



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

SELECCIÓN DEL MÉTODO ÓPTIMO PARA EL TRATAMIENTO DE SOLUCIONES  
DE SOSA FENÓLICA GASTADA EN AGUAS DE DESECHO DE LA REFINERÍA  
“MIGUEL HIDALGO” EN TULA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:  
MANUEL JESÚS MARTÍNEZ ROSAS  
JUAN CARLOS SALCEDO LEYVA

ASESOR: Dra. CELINA ELENA URRUTIA VARGAS



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

U. N. S. V.  
**ASUNTO: VOTO APROBATORIO**  
SUPERIORES CUAUTITLÁN

**DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO  
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE**



**ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ  
Jefa del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán**

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la: **TESIS**

Selección del método óptimo para el tratamiento de soluciones de sosa fenólica gastada en aguas de desecho de la refinería "Miguel Hidalgo" en Tula

Que presenta el pasante: **Manuel Jesús Martínez Rosas**  
Con número de cuenta: **096508655** para obtener el Título de: **Ingeniero Químico**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"**  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 12 de noviembre de 2012.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	<b>NOMBRE</b>	<b>FIRMA</b>
<b>PRESIDENTE</b>	IQ. Guadalupe Franco Rodríguez	
<b>VOCAL</b>	IQ. Margarita Castillo Agreda	
<b>SECRETARIO</b>	Dra. Celina Elena Urrutia Vargas	
<b>1er SUPLENTE</b>	Dra. Abigail Martínez Estrada	
<b>2do SUPLENTE</b>	IQ. Paula Alvarez Fernández	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 120).  
HHA/pm



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
 UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
 DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: **VOTO APROBATORIO**

DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO  
 DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN  
 PRESENTE



ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ  
 Jefa del Departamento de Exámenes  
 Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la: **TESIS**

**Selección del método óptimo para el tratamiento de soluciones de sosa fenólica gastada en aguas de desecho de la refinera "Miguel Hidalgo" en Tula**

Que presenta el pasante: **Juan Carlos Salcedo Leyva**  
 Con número de cuenta: **92034886** para obtener el Título de: **Ingeniero Químico**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE  
 "POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"  
 Cuautitlán Izcalli, Méx. a 12 de noviembre de 2012.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	IQ. Guadalupe Franco Rodríguez	
VOCAL	IQ. Margarita Castillo Agreda	
SECRETARIO	Dra. Celina Elena Urrutia Vargas	
1er SUPLENTE	Dra. Abigail Martínez Estrada	
2do SUPLENTE	IQ. Paula Alvarez Fernández	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 120).  
 HHA/pm

El presente trabajo de tesis primeramente me gustaría agradecer a la UNAM por darme la oportunidad de estudiar y ser un profesional.

También deseo manifestar mi agradecimiento sincero a mi sinodal la Dra. Celina Elena Urrutia Agreda profesora de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

Cuya atenta dirección he realizado esta tesis, por sus consejos, ideas, paciencia y dedicación que nos ha prestado en todo momento a supervisar los más pequeños detalles de este trabajo pero sobre todo por su calidez humana.

Son muchas las personas que han formado parte de mi vida profesional a las que me encantaría agradecerle en especial a mis hermanos de carrera IQ 22 e IQ 23 por su amistad, consejos, apoyo, ánimo durante mi travesía en la universidad así como su compañía.

Pero sobre todo agradecer a mis padres que son mis pilares, María Luisa Martínez Saliva y Ana María Leyva Morales por su apoyo y amor en los momentos más difíciles de mi vida como a mi familia que algunas están aquí conmigo y otras en mis recuerdos y en mi corazón, sin importar en donde estén quiero darles las gracias por formar parte de mí, por todo lo que me han brindado y por todas sus bendiciones.

Y un último agradecimiento a mi hermano Manuel Jesús Martínez Rosas (Gordito) por su apoyo, consejos y sobre todo por su amistad con el cual con mucho cariño empezamos juntos esta aventura y la terminamos juntos.

Juan Carlos Salcedo Leyva

Para la persona que me enseñó a ser quien soy, a la que me dio todo lo que pudo;  
aunque mis triunfos no logró conocer.

Manuel Jesús Martínez Rosas

# INDICE GENERAL

	Pag
<b>INTRODUCCION</b>	<b>I</b>
<b>OBJETIVO</b>	<b>III</b>
<b>CAPITULO 1 GENERALIDADES</b>	<b>1</b>
1.1 SOLUCIONES DE SOSA	1
1.2 SOSAS GASTADAS FENOLICAS	1
1.3 COMPOSICION DE LAS SOSAS GASTADAS FENOLICAS	2
1.3.1 COMPOSICION DE DE LA MEZCLA DE FENOLES	3
1.3.2 SOSA LIBRE Y ALCALINIDAD TOTAL	5
1.3.3 COMPUESTOS DE AZUFRE	5
1.3.4 CLORUROS Y CIANUROS	6
1.3.5 SOLIDOS SUSPENDIDOS	7
1.3.6 HIDROCARBUROS	7
1.3.7 POLIMEROS	7
1.4 CLASIFICACION NACIONAL E INTERNACIONAL DE LA SOSA GASTADA FENOLICAS	8
1.5 CLASIFICACION DE LA SOSA GASTADA FENOLICAS COMO UN RESIDUO PELIGROSO	9
1.6 AGUAS ACIDAS O AMARGAS	10
1.6.1 DEFINICION DE AGUAS ACIDAS O AMARGAS	11
1.7 DESECHOS DE REFINERIA	12
1.8 CORROSION	15
1.8.1 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSION	15
1.8.2 BASES ELECTROQUIMICAS DE LA CORROSION	16
1.8.3 VELOCIDAD DE CORROSION	18
1.8.4 TIPOS O FORMAS EN QUE LA CORROSION SE PRESENTA	19
1.9 METODOS DE CONTROL DE CORROSION	22

1.10 TOXICIDAD	23
1.10.1 EFECTOS TOXICOS DE LOS COMPUESTOS DE SOSAS GASTADAS FENOLICAS	25
1.11 SISTEMAS DE RECOLECCION DE SOSAS GASTADAS FENOLICAS	27
<b>CAPITULO 2 METODOS DE TRATAMIENTO DE SOLUCIONES DE SOSAS GASTADAS FENOLICAS</b>	<b>28</b>
2.1 TRATAMIENTO DE SOLUCIONES DE SOSAS GASTADAS FENOLICAS	28
2.2 METODOS DIRECTOS	30
2.2.1 VENTA DE SOLUCIONES DE SOSAS GASTADAS FENOLICAS	30
2.2.2 DILUCION DE SOLUCIONES DE SOSAS GASTADAS FENOLICAS	31
2.2.3 DISPOSICION EN FOSAS Y POZOS RESIDUALES	31
2.3 METODOS QUIMICOS	33
2.3.1 NEUTRALIZACION	33
2.3.2 METODO DE NEUTRALIZACION DE SOSAS GASTADAS FENOLICAS CON ACIDO SUCIO GASTADO	35
2.3.3 OXIDACION POR AIRE EN SOLUCION ACUOSA	37
2.3.3.1 OXIDACION A BAJAS PRESIONES	37
2.3.3.2 OXIDACION A PRESIONES MEDIAS	38
2.3.3.3 OXIDACION A ALTAS PRESIONES	38
2.3.4 REGENERACION	40
2.4 INCINERACION	40
2.5 METODOS BIOLÓGICOS	41
2.5.1 METODO DE TRATAMIENTO BIOLÓGICO AEROBIO	42
2.6 METODO FÍSICO-QUÍMICO	43
2.6.1 METODO DE SEPARACION POR VAPOR DE MERCAPTANOS DESDE SOSA GASTADA FENOLICA USANDO TRATAMIENTO PARA C <sub>4</sub> Y C <sub>5</sub>	44



