituyen un excelente medio nutritivo de dichos microorganismo.

Finalmente, para que la calidad del filtrado sea adecuado, deberá analizarse si el tipo de granulometría y profundidad del medio filtrante es adecuada. Aunque estos son aspectos que se consideran en el diseño, en instalaciones existente, el operador deberá evaluar mediante curvas de volumen filtrado - pérdida de presión si la filtración es correcta o no.

Tabla 5.12 Relación entre el índice de colmatación y el potencial Z (Medina, 2000)

SDI	POTENCIAL Z (mV)	GRADO DE ENSUCIAMIENTO
≤ 3	-15 – -30	Pequeño o ninguno
3 - 6	0 – -15	Moderado, precisa más tratamiento
> 6	Insignificante	Severo, se requiere de tratamiento adicional

Tabla 5.13 Parámetros de diseño y operación para ósmosis inversa (Medina, 2000)

PARÁMETRO	VALOR	PARÁMETRO	VALOR
ÓSMOSIS INVERSA (MEMBRANAS DE POLIAMIDA)			
Superficie eficaz	186 m ²	Volumen ocupado	227 L
SDI requerido	≤ 5	Flujo	49-68 m ³ /d
UTN requerido	1	Presión recomendada	55.2 kg/cm ²
Rechazo de sales	99.5 – 99.85%	Temperatura óptima	24-27°C
Máxima caída de presión		Control de ensuciamiento	
Elemento	0.55-0.8 kg/cm ²	biológico	0 y 5 mg/L
Tubo de seis elementos	2.7-4.2 kg/cm ²	Cloro	0 y 120 min
		Tiempos de contacto	
Valor máx. de recuperación	42%	Límite máx. de presión	69-82 kg/cm ²
pH operación	4-11	Caudal de barrido de salmuera	> 40 lpm
Pérdidas de carga máx. por etapa	4 kg/cm ²	Relación flujo de salmuera y producto	> 5
Lavado de membranas por incremento de salinidad	10-15%	Sustitución de membranas anual	4-12% del total
PRETRATAMIENTO FÍSICO			
FILTROS DE CARTUCHOS		FILTRO ARENA A PRESIÓN	
		Velocidad de filtrado	7-12 m ³ /m ² ·h
Diámetro	1.5-2"	Diámetro	6.5-4 m
Longitud	0.25-1.25 m	Diámetro de arena	0.5-0.8mm
Velocidad media de filtración	2-3 m ³ /h	Presión de operación	3.5-7.5kg/cm ²
		Flujo máximo	75 m ³ /h
		Necesidad de lavado por pérdidas de carga	0.5-1 kg/cm ²

Tabla 5.14 Rechazo de iones de membranas para agua de mar (Medina, 2000)

CATIONES	% RECHAZO	CATIONES	% RECHAZO	ANIONES	% RECHAZO	ANIONES	% RECHAZO
SDT	99.2-99.6	Ca ²⁺	99.4-99.8	SO ₃ ⁻	99.4-99.7	NO ₃ ⁻	99.3-99.5
Na ⁺	99.2-99.6	Mg ²⁺	99.3-99.8	CO ₃ H ⁻	99.3-99.6	SiO ₂	99.0-99.2
K ⁺	99.3-99.6	Cl ⁻	99.2-99.5	PO ₄ ²⁻	99.4-99.7	F ⁻	99.0-99.2

Tabla 5.15 Rechazos medios de compuestos orgánicos por membranas de poliamida (Medina, 2000)

COMPUESTO	%RECHAZO	COMPUESTO	%RECHAZO	COMPUESTO	%RECHAZO	COMPUESTO	%RECHAZO
Acetaldehído	80	Ác. benzoico	82	Etanol	86	Metanol	41
Acetona	96	Ác. láctico	89	Etilamina	92	Propanol	94
Anilina	96	Ciclohexano	98	Fenol	87	Urea	80
Ác. acético	70	Clorofenol	83	Formaldehído	70		

6 ASPECTOS ECONÓMICOS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES Y DE MAR

6.1 PAGO POR CONTAMINACIÓN

Mientras la producción de bienes y servicios incrementa, la calidad de vida no necesariamente mejora, dado que la calidad del ambiente físico se deteriora debido a la contaminación causada por la actividad industrial. La descarga de efluentes al ambiente debe de alguna manera pagar un precio que dependa de la cantidad de daños causados, establecido por las sanciones y multas por descarga. Un rasgo característico del agua contaminada en el proceso de refinación del petróleo, es la baja velocidad del proceso de oxidación de las sustancias contaminantes y su alta toxicidad.

La necesidad de conservación de fuentes de agua y el control de efluentes, ha motivado los programas de reúso, tratamiento y disposición de agua, para lo cual se requiere de procesos de tratamiento más sofisticados para alcanzar los límites de descarga. La depuración de los efluentes líquidos es una parte fundamental de la gestión ambiental en cualquier industria. La cual debe ser asumida en su doble faceta de obligación medioambiental con la sociedad y como parte del proceso de producción. En este último sentido, se debe tener en cuenta dos tipos de costos (Misra S., 1995):

- Costo de producción: Proceso de tratamiento y "Cargos por vertido"
- Costo de seguridad: Eliminación de problemas de seguridad e higiene y de penalizaciones por daños ecológicos.

6.1.1 COSTO Y BENEFICIO MARGINAL POR LA REDUCCIÓN DE CONTAMINACIÓN.

El Costo Marginal de reducción de una unidad de contaminación (CMRUC) representa el dinero que debe invertir una industria por la emisión de una unidad de contaminación. El beneficio marginal al ambiente representa las sanciones previstas por unidad de contaminación (SPUC), el daño social ambiental y el beneficio social de reducir la contaminación. Las SPUC es el dinero que se prevé deberá pagar la industria en motivo de sanción por emitir al ambiente esa unidad de contaminación.

La relación entre CMRUC – SPUC y el efecto que tiene sobre los empresarios incide en la decisión que puede tomar la industria entre la sanción por contaminar (SPUC) y lo que le cuesta reducir la contaminación de su planta (CMRUC). En caso de que la SPUC sea mayor que el

CMRUC, el directivo se encontrará más motivado a reducir sus costos de operación, introduciendo mejoras tecnológicas que reduzcan la contaminación en vez de pagar la sanción que le costará más dinero. Si el CMRUC es mayor que la SPUC al directivo le convendrá pagar el precio impuesto por la sanción y no invertir en reducir la contaminación de su planta (Constanza et. al., 1999).