2.6.2 METODO DE TRATAMIENTO DE SOSA GASTADA FENOLICA USANDO GASES DE COMBUSTION	48
2.6.3 DESCRIPCION DEL METODO DE TRATAMIENTO DE SOSA GASTADA FENOLICA USANDO GASES DE COMBUSTION	51
2.7 DESULFURACION DE LAS SOSAS GASTADAS FENOLICAS	52
2.7.1 HIDRÓLISIS ACIDA	53
2.8 PROCESOS DE FLOCULACION-COAGULACION	54
2.8.1 COAGULACION CON SALES DE HIERRO	55
2.8.2 FLOCULACION	58
2.9 PROCESO DE OXIDACION CON LA REACCION FENTON	58
2.10 TRATAMIENTO DE AGUAS AMARGAS	63
2.10.1 AGOTAMIENTO CON VAPOR	65
2.10.2 MECANISMOS DE REMOCION	68
<b>CAPITULO 3 COMPARACION DE METODOS DE TRATAMIENTO</b>	<b>70</b>
3.1 METODO DIRECTO	70
3.2 METODO QUIMICO	71
3.3 METODO BIOLOGICO	71
3.4 METODO FISICO-QUIMICO	72
3.5 METODO ACTUAL	72
<b>CAPITULO 4 RECOMENDACION DEL METODO OPTIMO</b>	<b>75</b>
4.1 RECOMENDACIONES	76
4.2 BALANCE DE MATERIA	78
4.3 DISEÑO DEL NEUTRALIZADOR	87
CONCLUSIONES	90

BIBLIOGRAFIA	91
REFERENCIAS	93

## ∞ INTRODUCCIÓN ∞

La contaminación puede definirse simplemente, como la acumulación de algo donde no se requiere o se le desea. La razón más sencilla para no querer cierto contaminante en un lugar dado, es que ejerce un efecto nocivo sobre el medio ambiente y el hombre. Si se considera a todas las sustancias que volcamos en nuestro ambiente, sin tener en cuenta si en realidad son venenosas o no, como nocivas; entonces cualquier cosa en cantidades excesivamente grandes puede ser nociva; ya que una vez en contacto con la naturaleza, los productos elaborados por la mano del hombre pueden descomponerse en materiales inofensivos o transformarse químicamente en venenos mortales.

Como resultado de las diferentes actividades humanas se han introducido al ambiente grandes cantidades de residuos de origen domiciliario e industrial. Particularmente, estos últimos, presentan distintos grados de toxicidad según sea su complejidad química o su unión con distintos metales.

Los residuos son; aquellos productos de desecho generados en las actividades de producción y consumo que no alcanzan ningún valor económico, en el contexto en el que son producidos. Esto puede ser debido tanto a la falta de tecnología adecuada para su aprovechamiento, como a la inexistencia de un mercado para los productos recuperados. Sin embargo; un producto considerado actualmente como residuo en algún futuro podría no serlo. La clase de residuos producidos depende del tipo de industria de origen; y de acuerdo con su naturaleza y peligrosidad, se debe elegir un tratamiento adecuado. En nuestro país, como en todo el mundo, las industrias producen demasiados desechos que muchas veces no son adecuadamente tratados ya que en algunas ocasiones, solo se traslada la contaminación de un medio a otro.

Los productos contaminantes generados por la industria se originan en tres estados: sólido, líquido y gaseoso, los cuales pueden contaminar los tres medios: atmósfera, agua y suelo. Una de las principales actividades modernas que más desechos produce, tanto en cantidad como en toxicidad, es la refinación del petróleo. Elemento básico para el funcionamiento de la industria, tecnología, comercio, economía y sociedad en general.

Antes de ser transformado en gasolina, diesel u otra sustancia de uso comercial, el petróleo tiene que someterse a procesos de refinación o de lavado, a fin de eliminarle al máximo los compuestos altamente tóxicos y lesivos al medio ambiente y a la salud humana, principalmente los azufrados.

Para ello, se utiliza sosa (hidróxido de sodio, NaOH) que al enriquecerse con la absorción de azufre se convierte en un producto demasiado contaminante. La sosa es utilizada varias veces hasta que al saturarse de compuestos azufrados y otras sustancias el operador del área, mediante una titulación de sosa libre, decide que ha cumplido su ciclo y debe desecharse. En un tanque especial se acumula esta sosa para posteriormente enviarla a los diferentes procesos de tratamiento.

Otro problema, es el desperdicio de las llamadas aguas amargas, originadas por la condensación de vapores usados para arrastrar (transportar por las tuberías) hidrocarburos en los procesos, por lo que en cierta forma son aguas limpias.

Cada refinería puede encontrar una combinación adecuada a sus necesidades de control de contaminación y sus requerimientos. En el presente trabajo, revisaremos en la planta de tratamiento cáustico de la refinería "Miguel Hidalgo" el método de tratamiento de soluciones de sosas gastadas fenolicas, del cual tomaremos algunos datos de sus flujos de operación.


## OBJETIVO

Esta tesis seleccionara un método óptimo a partir de los diferentes procesos de tratamiento de las sosas fenólicas gastadas existentes, así como de los de vanguardia y aplicarlo a las plantas de tratamientos actuales en la Refinería Miguel Hidalgo.

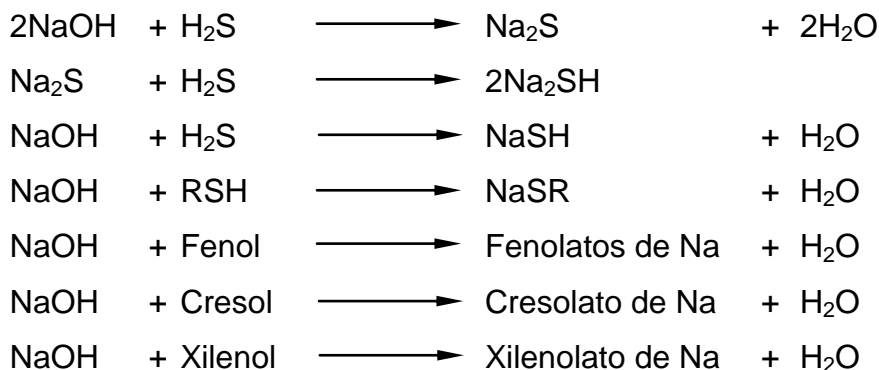
### 1.1. SOLUCIONES DE SOSA

La sosa gastada se define como una solución acuosa, altamente básica de composición compleja y variada; con características reactivas y corrosivas, que se genera en los procesos de tratamiento cáustico de hidrocarburos en las refinerías. Esta es aplicada para remover los sulfuros y mercaptanos de las fracciones del petróleo.

### 1.2. SOSAS GASTADAS FENÓLICAS

Las sosas gastadas fenólicas están compuestas principalmente de fenol, cresoles, xilenoles, compuestos de azufre y algunos aceites neutros. En particular la sosa gastada fenólica proviene del lavado alcalino de la descomposición de gasolinas que han sido debutanizadas, esta contiene principalmente tiofenoles ( $\text{HS-}$  ) , mercaptanos(R-SH) y muy poco sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ).

Cuando la sosa se usa en el lavado de hidrocarburos en descomposición para remover azufre y compuestos fenólicos, las reacciones involucradas son:



Todas estas reacciones son reversibles por neutralización de las sosas gastadas con ácidos minerales ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ , etc.) o con gases de combustión que contenga  $CO_2$  y  $SO_2$ . Cuando la sosa gastada es neutralizada se forman dos fases la capa inferior acuosa que contiene la sal de sodio, el ácido neutralizado ( $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$ ,  $Na_2CO_3$ , etc.) llamada "agua neutralizada" y la fase superior aceitosa que contiene los compuestos fenólicos y es referida como "aceite ácido", "ácido crecílico", "ácido neutralizado" o simplemente "fenoles".

### **1.3. COMPOSICIÓN DE LAS SOSAS GASTADAS**

La corriente de sosa gastada contiene altas concentraciones de sulfuro de sodio ( $Na_2S$ ), mercapturos de sodio ( $NaRS$ ), bisulfuro de sodio ( $NaHS$ ), fenoles y pequeñas cantidades de ácidos orgánicos solubles en agua o emulsificados.

Las dos primeras causas de la deterioración de sosa cáustica es el contenido de  $Na_2S$ , mercaptanos y emanaciones acidas concentradas, en las cuales, los compuestos fenólicos son los principales componentes en forma de fenolatos de sodio; otra causa de menor importancia se refiere a la carbonatación ( $NaO_3$ ). Lo anterior indica que la sosa gastada generada en las refinerías presenta características diferentes dependiendo de la procedencia de la corriente y fracción de los hidrocarburos en donde se hayan tratado.

La sosa gastada que proviene de la operación de lavado preliminar, representa del 30 al 50% de las descargas, su concentración es baja en fenoles y frecuentemente más rica en  $Na_2S$  que en mercaptanos. En cambio, la sosa gastada que proviene del endulzado de gasolinas ligeras es rica en fenoles monohídricos altamente solubles, y cuando esta viene del endulzado de gasolinas pesadas contiene grandes proporciones de cresoles y tiofenoles insolubles en agua.