La Figura 6.1 muestra la tendencia del beneficio marginal (SPUC) y el costo marginal de control (CMRUC) como una función de la cantidad de contaminación (Q), la última expresada como el porcentaje del total de emisiones que son controladas, siendo 0% la ausencia de control (costo marginal igual a cero) y 100% la ausencia de emisiones (costo marginal maximizado).

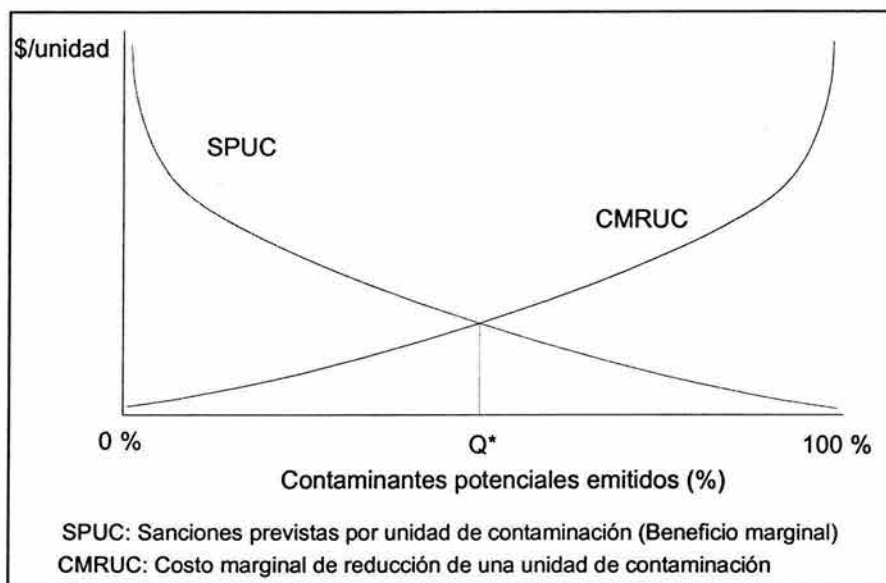


Figura 6.1 Costo-Beneficio marginal por el control de emisiones contaminantes (Adaptado de Aldrich 1996)

En la Figura 6.1 el punto donde se interceptan las dos curvas (punto óptimo), es de importancia crítica y se designa por la cantidad de contaminación emitida Q^* . En este punto, el costo marginal de control de emisiones es igual al beneficio marginal de evitar daños al ambiente, los cuales podrían haber sido causados debido a la contaminación emitida. Cualquier esfuerzo de control mayor a Q^* , esto es, la cantidad de contaminación a la derecha de Q^* , podría resultar en un costo marginal de control mayor que el beneficio marginal de evitar daños, el cual podría haber sido soportado. En otras palabras, el costo podría valer más que el beneficio recibido. Contrariamente si se permitiera más contaminación de Q^* (esto es, el control de contaminación ejercido a la izquierda de Q^*), el daño al ambiente podría ser mayor que el costo de control. De aquí que, en un contexto social, solo en Q^* el beneficio de control de contaminación es igual al costo, lo cual es por definición, el nivel óptimo de control de contaminación.

El establecimiento de óptimo social en el punto de costo marginal igual al beneficio marginal parece lógico, sin embargo, este conlleva implícitamente el significado de que el 100% de control de contaminación, esto es, emisión cero, no es un fin deseado. Lo cual es debido a que sería necesario destinar mas recursos al proceso de control de contaminación que los beneficios derivados de tener menos contaminación de la que puede ser soportada. Por lo tanto, desde el punto de vista de los industriales, el gasto óptimo de dinero en cualquier medida de control de contaminación (esto es, el costo combinado de los esfuerzos de control, monitoreo, daño ambiental, entre otros) deberá fijarse donde el costo marginal de control de contaminación es igual a el beneficio marginal como se muestra en la Figura 6.1. El principio de “pago por contaminación” (PPC) se refiere a que el contaminador deberá pagar los costos por cumplimiento (prevención y control de contaminación) de los límites establecidos por la autoridad pública para asegurar que el ambiente está en un estado aceptable (OECD, 1972). Así, el PPC requiere que los contaminadores paguen por el control de efluentes a la carga óptima. De esta manera, el contaminador disfruta de hecho de “derechos de contaminación”.

El costo por el control de efluentes podrá ser reducido en la medida en que se minimice la contaminación desde el origen, dado que los costos de control son menores a los beneficios que se podrían obtener por la reducción de daños (contaminación).

6.2 COSTOS INVOLUCRADOS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Las PTAR son sistemas sujetos a una gran cantidad de perturbaciones en el flujo y la carga de contaminantes. No obstante deben de operar continuamente y cumplir con la regulación ambiental. El costo de tratamiento es directamente proporcional a la cantidad de contaminantes en el agua residual de descarga y la calidad requerida del efluente. En la Figura 6.2 se muestra el costo total unitario para diferentes niveles de tratamiento de agua residual municipal. La operaciones unitarias involucradas en cada nivel de tratamiento se muestran en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1 Operaciones unitarias en el tratamiento de aguas residuales.

TRATAMIENTO	OPERACIONES UNITARIAS
Primario	Físicas
Primario fino	Físicoquímicas
Secundario	Biológicas
Terciario	Físicos, químicos y biológicos avanzados