La concentración relativa en fenoles es la base para dividir la sosa gastada en dos tipos principales: Fenólicas y sulfhídricas (mercaptánicas).

Tabla 1.3.1 Composición de los dos tipos de sosa gastada (Berné y Cordonnier, 1995)

	Sosas gastadas de la descomposición por vapor (Mercaptánicas)	Sosas gastadas de la descomposición líquida catalítica (Fenólicas)
NaOH inicial	5%	12-18%
S <sup>2-</sup>	2-5 g/L	10-25 g/L
RSH	5-10 g/L	10-30 g/L
Fenoles	1-5 g/L	10-40 g/L

### 1.3.1 COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DE FENOLES

Los compuestos que poseen un grupo hidroxilo unido en forma directa con el anillo bencénico se llaman fenoles, su fórmula general es AR-OH. El fenol es el nombre específico para el hidroxibenceno y es el nombre general para la familia de compuestos que se derivan de este último. Estos compuestos son de diferentes tipos pero de características similares y los análisis deben involucrar fenoles totales.

Los fenoles totales pueden dividirse en dos tipos: fenoles específicos que representan 38 a 50% de los fenoles totales, y fenoles volátiles que representan del 70 al 85% de los fenoles totales dependiendo de los cortes intermediarios y de su tratamiento antes del lavado cáustico.



Existe una importante proporción de Cresoles y Xilenoles después de la descomposición líquida catalítica de productos pesados o de la descomposición por vapor de los fenoles, así como de tiofenoles que raramente son monitoreados.

La composición de los "ácidos neutralizados" depende del intervalo de los puntos de ebullición de la gasolina en descomposición. Como un indicador de las posibilidades de la composición de esta.

Tabla 1.3.1.1. Puntos de ebullición de algunos compuestos fenólicos

Fenol	Fórmula	Peso Molecular	p.e. (° C) a 101 Pa
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	94	182
o-Cresol	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> OH	108	190
m y p-Cresol	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> OH	108	202
2,4 y 2,5-Xilenol	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> OH	122	210
2,6-Xilenol	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> OH	122	212
2,3-Xilenol	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> OH	122	218
3,5-Xilenol	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> OH	122	219
3,4-Xilenol	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> OH	122	225
2-Etilfenol	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> OH	122	207
3-Etilfenol	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> OH	122	214
4-Etilfenol	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> OH	122	219

### **1.3.2 SOSA LIBRE Y ALCALINIDAD TOTAL**

El contenido de sosa libre depende de la concentración inicial de NaOH, de la proporción de las concentraciones de sulfuros y fenolatos y del proceso de tratamiento llevado a cabo. Este puede variar de 5% a 20%.

La concentración inicial depende del tipo de lavado y del nivel de ácidos neutralizados recuperados. Concentraciones altas de NaOH, disminuyen el volumen de sosa gastada y aumenta la cantidad de cresoles que pueden ser recuperados cuando este es el objetivo.

Es aconsejable expresar la alcalinidad de sosa gastada mejor que la sosa libre, la cual representa únicamente del 75 al 95% de la alcalinidad total.

### **1.3.3 COMPUESTOS DE AZUFRE**

Estos compuestos son de diferentes tipos mercaptanos RSH y sulfuros  $S^{2-}$ , tiofenoles  $C_6H_5SH$ , tiosulfatos  $S_2O_3^{2-}$ . El sulfuro de hidrogeno,  $H_2S$  se encuentra presente en forma de  $Na_2S$  en la sosa gastada, estos son altamente solubles, tienen un fuerte olor característico y son perjudiciales por su corrosividad y toxicidad.

Los tioles, denominados comúnmente como mercaptanos, son compuestos que contienen el grupo funcional – SH y se encuentran asociados a los sulfuros y están presentes tanto en las sosas gastadas como en los condensados de la descomposición catalítica líquida. Estos compuestos son altamente volátiles en proporción inversa a su peso molecular y tienen mal olor a muy bajas concentraciones en el aire.

Los mercaptanos se encuentran presentes en altas concentraciones en gasolinas ligeras (90 ppm), y en gasolinas pesadas (300-1000 ppm) y en bajas concentraciones en gas de petróleo de donde predominan los sulfuros.

Los tioles forman enlaces de hidrógenos muy débiles, de ahí que los de bajo peso molecular presentan temperaturas de ebullición bajas. Los disulfuros RSSR, se producen por oxidación moderada de mercaptanos en sosa gastada regenerada por oxidación; son insolubles en soluciones acuosas pero se solubilizan en productos de petróleo.

Tabla 1.3.3.1 Características de algunos mercaptanos.

Compuesto	p.e. (°C)	Solubilidad 25°C (gL <sup>-1</sup> )	K <sub>D</sub> constante de disociación
CH <sub>3</sub> SH metilmercaptano	7	--	--
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH etilmercaptano	35	15	4.0x10 <sup>-11</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SH propilmercaptano	68	2	3.6x10 <sup>-11</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH butilmercaptano	n- 97	0.1 a 0.4	3.5x10 <sup>-11</sup>

Los tiosulfatos con un número de oxidación de -2, pueden estar presentes:

Inicialmente en la corriente de sosas gastadas o en los condensados amargos en considerable contacto con aire.

Como producto final de la oxidación de sosas gastadas con aire, o con oxígeno.

### 1.3.4 CLORUROS Y CIANUROS

Los cloruros siempre están presentes en concentraciones variables (0.25 a 25 gL<sup>-1</sup>). Los cianuros pueden estar presentes en cantidades pequeñas de mg por litro. Sin embargo, su presencia en el lavado de gases después de la acidificación se debe tomar en cuenta debido a que el cianuro de hidrógeno HCN es tóxico.

### **1.3.5 SÓLIDO SUSPENDIDOS**

Los sólidos suspendidos son coloidales, generalmente no se miden y los pocos valores registrados se encuentran en un intervalo de 0.2 a 0.5 gL<sup>-1</sup> (excepto cuando están presentes polímeros).

### **1.3.6 HIDROCARBUROS**

Se presentan de tres formas:

- Disueltos: ligeros y aromáticos.
- Emulsiones inestables (parafinas) o emulsiones estables (asfaltenos)
- En soluciones de compuestos polares (naftenatos) separados únicamente por hidrólisis ácida.

El contenido de hidrocarburos totales puede variar de 0.05 a 4%.

### **1.3.7 POLÍMEROS**

Estos tienen dos orígenes, el envejecimiento de hidrocarburos pesados a pH 14, en la cual se inicia una pequeña polimerización debido a un largo tiempo de residencia en los tanques de almacenamiento; y a la reacción de agua e hidrocarburos acetilénicos con la formación de polímeros de acetaldehídos en la forma de un producto rosado pegajoso.

#### 1.4. CLASIFICACION NACIONAL E INTERNACIONAL DE LA SOSA GASTADA.

Tabla 1.4.1. Clasificación nacional e internacional de la sosa gastada

Norma u Organismo Regulatorio	Constituyente o Característica	Clasificación
<b>Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-1993</b> que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.	Solución acuosa con pH mayor a 12.5	Corrosiva
	Generación de ácido sulfhídrico a pH ácido.	Reactiva
	Trazas de hidrocarburos	Inflamable
	Fenoles, Sulfuros y mercapturos,	Tóxica
Clasificación de acuerdo a <b>Naciones Unidas (ONU)</b>	Material corrosivo	Clase 8
Clasificación de acuerdo a su estado	Estafo físico: Solución acuosa	Líquido
	Estado químico: Fenoles, sulfuros y mercapturos	Residuo que genera contaminantes
	Trazas de hidrocarburos	Combustible
Clasificación con base a la fuente por giro industrial, según el <b>Banco Mundial, Organización Mundial de la Salud</b> y el programa de <b>Naciones Unidas</b> para el Mejoramiento del Medio Ambiente.	Residuos generados en refinерías	Nivel local: Grupo Industrial F: Industrias Químicas y afines
	Solución alcalina	Nivel mundial: Grupo 1: Residuos Inorgánicos

Clasificación conforme al Acta para la Recuperación y Conservación de Recursos (RCRA)	Sulfuro reactivo	D 003
Código Federal de Reglamentaciones (CFR)	Líquido con pH básico	Material corrosivo
	Acido sulfhídrico y mercapturos	Asfixiante

### 1.5. CLASIFICACION DE LA SOSA GASTADA COMO UN RESIDUO PELIGROSO

La sosa gastada se clasifica como un residuo peligroso conforme a criterios nacionales e internacionales. De acuerdo a la naturaleza corrosiva de las sosas gastadas le corresponde el rombo de identificación mostrado en la siguiente figura, según los lineamientos de la guía de respuesta en caso de emergencia. (1993)



Figura 1. Rombo de identificación de la sosa gastada

## 1.6. AGUAS ÁCIDAS O AMARGAS

Las aguas amargas son los efluentes de desecho producidas por las columnas de destilación atmosféricas y por vacío en la refinería. La condensación subsecuente del vapor ocurre, por lo general en forma simultánea con la condensación de los hidrocarburos. La disposición de estas aguas amargas es un problema debido a peligro asociado con el  $H_2S$  y el nitrógeno contenido en el  $NH_3$  que afectan la unidad de tratamiento de aguas.

Después de la separación de los hidrocarburos líquidos, el vapor condensado contiene disueltos a los productos antes mencionados, así como algunos hidrocarburos, los cuales también son contaminantes. Estas aguas de desecho se llaman, por lo general, aguas ácidas o amargas, debido al desagradable olor característico del  $H_2S$  disuelto.

La agresividad de las aguas de lavado proveniente de los procesos de hidrodesulfuración, de hidrodesintegración catalítica y de desalinización afectan a los equipos que se utilizan para llevar a cabo las diferentes etapas de su tratamiento, y sobre todo, en el tratamiento primario, que incluye el agotamiento de las mismas, en este paso se le eliminan el amoníaco y el ácido sulfhídrico principalmente, en una columna agotadora por medio de vapor.

Dichos componentes generan sustancias corrosivas, mismas que atacan la superficie metálica de las líneas, intercambiadores de calor y empaques del sistema de agotamiento. Los productos de corrosión generados y los productos que se acarrean de los procesos, provocan además un severo ensuciamiento.

Un problema más que se presenta esporádicamente, es la espumación, generada por el acarreo de hidrocarburos debido a causas operacionales.

La problemática anterior, trae como consecuencia una mayor periodicidad de paros por mantenimiento y limpieza del sistema, en el que se tiene la necesidad de reponer partes metálicas dañadas por la corrosión.

Las actividades mencionadas, causan considerables pérdidas económicas por el consumo de tiempo al afectarse la eficiencia del proceso por disminución de la transferencia de calor, incremento en los costos de calentamiento, bombeo, mantenimiento de equipo y reducción del tiempo de vida útil del mismo.

### 1.6.1 DEFINICIÓN DE AGUAS ACIDAS O AMARGAS

La mayoría de los efluentes de aguas de desecho de los procesos de refinación del petróleo se originan con el uso del vapor dentro de los procesos. La condensación subsecuente del vapor ocurre, por lo general en forma simultánea con la condensación de los hidrocarburos. Esta fase acuosa contiene ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ), amoníaco ( $NH_3$ ), ácido cianhídrico ( $HCN$ ), fenoles y mercaptanos. Esta agua de desecho se llama por lo general AGUAS AMARGAS ó AGUAS SUCIAS debido al desagradable olor característico del  $H_2S$  disuelto.

La cantidad de estos contaminantes en una corriente de agua amarga, depende del tipo de proceso de refinación en el que se originan, de las características de las cargas de alimentación al proceso y del grado de extracción en el condensado. Las concentraciones típicas son, por lo general:

Tabla 1.6.1.1. Composición de aguas amargas

Contaminante	Ppm
$H_2S$	50 – 1000
$NH_3$	50 – 7000
Fenólicos	10- 700
$CN^-$	0 – 60



## 1.7. DESECHOS DE REFINERÍA

En México el mayor generador de residuos peligrosos es PEMEX (Petróleos Mexicanos) esta empresa genera diversos residuos, algunos peligrosos y otros no peligrosos. Hasta 1970 no se aplicó ningún criterio ambiental para su desarrollo, aunque había indicios de impactos crecientes sobre la contaminación atmosférica y la generación de residuos. El resultado de una política de bajos precios de petróleo propició su uso intensivo e indiscriminado, con ello aumentando la demanda energética de forma más acelerada. En la segunda parte de la década de los 70's, la reestructuración productiva de la industria se modificó debido al crecimiento del petrolero. La petroquímica básica se convirtió en la actividad con mayor contribución a la contaminación, seguidas por la producción de fibras sintéticas, resinas, fertilizantes, plásticos, pinturas y pigmentos, y gases industriales que pasaron a ser las actividades más relevantes por su impacto potencial al ambiente

Dentro de estos desechos peligrosos los que destacan son:

a) Lodos aceitosos

Los lodos aceitosos se originan en los tanques de almacenamiento de crudo, combustóleo, gasóleo y en plantas de tratamiento de efluentes. Los lodos aceitosos están constituidos por parafinas, asfaltenos, agua y materiales inorgánicos; estos últimos en pequeñas proporciones, pero englobados por hidrocarburos que dificultan su separación.

b) Lodos Blancos

Los lodos blancos se generan en los procesos de tratamiento de agua de abastecimiento y de enfriamiento. En las torres de enfriamiento se sujeta el agua al mayor número posible de ciclos de recirculación.

c) Catalizador agotado

Los catalizadores agotados provienen de las plantas de desintegración catalítica de gasóleos pesados, que sirven para producir gasolina de alto octano y olefinas. El catalizador agotado está compuesto principalmente de sílice -alúmina. Al perder la reactividad, el catalizador es desechado y sustituido por uno nuevo.

d) Aceites Gastados

El aceite gastado proviene del uso del lubricante en equipos dinámicos- bombas, motores, etcétera.

e) Carbón desactivado

Proviene de la desulfuración de la gasolina con carbón activado. Cuando el carbón pierde su potencial de servir como activador tiene que desecharse.

f) Escoria de calderas y calentadores

La escoria proviene del uso de combustibles con alto contenido de azufre, vanadio y otros metales, en los equipos de calentamiento indirecto. La escoria se retira del hogar durante el mantenimiento general de las calderas o calentadores.

g) Lodos biológicos

El lodo biológico se origina en los rectores biológicos de las plantas de tratamiento de aguas urbanas de desecho.

h) Bifenilos policlorados

Los bifenilos policlorados se originan en los equipos eléctricos que utiliza esta industria, estos han venido disminuyendo rápidamente dado que se generan en los transformadores eléctricos viejos, mismo que están dejando de estar en uso.

i) Lana mineral

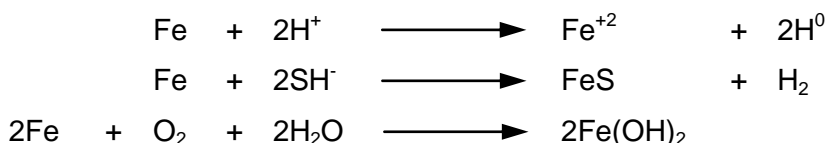
Uno de los esquemas de ahorro de energía estriba en aislar suficientemente ciertas tuberías que transportan fluidos y los recipientes de proceso que los contienen. El material aislante se compone básicamente de lana mineral. Al prestarle mantenimiento general a una planta de proceso, se suele retirar el aislante para inspeccionarla. La inspección puede simplemente consistir en una observación ocular o pueden emplearse técnicas más sofisticadas como el ultrasonido.

j) Sosas gastadas

PEMEX las clasifica en dos tipos: las mercaptánicas y las fenólicas. Las primeras se originan en los tratamientos de remoción de azufre de los hidrocarburos gaseosos y las segundas en los tratamientos de remoción de compuestos orgánicos indeseables en los hidrocarburos líquidos, compuestos que denominamos fenoles. El problema de las sosas gastadas es que impactan en forma considerable a las plantas de tratamiento de agua. En el caso de las sosas gastadas de tipo mercaptánico, se ha instalado en las refinerías un tratamiento regenerativo, que ha permitido reducir progresivamente el residuo, hasta llegar a cantidades prácticamente despreciables.

## 1.8. CORROSION

La corrosión en estos sistemas es un problema muy común, dada la corrosividad de las aguas amargas, por su contenido de bisulfuros ( $\text{SH}^-$ ) severamente corrosivo, al atacar la superficie del metal para formar sulfuro de hierro mediante el siguiente mecanismo:



La corrosión se presenta principalmente en la sección del domo, el condensador y el tambor de reflujo, por lo que deben ser seleccionados los metales de construcción en el diseño del agotador, así como la dosificación de un inhibidor de corrosión para evitar ésta problemática.