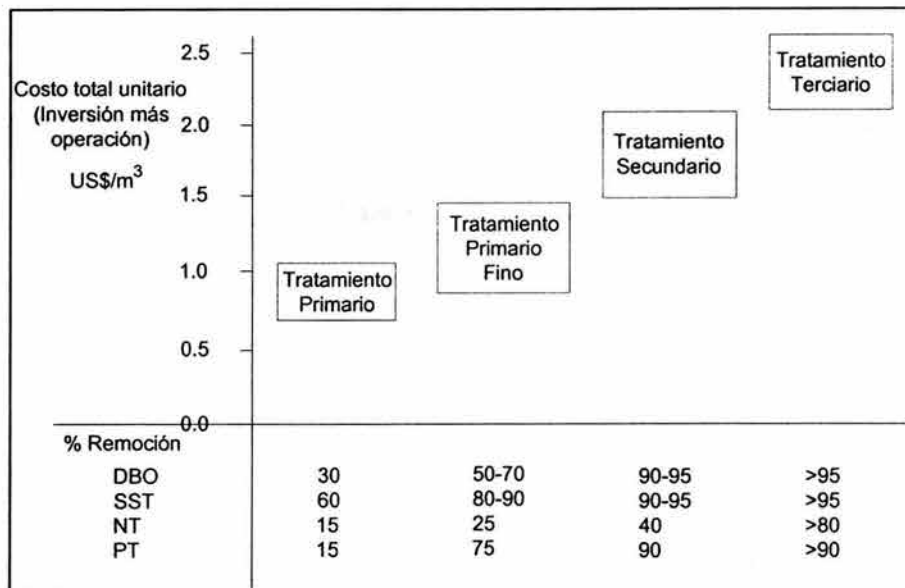


Figura 6.2 Costos típicos unitarios de tratamiento de agua residual municipal basados en la experiencia del occidente de Europa y EEUU (1993)

6.2.1 COSTOS DE INVERSIÓN

Los costos de inversión de la mayoría de los equipos de las plantas de tratamiento pueden ser cuantificados como una función del tamaño del proceso (volumen, área, flujo) mediante el uso de funciones de potencia o polinomiales. El costo de compra del equipo es función de la capacidad, material de construcción y características de diseño específicas. Para estimar los costos relacionados con las tuberías o energía eléctrica, se aplica a menudo factores de costo (porcentaje de costo de inversión). Sin embargo, cuando sólo se usan datos teóricos, estimaciones exactas de los costos de inversión puede apenas ser anticipadas. Las funciones de costos son de hecho desarrolladas en un tiempo dado, para una compañía específica, región o país, por lo que cualquier extrapolación toma un riesgo. Por otra parte, es difícil comparar varias relaciones extraídas de fuentes diferentes, debido en parte a la pobre descripción de los componentes de las mismas y a que la indicación de la exactitud obtenida de éstas es rara vez proporcionada. Como resultado, el análisis de costos en la fase de diseño requiere del desarrollo de funciones específicas para obtener estimaciones de costo precisas y confiables.

6.2.2 COSTOS DE OPERACIÓN

El costo total de operación de una PTAR puede relacionarse a parámetros globales (flujo promedio, población equivalente), generalmente a través de leyes de potencia (Smeers y Tyteca, 1984; Balmér y Mattson, 1994; WERF, 1997). Sin embargo, tales relaciones aplican al

funcionamiento promedio de las plantas y a menudo sufren de alta incertidumbre, a menos que se consideren configuraciones de plantas similares.

Los costos de operación fijos pueden relacionarse con el tamaño de la planta y de las unidades (volumen y área). La evaluación de los costos variables de operación requiere de ciertas hipótesis, como son la pérdida de presión, eficiencia de oxigenación, entre otras. Cada caso particular puede entonces requerir el desarrollo de funciones específicas de costo. Cuando se comparan alternativas diferentes, se debe poner especial atención en la escala de tiempo y espacio elegida (Vanrolleghem *et al.*, 1996), dado que ésta influye en la elección de las funciones de costo implementadas (Rivas y Ayesa, 1997).

La operación y mantenimiento (OyM) son una parte esencial del manejo de agua residual y son función de la tecnología seleccionada. Muchos proyectos de tratamiento de agua residual fallan o funcionan deficientemente después de la construcción debido a una OyM inadecuada. Los costos de operación (particularmente los relacionados al consumo de energía del sistema de aireación) son a menudo mayores de lo necesario. La estimación de costos de operación no ha recibido tanta atención como la estimación de costos fijos, a pesar de que éstos representan una gran parte del costo total de producción. Para las plantas de tratamiento que ya han sido depreciadas, el costo de mano de obra y disposición de residuos representan la mayor parte del costo anual de operación.

Un ejemplo de los factores que se deben considerar en la función de costos para sistemas de lodos activados con nitrificación-desnitrificación son: Nitrógeno total en el efluente, el costo de aireación, bombeo y de la fuente externa de carbón. Los cuales pueden ser ponderados de la siguiente manera:

$$\text{Costo Total} = a \cdot ((\text{Nitrógeno})^b) + c \cdot \text{Aireación} + d \cdot \text{Bombeo} + e \cdot \text{Fuente de carbón} \quad (6.1)$$

La función de costos refleja la importancia de la cantidad de nitrógeno, el cual es un término cuadrático, mientras que los otros son lineales.

6.2.3 EVALUACIÓN ECONÓMICA DE LA EFICIENCIA DE TRATAMIENTO

Los proyectos industriales de reúso de efluentes tienen generalmente el objetivo de producir agua con la calidad suficiente para ser reusada directamente como agua de repuesto para torres de enfriamiento, para generación de vapor, riego y conraincendio, principalmente. Por lo que se debe considerar la obtención de la máxima eficiencia de tratamiento y calidad de agua que de lugar a un mayor reúso, reciclaje y administración de ésta. El objetivo del índice de

funcionamiento (J) de una PTAR puede describirse dentro de la forma general siguiente (en analogía a un balance de masa, Vanrolleghem et al., 1996):

$$J = \text{Entrada} - \text{Salida} + \text{Conversión} \quad (6.2)$$

Donde el término de *Entrada* es la calidad/valor (negativo) asociado con el agua residual de entrada, el término de *Salida* es la calidad/valor del efluente tratado y el término de *Conversión* toma los esfuerzos en consideración (inversión y costos de operación). La posibilidad de que el tratamiento de agua residual sea rentable dependerá del valor de cada componente.

El término de *Entrada* se puede considerar como la cantidad de dinero que la compañía tiene que pagar por el tratamiento del agua residual generada. El término *Salida* representa las multas y el costo que se tiene que pagar por disposición del agua tratada (factor de costo), el cual disminuye al incrementar el reuso y reciclado de ésta y al disminuir el consumo de energía y químicos en el tratamiento. El término *Conversión* se refiere a la amortización de la inversión, como reactores, tubería, instrumentación, y además del mantenimiento, mano de obra, consumo de energía y reactivos.