La corrosión es el deterioro o destrucción de las propiedades de un material en un medio determinado. La corrosión en el acero, cuyo principal componente es el hierro, consiste en una serie de reacciones de oxido-reducción. El hierro en el acero se encuentra en su estado elemental ( $\text{Fe}^0$ ), éste, en presencia de agua y oxígeno es atacado convirtiéndose en un óxido, por lo común alguna combinación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### 1.8.1 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN

La presencia simultánea de soluciones acuosas o atmósferas húmedas y oxígeno, hacen prácticamente inevitable la corrosión para la mayoría de los metales más utilizados. Los factores importantes del medio ambiente que intervienen en el proceso de corrosión son:

- La concentración de oxígeno en el agua o en la atmósfera
- El pH del electrolito

- La temperatura
- La concentración de varias sales en soluciones en contacto con el metal.

### 1.8.2 BASES ELECTROQUÍMICAS DE LA CORROSIÓN.

Los metales comerciales no son homogéneos, generalmente se presentan como aleaciones, con la finalidad de proporcionarles las propiedades necesarias que se requieren, formando así diferentes zonas en su superficie, de ésta manera, existen diferencias de potenciales entre éstas zonas, resultando una celda de corrosión cuando la pieza metálica se sumerge en un electrolito; una de éstas zonas es anódica, mientras que la otra resulta ser catódica.

Aunque la corrosión es un proceso complicado, puede ser comprendido más fácilmente como una reacción electroquímica que incluye tres pasos, como se enumera y se muestra en la siguiente figura.

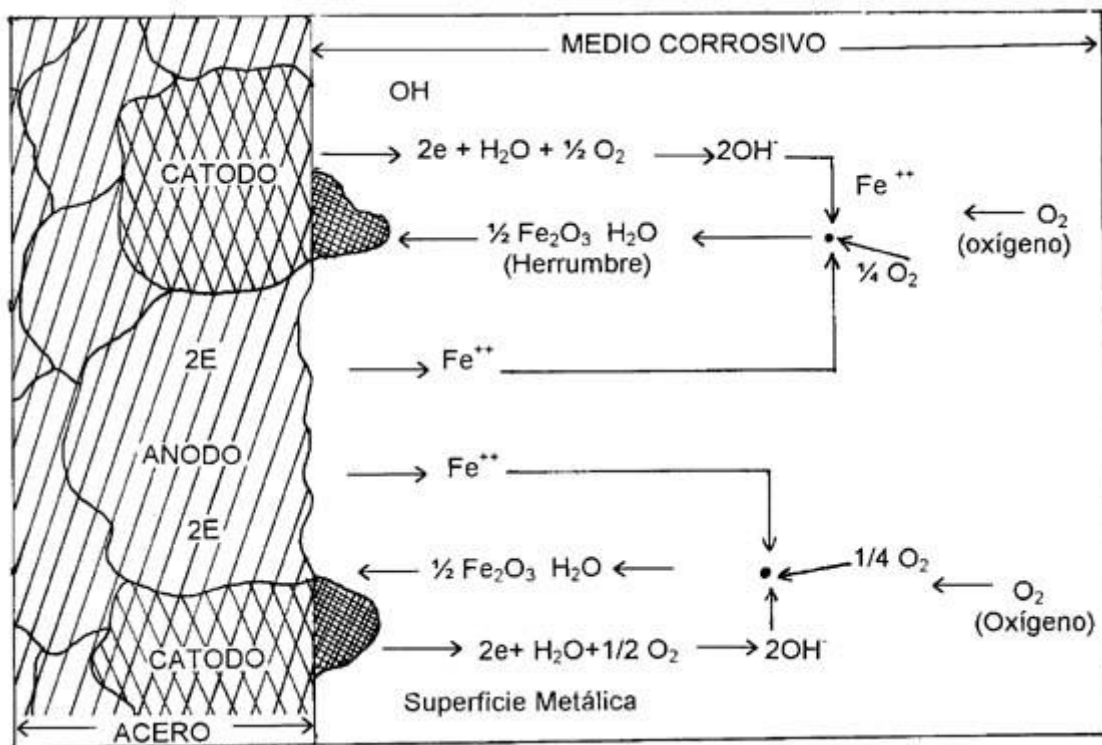


Figura 2. Reacción básica de corrosión

La pérdida ocurre en aquella parte del metal llamada área anódica (ánodo). En éste caso el hierro elemental ( $\text{Fe}^\circ$ ) se pierde al entrar a la solución acuosa y se oxida a ion ferroso ( $\text{Fe}^{+2}$ )

Como resultado de la formación de  $\text{Fe}^{+2}$ , se liberan dos electrones que fluyen a través del acero al área catódica

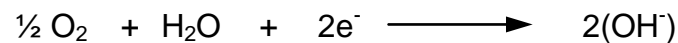
El oxígeno ( $\text{O}_2$ ) en la solución acuosa se desplaza al cátodo y completa el circuito eléctrico empleando los electrones que fluyen al cátodo para formar iones oxidrilo ( $\text{OH}^-$ ) en la superficie del metal.

Químicamente, las reacciones son las siguientes:

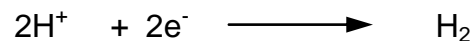
Reacción anódica:



Reacción catódica:



Cuando el oxígeno ( $\text{O}_2$ ) está ausente, el ion hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) participa en la reacción en el cátodo en lugar del oxígeno ( $\text{O}_2$ ) y completa el circuito como sigue:



Como se muestra en la figura 2, cada superficie del metal está cubierta por innumerables ánodos y cátodos. Por lo común éstos sitios se desarrollan a partir de:

- Esfuerzos provenientes de la soldadura, el formado y otros tipos de trabajo de metal
- Diferencias en la composición de la superficie metálica.

En el caso del acero, esto puede ser causado por microestructuras diferentes. Recordando las condiciones dichas anteriormente para que la corrosión tome lugar, se puede ver que cuando éstas condiciones han sido encontradas, la corriente fluirá del ánodo, pasando por el electrolito, hacia el cátodo, entonces retornará el ánodo a través del conductor metálico.

Con la migración de electrones hacia el cátodo, los iones de hierro son liberados en el ánodo dentro del electrolito, y estos se combinan con los iones hidroxilo para formar hidróxido ferroso, un producto de corrosión, y si el oxígeno está presente, el hidróxido férrico. Los electrones emigran hacia el cátodo y se combinan con las cargas (+) de los iones hidrógeno ( $H^+$ ) en el electrolito para formar hidrógeno ( $H_2$ ), resultando una barrera de polarización.

### **1.8.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN.**

Como se observó antes, son necesarios tres pasos básicos para que el proceso de corrosión se efectúe, si se evita la ocurrencia de cualquiera de ellos, se detiene la corrosión. El más lento de los tres pasos determina la velocidad del proceso global de la corrosión. La reacción catódica es la más lenta. Esta reacción es lenta a causa de la dificultad que tiene el oxígeno en difundirse a través del agua. En consecuencia, un factor que incrementa la velocidad de corrosión, es la temperatura del agua, que reduce su viscosidad y acelera la difusión del oxígeno.

La velocidad de corrosión se incrementa al aumentar la concentración del medio corrosivo. Por ejemplo, se supone una más rápida corrosión del acero a bajo pH que a un pH neutro.

El agente corrosivo es transmitido a la superficie del metal a alta velocidad, aumentando la concentración de dicho agente sobre la superficie del metal.

Puesto que algunos productos de corrosión forman películas pasivadoras, las altas velocidades pueden dañar éstas películas; exponiendo el metal desnudo a los fluidos corrosivos.

#### **1.8.4 TIPOS O FORMAS EN QUE LA CORROSIÓN SE PRESENTA**

La destrucción por corrosión toma muchas formas, dependiendo de la naturaleza del metal o de la aleación, de la presencia de otros materiales extrañas en la superficie de su estructura, naturaleza del medio corrosivo, presencia de oxígeno y su uniformidad, temperatura, velocidad de movimiento, efectos galvánicos entre metales diferentes y de la presencia ocasional de corrientes eléctricas aisladas de fuentes externas.