La Figura 6.3 muestra un ejemplo de los costos asociados con sistemas de lodos activados. El costo de operación representa el mayor porcentaje en el costo de tratamiento general para la industria química y petroquímica, lo cual es opuesto en las plantas de tratamiento de agua residual municipal. La opción de tratamiento óptima depende de las prioridades dadas en la ponderación del costo de operación e inversión.

La Figura 6.4 representa la función de costos con respecto a las multas por descarga de efluentes contaminante. $\Delta\alpha$ y $\Delta\beta$ son los costos adicionales por descargar i mg/L adicionales de contaminantes abajo o arriba de la concentración límite de descarga (C_{Descarga}). β_0 es el costo adicional cuando se excede la concentración límite de descarga. La violación de la concentración límite permitida de descarga representa un costo muy alto β_1 , el cual puede asociarse con la clausura de la compañía o un equipo de producción.

En la Ley Federal de Derechos se establecen los límites máximos permisibles de los contaminantes básicos, metales pesados y cianuros, coliformes fecales y potencial hidrógeno, expresados en miligramos por litro o en las unidades respectivas. En caso de que las concentraciones de descarga sean superiores a dichos límites, se causará el derecho, por el excedente del contaminante correspondiente.

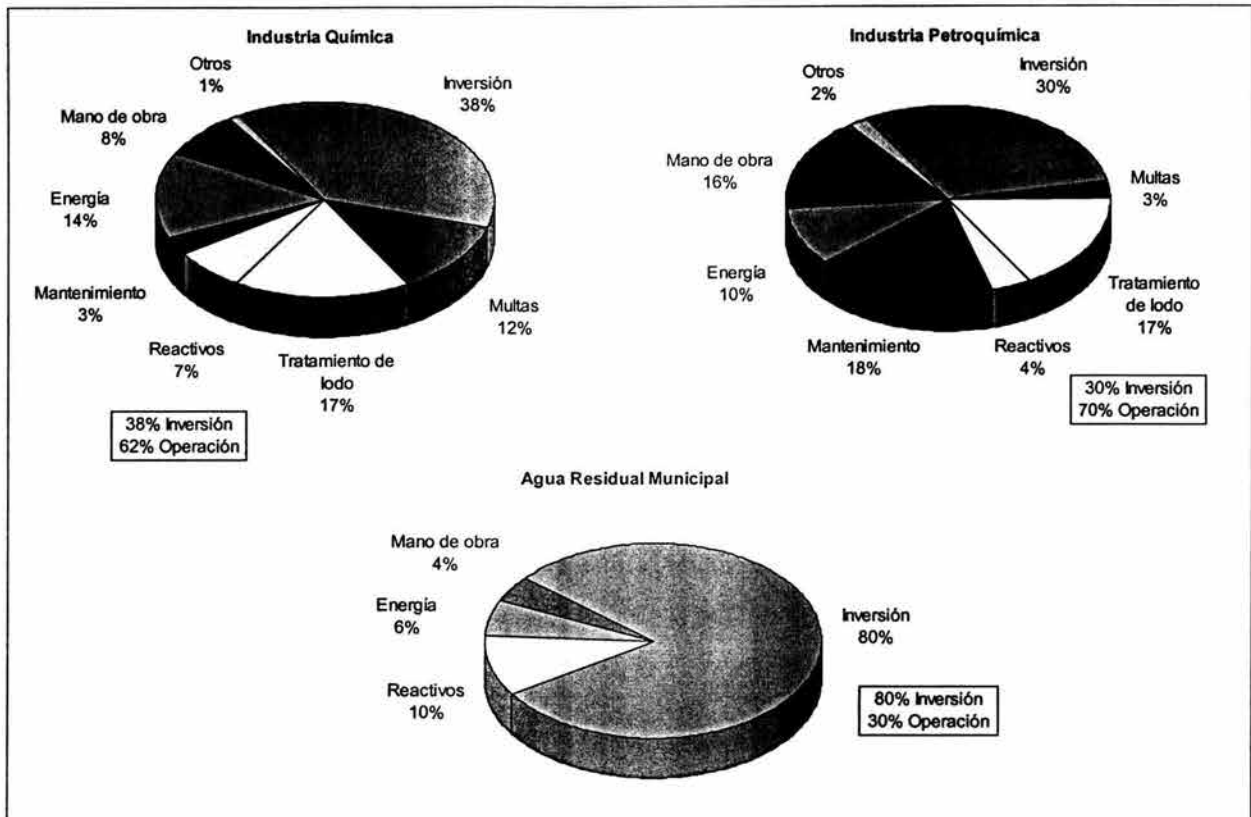


Figura 6.3 Ejemplos de distribución del factor de costo en el tratamiento de aguas residuales (Vanrolleghemi et al., 1996).

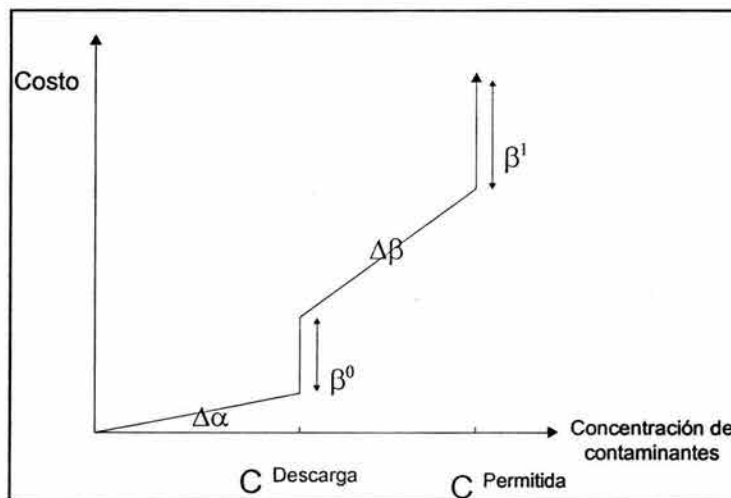


Figura 6.4 Función de costos asociados a la descarga de contaminantes (Vanrolleghemi et al., 1996).

El objetivo general de un diseño y operación óptimo de tratamiento es minimizar la función de costos, la cual debe considerar la calidad del agua residual, el costo por energía y reactivos, y

posiblemente la inversión adicional para actuadores (válvulas y bombas), sensores y personal más calificado.