Para el conocimiento en cada tipo de corrosión es muy importante el entendimiento de la naturaleza del problema de corrosión. Los más comunes son:

1. Ataque químico general o uniforme de la superficie
2. Corrosión por picadura
3. Ampollamiento por hidrógeno

1. Ataque químico general o uniforme de la superficie.

Este es el ataque más común asociado con velocidades relativamente altas de corrosión. Se considera como una pérdida de metal de su superficie por medio de un sitio anódico. La apariencia de la superficie corroída es relativamente uniforme, pero usualmente la superficie aparece áspera. En el caso de piezas de acero en contacto con soluciones acuosas, como el agotamiento con vapor de aguas amargas.



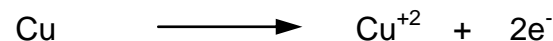
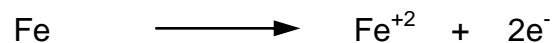
## 2. Corrosión por picadura

Esta forma de corrosión usualmente ocurre cuando la velocidad de corrosión es baja. La mayor parte de la superficie del metal está libre de la corrosión, pero pequeñas áreas localizadas (usualmente menor al 5% de la superficie) se corroen muy rápidamente, esto es causado cuando los sólidos de algún producto de corrosión o sales de neutralización se presentan sobre la superficie metálica, acelerando la corrosión. Esto resulta en pequeños huecos profundos, llamados picaduras, las causas pueden llegar a penetrar el metal en un tiempo corto. El paso que determina la velocidad de corrosión es usualmente la reacción anódica, en comparación con la reacción catódica.

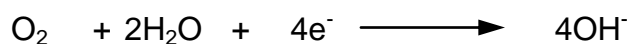
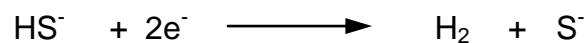
## 3. Ampollamiento por hidrógeno

Esta forma de corrosión está asociada con la penetración de átomos de hidrógeno o cuando éstos están siendo absorbidos en el interior del metal. Esto ocurre principalmente en sistemas contaminados con cianuro. Las reacciones más comunes encontradas en una refinería son:

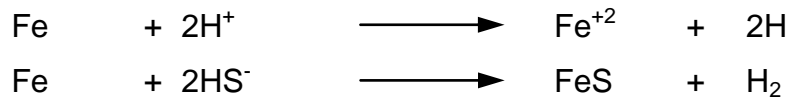
Reacción de oxidación:



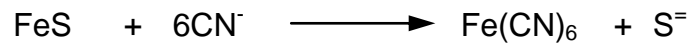
Reacción de reducción:



Reacción general de corrosión:



Como se observa en las ecuaciones descritas, el hidrógeno atómico es un producto parcial de algunas reacciones de corrosión. En presencia de  $\text{CN}^-$ , la capa pasivadora formada de FeS es atacada por el cianuro mediante la siguiente reacción:



Lo que induce a que los átomos de hidrógeno se introduzcan en la superficie metálica, y se difundan a través de ésta. Estos átomos pueden llegar a ser “atrapados” en inclusiones del metal, o se recombinan dentro de la estructura del mismo, causando tremendas presiones internas, las cuales causan ampollamiento una vez que la presión excede la fuerza producida por el metal, como se ilustra en la figura 3.



Figura 3. Ampollamiento por hidrógeno

### 1.9. MÉTODOS DE CONTROL DE LA CORROSIÓN

Hoy en día hay muchos métodos disponibles para el control y minimización de los procesos o reacciones de la corrosión. Regularmente, para que exista un proceso de corrosión debe formarse una pila o celda de corrosión, la cual está compuesta por diversos elementos ya mencionados, la clave de dichos métodos usados, ya sean químicos, mecánicos o eléctricos, está en eliminar uno o más de los elementos para que la corrosión no ocurra.

Los niveles de corrosión pueden expresarse como pérdidas de metal en milipulgadas por año (mpa).

En la práctica existen diversas maneras de lograr lo anterior, las cuales son:

- a) Soluciones metalúrgicas
- b) cambios en el proceso
- c) selección de materiales
- d) diseño
- e) contacto con otros materiales
- f) aislamiento eléctrico del metal
- g) protección catódica y anódica
- h) polarización del mecanismo electroquímico e inhibidores de corrosión.

### **1.10. TOXICIDAD**

La toxicidad se puede definir como la capacidad para producir daño a un organismo vivo, en relación con la cantidad o dosis de sustancia administrada o absorbida, la vía de administración y su distribución en el tiempo (dosis única o repetidas), tipo y severidad del daño, tiempo necesario para producir éste, la naturaleza del organismo afectado y otras condiciones que intervengan.

La información sobre toxicidad es crítica en el proceso de evaluación de riesgos, sin embargo, la cantidad de datos sobre toxicidad es muy limitada y no es fácil estimarla. La derivación e interpretación de los índices de toxicidad requiere de experiencia.

El primer paso en la evaluación de la toxicidad es obtener la información sobre los daños que pueden producir los tóxicos presentes en el sitio. Se obtiene la información sobre la evidencia de que el compuesto es tóxico para el desarrollo, así como los índices que corresponden a los distintos modos de acción de las sustancias y a los distintos períodos y vías de exposición.

La mayoría de los índices de toxicidad publicados se calcularon en base a los niveles de efectos críticos observados experimentalmente, en donde se midieron las dosis suministradas y no las dosis absorbidas. Cuando se obtienen valores calculados usando dosis absorbidas, es necesario transformarlos a valores equivalentes en dosis suministradas.

Si no se cuenta con información proveniente de estudios con humanos, lo que se hace es inferir el potencial de una sustancia para producir efectos adversos en el hombre, a partir de información obtenida con mamíferos experimentales (ratas, ratones, conejos, cuyos, perros o monos).

Tabla 1.10.1. Clasificación de características tóxicas

Clase de las Naciones Unidas	Código	Características
61	H6.1	Tóxicos (venenos) agudos. Sustancias o desechos que pueden causar la muerte o lesiones graves o daños a la salud humana, si se ingieren o inhalan o entran en contacto con la piel.
9	H10	Liberación de gases tóxicos en contacto con el aire o el agua Sustancias o desechos que, por reacción con el aire o el agua, pueden emitir gases tóxicos en cantidades peligrosas.
9	H11	Sustancias tóxicas (con efectos retardados o crónicos) Sustancias o desechos que, de ser aspirados o ingeridos, o de penetrar en la piel, pueden entrañar efectos retardados o crónicos, incluso la carcinogénia.
9	H12	Ecotóxicos: Sustancias o desechos que, si se liberan, tienen o pueden tener efectos adversos inmediatos o retardados en el medio ambiente, debido a la bioacumulación o los efectos tóxicos en los sistemas bióticos.

### 1.10.1 EFECTOS TÓXICOS DE LOS COMPUESTOS DE LAS SOSAS GASTADAS.

Debido a la gran variedad de residuos presentes en las soluciones de sosas gastadas, en su mayoría tóxicos, estar en contacto con estas puede provocar uno o más de los efectos listados a continuación; dependiendo del tiempo de exposición, el grado de concentración de la sustancia, tipo de contacto y susceptibilidad individual a la misma.

En este caso solo se hace mención de los efectos causados en la salud humana por el contacto directo con estos desechos; sin embargo, la constante acumulación de los mismos en el medio ambiente merman día a día la salud de la población circundante a los puntos de generación de tales residuos, y es aun aventurado el pronosticar cual será el efecto tóxico genético a nivel mundial en las próximas generaciones.

Tabla 1.10.1.1. Efectos tóxicos de algunos compuestos presentes en las sosas gastadas

Compuesto	Limite de exposición	Efecto en la salud humana
Ácido sulfhídrico H <sub>2</sub> S	1 ppm	Olor desagradable (olor a huevo podrido)
	10 ppm	Máxima exposición permitida en áreas de trabajo en 8 hrs.
	20 ppm	Se requiere equipo de protección.
	100 ppm	Puede causar dolor de cabeza y nauseas, perdida del sentido del olfato de 2 a 15 minutos.
	200 ppm	Rápida pérdida del sentido del olfato, ardor de ojos y tracto respiratorio.
	500 ppm	Pérdida de equilibrio y de razonamiento, insuficiencia respiratoria en 20 minutos.
	700 ppm	Inconciencia inmediata, sin un tratamiento adecuado paro respiratorio y muerte

Sulfuros S <sup>2-</sup>	10 gr dosis letal (ingesta)	El azufre ingerido se convierte en sulfuros en el aparato digestivo y causa irritación del mismo y lesión renal.
Mercaptanos R-SH	0.1 a 0.5 ppm	Los mercaptanos son irritantes intensos. La inhalación incluso a muy bajas concentraciones puede causar náuseas y dolores de cabeza; altas concentraciones incrementan el ritmo cardíaco, producen cianosis y en casos extremos inconciencia, coma y finalmente la muerte.
Fenoles AR-OH	20 mg/m <sup>3</sup>	Probables efectos cancerígenos y mutagénicos. La exposición aguda provoca irritación de las vías respiratorias, ojos, piel, y mucosa del aparato digestivo; produciendo quemaduras y llevando al colapso y coma, convulsiones, cianosis, y alteraciones hepáticas y renales. La intoxicación crónica se caracteriza por un cuadro de cefalea, falta de apetito, diarreas, vómitos, dermatitis, grietas en la piel y hepatomegalia. El fenol causa alteraciones al sistema nervioso como resultado de exposiciones prolongadas.
Hidrocarburos	Según el tipo de hidrocarburo	Son cancerígenos, narcóticos (efectos anestésicos), afectan al sistema nervioso y hepático. Y son venenosos para todos los seres vivos. Pueden provocar la muerte por contacto directo.

### **1.11. SISTEMAS DE RECOLECCIÓN DE SOSAS GASTADAS FENÓLICAS**

La sosas fenólicas gastadas y el ácido sulfúrico gastado son los responsables directos que ocasionan la contaminación de las refinerías. Los tratamientos de sosas fenólicas gastadas para la eliminación de azufre y compuestos mercaptánicos tienen serios problemas como la disposición del residuo, el volumen de sosas gastadas, el incremento de la presencia de sulfuros de los procesos. Estas soluciones de sosas fenólicas gastadas son particularmente odoríficas y tóxicas, ya que ellas contienen gran cantidad de sulfuros de sodio, fenoles, mercaptanos y ácidos nafténicos. Se ha encontrado que lo más económico es tratar en un solo equipo las sosas fenólicas gastadas de varias fuentes de la refinería, para esto se requiere transferirlas desde los procesos a un sistema central de recolección donde la capacidad de almacenamiento es prevista.



## CAPITULO 2

---

### MÉTODOS DE TRATAMIENTO DE SOLUCIONES DE SOSAS GASTADAS FENÓLICAS

#### 2.1. TRATAMIENTO DE SOLUCIONES DE SOSAS GASTADAS FENÓLICAS

La conciencia del gran daño potencial que provocan las sustancias orgánicas tóxicas presentes en las sosas gastadas, ha generado el interés por establecer un proceso de tratamiento efectivo, lo cual presenta un desafío al ingenio del hombre, debido a la gran cantidad de compuestos que las constituyen.

La solución de sosas gastadas, se purga de la torre de lavado cáustico que contiene la sosa del craqueo catalítico. Esta corriente contiene altas concentraciones de sulfuros, carbonatos, mercaptanos, fenoles y otros compuestos orgánicos solubles o emulsificados.

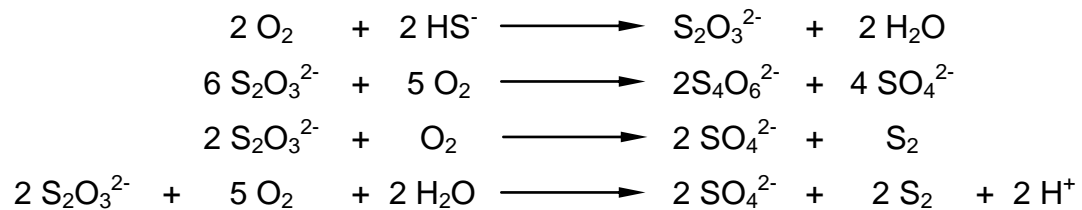
Dentro de los métodos comerciales para tratar sosas gastadas se tienen:

- Neutralización / Agotamiento por vapor
- Oxidación con aire en medio acuoso ( A presiones bajas, medias y altas)
- Incineración

Las sosas gastadas contienen altas concentraciones de constituyentes tóxicos que impiden el tratamiento biológico convencional, aun después de neutralizarse, la solución Kreye. Las sosas gastadas contienen altas concentraciones de sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), bisulfuro de sodio ( $\text{NaHS}$ ) y mercaptanos ( $\text{NaRS}$ ), que provocan problemas de operación y diseño en el tratamiento biológico. Los sulfuros presentes en las sosas gastadas rápidamente se convierten en tiosulfatos y sulfuro elemental

en la unidad de tratamiento biológico. Así que los tiosulfatos contribuyen a incrementar la alta demanda de oxígeno biológico y demanda de oxígeno químico.

Mil partes por millón de tiosulfatos representan 575 ppm de oxígeno biológico y 625 ppm de oxígeno químico. A continuación se presentan las posibles reacciones de oxidación



La oxidación biológica de los tiosulfatos se efectúa en condiciones de pH bajos, que reducen la capacidad de los tratamientos biológicos para eliminar oxígeno biológico orgánico. Bajo condiciones de pH bajos, los autótrofos (organismos que se nutren solo de sustancia inorgánicas ( $\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HO}_4$ ) asociados con la oxidación de tiosulfatos predominan. Como consecuencia de ello es que las bacterias heterótrofas que elimina oxígeno biológico orgánico mueren.

Por otra parte, el pretratamiento de sosas gastadas es esencial para minimizar el impacto del sistema de proceso de tratamiento de aguas residuales de la planta.

Los principales métodos que existen para disponer de sosas fenólicas gastadas y mercaptánicas se clasifican como sigue:

- 1.- Métodos directos
- 2.- Métodos químicos
- 3.- Métodos biológicos
- 4.- Métodos físico-químicos

## **2.2. MÉTODOS DIRECTOS**

Estos incluyen la venta de soluciones fenólicas gastadas, dilución de las mismas y disposición de fosas residuales y pozos.

### **2.2.1 VENTA DE SOLUCIONES GASTADAS FENOLICAS**

Para la venta de soluciones de sosas gastadas fenólicas deberá efectuarse en lugares en donde los costos de transportación sean económicos para los interesados en recuperar y purificar los productos que se encuentren mezclados en las soluciones de sosa, como son el sulfuro de sodio y algunas fracciones de ácidos orgánicos para usos comerciales.

En algunos casos los métodos directos no son una solución adecuada al problema de contaminación debido a limitaciones físicas, geográficas o geológicas. En ocasiones los tipos de soluciones de sosas gastadas fenólicas contienen sulfuros fenolátos, cresolatos, y carbonatos; el mercado para la venta de estas soluciones es muy amplio ya que son fácilmente vendidos en forma de concentraciones de soluciones desde 20 a 45°Be, los factores que deben considerarse para la venta de soluciones de sosas gastadas fenólicas son los siguientes:

-La necesidad para compartir procesos o diseñar equipo de proceso para producir las soluciones concentradas.

-El costo del transporte de dichos productos al mercado.

### **2.2.2 DILUCIÓN DE SOLUCIONES FENÓLICAS GASTADAS**

Para efectuarse esta se necesita una disposición controlada de soluciones de sosas gastadas fenólicas dentro de grandes cuerpos receptores de agua, preferentemente aguas salubres o saladas dentro de ríos capaces de efectuar una dilución adecuada.

Un método conveniente es el de aprovechar la sosa gastada fenólica como parte de lastre de los buque-tanques en su viaje de regreso de las refinerías. Las soluciones son vaciadas en alta mar a una distancia segura de las costas, reponiéndose con agua de mar de lastre.

En el caso de disponer de lagos o ríos de agua dulce corriente, las consideraciones deberán de ser más críticas particularmente si las aguas son utilizadas para el abastecimiento de potabilizadoras o balnearios. Es importante resaltar que este procedimiento sólo se utilizó en el pasado.

### **2.2.3 DISPOSICIÓN EN FOSAS Y POZOS RESIDUALES**

La eliminación de sosas gastadas fenólicas por medio de estos, no es recomendable generalmente, sin embargo ha sido usado en el pasado y puede ser aplicable en casos específicos limitados. Los siguientes factores pueden prevenir subsecuentes contaminaciones de aire o agua:

- a) La localización, debido a los olores nauseabundos producidos por las sosas gastadas fenólicas no es posible su confinación cerca de asentamientos urbanos. Además se debe de conocer los estratos geológicos circundantes para evitar posibles derrames hacia mantos acuíferos tanto por filtración como por discontinuidad de los mismos debido a sismos. Incluso debe considerarse la posibilidad de inundaciones y desbordamientos de ríos cercanos que pudieran arrastrar las soluciones de sosas gastadas fenólicas.