Las decisiones tomadas al nivel de la fase de diseño tienen impacto sobre el tiempo de vida total de la planta, mientras que una decisión de control, como ejemplo, el control del oxígeno disuelto es efectiva en unos minutos. La evaluación de impacto, es por tanto, de acuerdo a un esquema jerárquico en el cual las decisiones a largo plazo (años) son evaluadas primero, después la elección a mediano plazo (meses). Finalmente, las acciones a corto plazo se consideran dentro de los límites impuestos por las decisiones tomadas en niveles altos (Figura 6.5).



Figura 6.5 Límites en la toma de decisiones impuesta por diferentes escalas de tiempo (Vanrolleghem et al. 1996).

Cuando se considera la optimización de una planta para mejorar la eficiencia de remoción de contaminantes, el principio de “optimiza lo que tengas primero” puede algunas veces producir niveles sorprendentes en la eficiencia de remoción de contaminantes a un nivel modesto de gasto de capital. Pruebas en plantas existentes han mostrado una reducción de contaminantes mayor a través de la optimización y modificación en el modo de operación y del sistema de control a un costo bajo. Con lo que se puede concluir que no hay un mejor proceso, sino más bien, una solución mejor aplicada al proceso, correctamente adaptada en un esquema práctico, a las condiciones actuales de demanda/descarga de una cantidad dada de agua con la calidad requerida.

6.3 COSTOS INVOLUCRADOS EN LA DESMINERALIZACIÓN DE AGUA DE MAR

El sector industrial requiere de un agua de elevada calidad para la generación de vapor. La desmineralización de agua de mar por ósmosis inversa como fase previa al intercambio iónico en el acondicionamiento de agua para la alimentación a calderas, reduce de manera considerable la regeneración de resinas prolongando su vida útil, a la vez que se disminuye de

forma notable los costos de los reactivos químicos y se reducen los vertidos altamente contaminantes de los procesos de regeneración.

La viabilidad de una instalación de desalación depende en primera instancia del precio final al que se pueda obtener el agua producto. Sin embargo, aún con el progreso notable en los últimos 15 años de la tecnología de desalación y la ampliación considerable del mercado y las aplicaciones, es todavía el aspecto económico el que limita su expansión.

Con carácter general puede decirse que los dos aspectos que más influyen en el coste del agua desalada son por tanto la calidad del agua a tratar y la del agua que se quiere obtener, además de otros aspectos de la instalación que pueden tener una importancia grande según las circunstancias como: Tamaño de la instalación, materiales a emplear, eficiencia de los equipos, conversión, número de membranas y tiempo de funcionamiento de la instalación. En la Figura 6.6 se presentan los costos típicos de la desmineralización de agua de mar por ósmosis inversa.



Figura 6.6 Costos típicos de la desmineralización de agua de mar por ósmosis inversa (Semiat, 2000).

6.3.1 COSTOS FIJOS

Los costos fijos son los que se generan como consecuencia de la construcción de la planta, pueden ser divididos entre el costo de las membranas, los tanques a presión, bombas de alta y baja presión, turbina de recuperación de energía y las etapas de pretratamiento, incluyendo el área del medio filtrante. Una vez construida la planta se considera la amortización de la inversión, personal y mantenimiento.

6.3.2 COSTOS VARIABLES

Producidos exclusivamente como consecuencia de la operación o funcionamiento de la instalación y entre ellos se consideran los siguientes: Reactivos químicos, reposición de membranas, reposición de cartuchos, reposición de arenas, limpieza química, repuestos, energía, aceites y lubricantes, equipos de trabajo, mantenimientos específicos, entre otros.

Como se pueden observar en la Figura 6.6, la inversión y la energía tienen mayor influencia en el coste del agua desalada. Sin embargo, mejoras en las etapas de pretratamiento, la eficiencia de las membranas en cuanto al rechazo de sales y de flujo, y la eficiencia de bombeo y de turbinas podría en gran medida reducir el costo total del agua producida. El punto más importante de entender es que el requerimiento de energía es independiente de la tasa de recuperación, o dicho en otras palabras, el incremento de la eficiencia del proceso mediante el incremento de la tasa de recuperación es un factor clave en la reducción de costos.

En un estudio realizado a una compañía que genera electricidad mediante la generación de vapor a 48.5 kg/cm^2 y 427°C , el costo de acondicionamiento del agua cruda de alimentación a calderas en unidades desmineralizadoras fue de $5.3 \text{ \$/m}^3$ (Lyons y Hilson, 2002). Este refleja solo el costo por el ácido y la sosa para regenerar el tren de desmineralización, pero no refleja la mano de obra requerida para monitorear la regeneración o los costos de tratamiento de los cáusticos gastados. Una vía más rentable de pretratar el agua de alimentación a calderas es mediante ósmosis inversa, la cual remueve el 97% del 99% de los sólidos disueltos en el agua. Este tipo de proceso requiere de cantidades mínimas de químicos y de tiempos muertos para regeneración. Con una unidad de ósmosis inversa previa a las unidades desmineralizadoras el costo de tratamiento fue de $1.91 \text{ \$/m}^3$, es cual representa una reducción del 64% en los costos de operación. Esta reducción resulta del incremento de la capacidad de las unidades desmineralizadoras, la reducción de químicos para regeneración y el tiempo mayor de operación de 22 horas a 13 días. El tiempo de retorno de la inversión para esta planta fue de 3.4 años. Como se mencionó en el Capítulo 4, resulta interesante la opción de utilizar la sección de la unidad de ósmosis inversa que esta fuera de operación para mejorar la calidad del agua tratada proveniente de refinería y reducir así los costos de operación del postratamiento.

6.4 ASPECTOS ECONÓMICOS DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS DE ESTUDIO

La viabilidad de una planta de tratamiento de aguas depende en primera instancia del precio final al que se pueda obtener el agua producto. Sin embargo hay que tener en cuenta la

necesidad que se va a cubrir mediante el agua tratada y el sector económico al que se dedique. Por cuanto su mayor o menor poder adquisitivo, la instalación se podrá justificar al menos desde un punto de vista social, ambiental o puramente económico.

Dado que prácticamente cada PTAR constituye un caso específico y se construyen a la medida, el costo del agua tratada puede ser muy variable de un caso a otro. Los parámetros que maneja el diseñador son varios y debe tratarse siempre de optimizar la instalación de forma que no sólo se considere el dinero que supone la primera inversión, sino también los gastos que como consecuencia de su operación se van a realizar a lo largo de los años.

Como las inversiones son siempre importantes y el presupuesto es limitado, cada vez es más frecuente la financiación de obras por parte de empresas privadas, que recuperan la inversión con base en el precio del agua producida o en pagos aplazados. En la PTAR de estudio el financiamiento fue del tipo BOO (Por sus siglas en inglés Build-Own-and-Operate, Construido, operado y propiedad del constructor), en el que el contratista construye la instalación y la opera durante un período previamente acordado, durante el cual recibe del cliente el pago a la inversión realizada, generalmente incluida en el precio del agua.

Las tarifas que conforman la facturación mensual de la PTAR son:

- **Tarifa de Inversión (TI):** Incluye todos los gastos que la PTAR realice para erigir el sistema de tratamiento de agua, entre ellas se encuentran: Ingeniería Básica y de Detalle, Inversión en instalaciones, Inversión en maquinaria y equipo, y Gastos Preoperativos. El importe de esta Tarifa es independiente del volumen de agua tratada.
- **Tarifa Financiera (TF):** Esta Tarifa está compuesta por: Utilidades de los inversionistas (retorno del capital), Intereses (pago de financiamiento), Impuestos, Compensación por devaluación de la amortización del financiamiento y Variaciones por concepto de intereses que afecten la tarifa financiera.
- **Tarifa de Operación Fija (TO):** Considera todas aquellas erogaciones no financieras que son necesarias para la operación y mantenimiento de la planta y que son independientes del volumen de agua tratada, que incluye, entre otros rubros: Gastos de Operación, Gastos de Administración, Gastos de Mantenimiento y Conservación, Gastos por Energía eléctrica, Primas de Seguro y Gastos Imprevistos
- **Tarifa de Operación Variable (TV):** Comprende todas aquellas erogaciones que dependen de los volúmenes y calidad del agua tratada. Considerando que el agua tratada podrá ser de

efluente, de enfriamiento y reúso, las cuales requieren distinto proceso y tratamiento. La tarifa está integrada por: energía eléctrica, reactivos químicos y tratamiento y disposición de lodos. Esta tarifa refleja el costo de oportunidad de los recursos utilizados para construir y operar la planta, sean éstos propios o provenientes de financiamientos a mediano y/o largo plazo.

En la Tabla 6.2 se presenta el resumen del aporte promedio de cada rubro a la facturación mensual de la PTAR de acuerdo al contrato realizado por la empresa prestadora de servicios y la refinería.

Tabla 6.2 Facturación mensual de la PTAR.

CONCEPTO	APORTE %	CONCEPTO	APORTE %
Tarifa de Operación Variable		Tarifa de Operación Fija	
Reactivos químicos	39	Operación	5
Disposición de lodos	1	Administración	9
Energía eléctrica	60	Mantenimiento	53
	20.4	Electricidad	13
Tarifa Financiera		Seguros	3
Intereses	12	Otros	17
Amortización	11		21.1
Utilidades	51	Tarifa de Inversión	
Impuestos	26	Nacional	20
	28.1	Extranjera	80
			30.4

El costo por metro cúbico de agua tratada considerando la inversión y operación a la condición actual de flujo de 562,205 m³/mes, el cual contempla tanto el agua residual de la refinería, como el agua de mar es de aproximadamente 26 \$/m³. Si se considerará el costo por metro cúbico a flujo de diseño (663,552 m³/mes) éste sería de 22 \$/m³. El costo actual del agua cruda de primer uso en la Refinería es de 7 \$/m³ y de 9 \$/m³ para esta misma agua cruda pero ya pretratada en la Refinería aproximadamente.

Aún cuando esta solución puede dar lugar a debates internos en la industria desde el punto de vista económico, se debe considerar que el costo promedio del agua tratada está relacionado con la reducción radical de costos de post-purificación (reactivos, resinas, equipo y energía) del agua de alimentación a calderas y torres de enfriamientos, reducción en las tarifas por diferentes niveles de consumo de agua, reducción/eliminación de las tarifas por descarga de efluentes contaminantes, mejora en la imagen institucional y los esfuerzos por mejorar la eficiencia de proceso dentro de la industria, entre otros.

7 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 CONCLUSIONES

En este proyecto se planteó como objetivo proponer una metodología para el análisis y solución de problemas de operación en plantas de tratamiento de aguas de refinerías. Se seleccionó como caso de estudio una planta de tratamiento de aguas residuales y de mar real actualmente en funcionamiento, pero de la cual no se pueden aportar detalles específicos por cuestiones de confidencialidad. Para la realización de este trabajo fue necesario conocer a detalle la operación de la PTAR, lo cual se llevó a cabo durante dos semanas en la planta.

Esta planta presenta algunos problemas de operación que se refleja en deficiencias de calidad del efluente obtenido del tren de tratamiento biológico-físicoquímico y de la unidad de ósmosis inversa.

Con el fin de organizar y sistematizar las opciones técnicamente viables para identificar los orígenes de los problemas de operación y proponer soluciones a los mismos, se elaboraron matrices causa-efecto que permiten al operador de una PTAR tomar decisiones de las acciones a realizar en una situación en particular, con base en el razonamiento de matrices de Leopold utilizadas en evaluaciones de impacto ambiental.

Para cada una de las etapas que conforman el tren de tratamiento, estas matrices integran en un sólo documento un cúmulo importante de información obtenido de manuales de operación de los mismos equipos, información obtenida de libros y revistas científicas especializadas, así como de la experiencia de los operadores de la PTAR y de la autora misma de este trabajo.

Aunque simples en apariencia, las matrices causa-efecto, o mejor dicho problema-solución ofrecen una opción fácil, pero a la vez técnicamente sustentada, para identificar las causas que dan lugar a la baja eficiencia de tratamiento en las unidades que conforman el sistema de tratamiento, así como una guía para determinar la causa real de afectación, ya que a menudo los operadores no pueden determinar que acciones de control implementar en respuesta a los problemas que se presentan en las plantas de tratamiento que mitiguen más efectivamente el impacto al proceso. La aplicación de éstas dependerá, en gran medida, de la flexibilidad y control que ofrezca el diseño de la planta de tratamiento.

De la revisión realizada de los esquemas de generación y tratamiento de aguas residuales de refinerías se encontró que la secuencia de tratamiento más completa “al final del tubo” incluye lo siguiente: Remoción inicial de GyA y sólidos por gravedad; seguida de remoción de GyA en emulsión y sólidos en unidades de flotación; remoción de HC disueltos y materia orgánica mediante tratamiento biológico y un paso final de ablandamiento químico y filtración granular para eliminar la contaminación remanente que permita el reúso de ésta en torres de enfriamiento.

La instalación estudiada incluye, además del tren fisicoquímico biológico de tratamiento de aguas residuales de la refinería, un sistema de desmineralización de agua de mar realizada con módulos de ósmosis inversa. El proceso de desmineralización de agua de mar por ósmosis inversa con el que cuenta la planta produce agua que puede ser usada en refinerías para la generación de vapor.

De la evaluación técnica realizada a la planta de tratamiento de aguas se observó un funcionamiento aceptable del sistema. Sin embargo, la calidad del agua producida en el tren fisicoquímico biológico no cumple con la totalidad de los requerimientos de agua de repuesto en torres de enfriamiento solicitada por la refinería, entre los cuales se encuentran: Conductividad, cloruros, SDT y sulfatos. Para el caso de agua desmineralizada los parámetros en los que se incumple son: DQO, DBO, bicarbonatos, GyA, SAAM y coliformes fecales.

Para el sistema de desmineralización también se elaboró una matriz problema-solución en la que se resumen los problemas mecánicos y de operación que pueden presentarse y las soluciones adecuadas.

Las causas principales que se asocian a la baja eficiencia se atribuye a la adición inadecuada de reactivos químicos y al inadecuado monitoreo y control de los factores claves de operación.

La identificación oportuna de fallas por medio de las matrices puede integrarse de manera tal que puedan ayudar a determinar como responder más apropiadamente ante determinado problema y mejorar la eficiencia de la planta y la calidad del efluente.

El usuario deberá jerarquizar las causas de afectación ante determinado problema, así como las acciones correctivas a realizar de acuerdo a la manera en que ha venido operando la planta.

7.2 RECOMENDACIONES

De acuerdo con las matrices de identificación y de solución de problemas elaboradas en este trabajo, un esquema efectivo de control sugiere el monitoreo continuo de las señales claves para incrementar la eficiencia del proceso, el cual permita observar la respuesta del sistema ante determinadas perturbaciones y la adecuada implementación de medidas de control que aseguren el buen funcionamiento del sistema.

La estrategia de evaluación diagnóstica presentada en este trabajo puede usarse como base para el desarrollo de modelos de sistemas informatizados de decisión, que consideren reglas que dependan de la información de la base de datos generada de la planta de tratamiento, del conocimiento, habilidades y experiencia operacional del los operadores y su entendimiento, en parte, de los procesos y de la planta en general.

8 BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar R.M. y Cano D.J (2000) *Situación actual y perspectivas de las tecnologías para la refinación del petróleo*. Instituto Mexicano del Petróleo, Mayo 2000.
- Aldrich J.R. (1996). *Pollution prevention economics*. Financial impacts on business and industry. McGraw Hill.
- Allen D.T. y Rosselot K.S. (1997). *Pollution Prevention for chemical processes*. John Wiley and Sons
- Al-Shamrani A. A., James A., Xiao H. (2002)^a. *Destabilisation of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation*. *Wat. Res.* 36, 1503-1512
- Al-Shamrani A. A., James A., Xiao H. (2002)^b. *Separation of oil from water by dissolved air flotation*. *Colloid Surface A: Phys. Eng. Asp.* 209, 15-26
- Abilov F.A., Orudjev A.G. y Lange R. (1999) *Optimization of oil-containing wastewater treatment processes*. *Desalination* 124, 225-229.
- AWWA (1992). *Dissolved Air Flotation: Laboratory and Pilot Plant Investigations*. American Water Works Association. Research Foundation
- Baeza J.A., Gabriel D., La fuente J. (2002). *Improving the nitrogen removal efficiency of an A2/O based WWTP by using an on-line Knowledge Based Expert System*. *Wat. Res* 36, 2109–2123
- Bagajewicz M. (2000). *A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants*. *Computers and Chemical Engineering* 24, 2093–2113
- Baron C, Equihua L.O. y Mestre J.P (2000). *B.O.O. Case: water management project for the use of reclaimed wastewater and desalted seawater for the "Antonio Dovalí Jaime" refinery, Salina Cruz, Oaxaca, Mexico*. *Wat. Sci. Tech.*, 42(5-6), 1-7.
- Berné F. y Cordonnier J. (1995). *Industrial Water Treatment. Refining, Petrochemicals and Gas Processing Techniques*. Instituto Francés del Petróleo. Gulf Publishing Company. Houston, London, Paris, Tokyo.
- BP (2003) *BP Statistical Review of World Energy*. A consistent and objective series of historical energy market data. BP Junio 2003
- Bunker D. Q, Jr, Edzwald J. K., Dahlquist J y Gillbert L. (1995). *Pretreatment considerations for dissolved air flotation: water type, coagulants and flocculation*. *Wat. Sci. Tech.*, 31(3-4), 63-71
- Calderón M. C (2000). *Influencia del régimen de mezclado y el momento de adición del polímero en el tratamiento primario avanzado*. Tesis de maestría en Ing. Ambiental. UNAM
- CNA (2003) *Potabilización, desinfección y Tratamiento de agua*. Comisión Nacional del Agua. Publicación Interna.
- CNMA (1998) *Guía para el Control y Prevención de la Contaminación Industrial*. Comisión Nacional del Medio Ambiente – Región Metropolitana, Santiago, Chile.

- CNA(2004) *Estadísticas de agua en México*. Comisión Nacional del Agua. Publicación Interna.
- Constanza R., Cumberland J., Daly H., Goodland H. y Norgaard R. (1999). *Una introducción a la Economía Ecológica*. Ed. Continental, Ciudad de México, 1999.
- Droste R. L. (1997) *Theory and practice of water and wastewater treatment*. John Wiley and Sons
- Durham B. y Mierzejewski M. (2003). *Water reuse and zero liquid discharge: a sustainable water resource solution*. *Wat. Sci. Tech. Wat. Supply.*, 3(4), 97-103.
- Galil N.I. y Wolf D. (2001). *Removal of hydrocarbons from petrochemical wastewater by dissolved air flotation*. *Wat. Sci. Tech.*, 43(8), 107-113.
- Hong-Ying H., Naohiro G. y Kochi F. (1999). *Concepts and methodologies to minimize pollutant discharge for zero-emission production*. *Wat. Sci. Tech.*, 39(10-11), 9-16.
- Hung-Yuan F, Ming-Shean C. y Chin-Wang H. (1993). *Nitrification of ammonia-nitrogen in refinery wastewater*. *Wat. Res.* 27(12), 1761-1765
- Ingildsen P y Olsson G. (2002). *Exploiting online in-situ ammonium, nitrate and phosphate sensors in full-scale wastewater plant operation*. *Wat. Sci.& Tech.* 46(4-5),139-147
- Ives K.J. and Hoyer O. (1998). *Tracer studies of hydraulics of tapered flocculation*. *Wat. Sci. Tech.*, 37(10), 69-77.
- Katsogiannis A.N., Kornaros M. y Lyberatos G. (2003). *Enhanced nitrogen removal in SBRs bypassing nitrate generation accomplished by multiple aerobic/anoxic phase pairs*. *Wat. Sci. and Tech.* 47(11), 53-59
- Kim H., McAvoy T. J., Anderson J. S., Hao O. J. (2000) *Control of an alternating aerobic-anoxic activated sludge system * Part 2: optimization using a linearized model*. *Control Engineering Practice* 8, 279-289
- Kiuru, H. J. (2001) *Development of dissolved air flotation technology from the first generation to the newest (third) one (DAF in turbulent flow conditions)*. *Wat. Sci. Tech.*, 43(8), 1-7.
- Klute R., Langer S. y Pfeifer R. (1995). *Optimization of coagulation processes prior to DAF*. *Wat. Sci. Tech.*, 31(3-4), 59-62
- Lyons T. y Hilson D. J. (2002). *RO as a Cost-Saver in a Boiler Application*. *Wat. Tech.*
- Long R. B. (1995). *Separation process in waste minimization*. Environmental Science and Pollution Control Series 16. New York
- MacKetta J. J. (1998). *Enciclopedia of Chemical Processing and Desing*. Ed.Marcel Dekker Inc, V.11 y V.65
- Madwal K. y Tarazi H. (2002). *Desalination techniques for industrial wastewater reuse*. *Desalination* 152, 325-332
- Martínez L. N. (2003). *Oil policies and privatization strategies in Mexico: implications for the*

- petrochemical sector and its production spaces*. Energy Policy, 32(18), 2035-2047
- Medina J. A. (2000) *Desalación de aguas salobres y de mar. Ósmosis Inversa*. Mundi-Prensa Libros S.A., Madrid, España.
- Metcalf y Eddy, Inc (1996). *Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización*. McGraw Hill
- Misra S. (1995) Accounting for costs of water pollution abatement
- Mujeriego R. y Asano T. (1999). *The role of advanced treatment in wastewater reclamation and reuse: Wat. Sci. Tech.*, 40(4-5), 1-9.
- Odegaard H. (1998). *Optimised particle separation in the primary step of wastewater treatment*. Wat. Sci. Tech., 37(10), 43-53
- Odegaard H. (1995). *Optimization of flocculation/flotation in chemical wastewater treatment*. Wat. Sci. Tech., 31(3-4), 73-82
- Petróleos Mexicanos (2003)^a. *Anuario estadístico PEMEX Refinación 2003*
- Petróleos Mexicanos (2001). *Informe de seguridad, salud y medio ambiente*
- Petróleos Mexicanos (2003)^b. *Informe de desarrollo sustentable 2003*
- Semiat R. (2000). *Desalination: Present and Future*. Water International, 25(1), 54-65.
- Sanks R. L. (1978). *Water treatment plant design for the practicing engineer*. Ann Arbor Science
- Shu-Fang Y., Joo-Hwa T., y Yu L. (2003). A novel granular sludge sequencing batch reactor for removal of organic and nitrogen from wastewater. *Journal of Biotechnology* 106, 77–86
- Spérandio M. y Queinnec I. (2004). *Online estimation of wastewater nitrifiable nitrogen, nitrification and denitrification rates, using ORP and DO dynamics*. Wat. Sci. Tech., 49(1), 31-38.
- Tazi-Pain A., Schrotter J.C., Bordb G., Payreaudeaub M. y Buisson H. (2002) *Recent improvement of the BIOSEP process for industrial and municipal wastewater treatment*. Desalination 146, 439-443
- Teodosiu C. C., Kennedyb M. D., Stratenc H. A. y Schippersd J. C. (1998). *Evaluation of secondary refinery effluent treatment using ultrafiltration membranes*. Wat. Res. 33(9), 2172-2180
- Tillman, G. M. (1995) *Wastewater treatment operations: troubleshooting and problem solving*. Ann Arbor Press.
- Vanrolleghem P. A., Jeppsson U., Carstensen J., Carlsson B. and Gustaf O. (1996). *Integration of wastewater treatment plant design and operation – A systematic approach using cost functions*. Wat. Sci. Tech. 34(3-4), 159-171.
- Veza J. M., Rodríguez G. J. (2003). *Second use for old reverse osmosis membranes: wastewater treatment*. Desalination 157, 65-72
- WBG (1998) *Pollution Prevention and Abatement Handbook: Toward Cleaner Production*. World Bank Group

- Wesley E. W. Jr y Englande A. J. Jr (1996). *Chemical/Petrochemical wastewater management – past,present and future*. *Wat. Sci. Tech.*, 34(10), 1-7
- WPCF, ASCE (1997) *Wastewater treatment plant design*. WPCF Manual of practice 8, ASCE Manual on engineering practice 36.
- WPCF (1994) *Operation of municipal wastewater treatment plants*. Manual of Practice No. 11 - Volumen 2: Liquid processes. *Wat. Poll. Cont. Fed.* Imperial Printing Co., St. Joseph, Mich.
- Yildiz E., Nuhoglu A., Keskinlerb B., Akay G., Farizoglu B. (2003). *Water softening in a crossflow membrane reactor*. *Desalination* 159, 139-152
- Zouboulis A.I., Avranas A. (2000). *Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation*. *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects* 172 153–161.