- b) Capacidad, para prevenir la contaminación de la superficie del agua, la fosa o pozo residual deberá tener la suficiente capacidad para albergar la máxima cantidad del efluente, la medida no solo depende del efluente, también hay que considerar la evaporación, filtración y las lluvias anuales.
  
- c) Equipo, los requerimientos para la operación de una fosa o pozo residual son moderados, los principales son: las tuberías, carros-tanques para transportar las soluciones de sosas fenólicas gastadas de los procesos unitarios o del sistema de recolección a la fosa o pozo residual. En el caso de que las soluciones acarreadas arrastren petróleo, se emplea una pileta de derivación y una bomba para trasladar el petróleo, estos son requeridos para propósitos de seguridad y como prevención de contaminación y pérdida de petróleo.
  
- d) Disposición de pozos o cisternas, solo bajo condiciones locales especiales podría presentarse una disposición de pozos como posible método de manejo de soluciones gastadas, en este método son bombeadas las soluciones dentro del pozo que contienen agua no potable o salinas, las fracciones geológicas del área determinan en parte si las disposiciones de hacer pozos o cisternas son factibles. Un completo reconocimiento puede ser efectuado por geólogos competentes para que su evaluación sea presentada a las autoridades locales y estatales.

La validez de estos métodos puede ser tratada por las refinerías, considerando los reglamentos y leyes aplicables.

## **2.3. METODOS QUÍMICOS**

Por lo general se aplican a las sosas mercaptánicas y los principales métodos químicos son:

- Neutralización
- Oxidación por aire
- Regeneración

Estos métodos son empleados para reducir la producción de soluciones de sosas gastadas.

### **2.3.1 NEUTRALIZACIÓN**

La neutralización es un proceso fisicoquímico que involucra el uso de reacciones químicas para transformar las corrientes residuales peligrosas en sustancias menos peligrosas, permitiendo su separación y recuperación de los recursos de las sustancias peligrosas, subproductos útiles y efluentes residuales ambientalmente aceptables.

Las reacciones ácido-base se encuentran entre los procesos químicos más comunes empleados en el acondicionamiento y tratamiento de residuos ácidos o básicos de la industria. La corrosividad es una característica de muchos residuos y frecuentemente es función del pH, por lo que al ajustar la acidez o alcalinidad de un material a un intervalo neutral, puede eliminar frecuentemente el peligro específico asociado con el residuo. Este tratamiento no provee una destrucción efectiva del residuo, pero disminuye su peligrosidad y lo hace más apropiado para un tratamiento adicional y una consiguiente disposición segura en el medio ambiente.

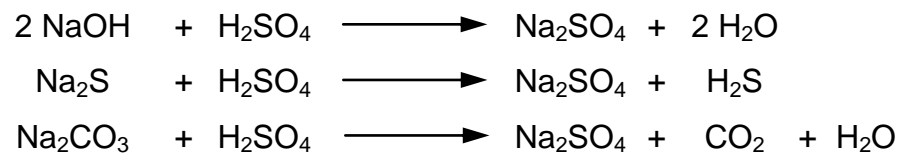
Las sosas gastadas que contienen sulfuro de hidrógeno, fenoles o nafténatos (ácidos grasos) pueden ser pretratadas por ácido o neutralizadas con gases de combustión

seguido de una separación o incineración de estos constituyentes de las sosas gastadas.

La separación de ácidos grasos fenólicos o nafténicos por neutralización de soluciones de sosas gastadas es conocida como “SPRINGING” y los ácidos son “ACIDOS AMARGOS”, estos ácidos grasos están presentes en las soluciones de sosas gastadas como sales de sodio.

Las soluciones de sosas de refinerías pueden contener arriba de un 43% en volumen de ácido graso, dependiendo de la solución de sosa concentrada original y los constituyentes ácidos de la corriente de hidrocarburos tratados.

Las sosas gastadas pueden tratarse por neutralización con ácido, seguido por un agotamiento con vapor. Después de la neutralización, los mercaptanos y sulfuro de hidrógeno residuales se eliminan por absorción. El efluente líquido tiene altos valores de oxígeno biológico y oxígeno químico, debido a la gran cantidad de constituyentes orgánicos; lo cual no es aceptado por el proceso de agotamiento. La neutralización de sosas gastadas se lleva a cabo de acuerdo a las siguientes reacciones.



Las condiciones de operación de la torre agotadora son 60°C y 0.2 atm, los gases obtenidos de la torre agotadora son incinerados o enviados a una planta de tratamiento de azufre. Los efluentes son neutralizados hasta un pH de 7.0, enfriados y regresados a la corriente de tratamiento de la planta.

### 2.3.2 MÉTODO DE NEUTRALIZACIÓN DE SOSA GASTADA FENÓLICAS CON ÁCIDO SUCIO GASTADO

Uno de los métodos desarrollados para neutralizar los componentes de las sosas gastadas es la neutralización con ácidos sulfúricos ( $H_2SO_4$ ) gastado y sucio. Cuando la sosa es neutralizada con ácido sulfúrico, los sulfuros son convertidos a sulfuro hidrógeno ( $H_2S$ ) y se libera en forma de gas, mientras que los ácidos son insolubles a un pH bajo. Pueden ser eliminados, por separación de gravedad, las soluciones de ácidos débiles son enviadas al drenaje. El proceso puede ser continuo o por cargas. Las propiedades de las sosas gastadas fenólicas y la solución neutralizada o agua amarga producida, en una instalación típica de tipo continuo se muestra en la siguiente tabla.

PROPIEDADES TÍPICAS DE LA SOSA GASTADA Y AGUA AMARGA PRODUCIDA EN UN NEUTRALIZADOR DE TIPO CONTINUO. Tabla 2.3.2.1.

	Sosa gastada	$H_2SO_4$ a 30 %	Agua amarga
Gravedad específica a 15.5 °C	1.079	--	1.40
Gramos de NaOH por 100 ml	0.60	--	0
Gramos de NaS por 100 ml	5.27	--	0
Gramos de Na S por 100 ml	0.0	--	0
Gramos de R-SH por 100 ml	Rastros	--	0
Conversión en % de sulfuro de sodio a bisulfuro de sodio	0	--	0
Ácidos grasos % en volumen	0.1	--	0
Fenoles gramos por litro	3.12	--	0.6
Bases de Nitrógeno gr/100 ml	0	15	1.2

La instalación consiste, en un tanque de almacenamiento para la sosa y el ácido, un cilindro recipiente forrado de monel (Aleación de cobre y níquel) de 1.25m de



diámetro y 0.60m de altura y dos tanques para sedimentación forrados de plomo provistos con lavadores de gases, bombas auxiliares y líneas de tubería.

La neutralización es llevada a cabo en la parte baja del neutralizador, el cual es equipado con una válvula mezcladora impulsora, para ayudar a la terminación de la neutralización y liberación del sulfuro de hidrógeno líquido producido. La temperatura del líquido es mantenida a 82 °C por el calor de la reacción y la presión de operación es 1.705 kg/cm<sup>2</sup> o menos, la velocidad de la carga es arriba de 40 barriles de sosa por hora. La acumulación de flujo de ácido sucio o ácido sulfúrico al 30% cargado, es variada y depende sobre la producción relativa del fluido de ácido sucio desde el tratamiento de ácido sulfúrico de destilación, es conveniente mantener el nivel de la reacción en el recipiente por medio de tres líneas, las cuales también abastecen las muestras para las pruebas de laboratorio.

El pH del líquido en el reactor es mantenido en 5, para asegurarse de la liberación máxima de sulfuro de hidrógeno y la completa separación de ácidos grasos en la subsecuente etapa de sedimentación.

El sulfuro de hidrógeno es quemado en hornos equipados con torres altas, utilizando la presión generada en el reactor alternativamente el sulfuro de hidrógeno puede ser utilizado en una planta de ácido sulfúrico o para la venta.

Las aguas amargas pasan al reactor a través de una línea de tubería a dos tanques de sedimentación, donde los ácidos grasos son neutralizados por destilación primaria. Los ácidos grasos son subsecuentemente utilizados como combustible, el agua amarga clarificada y enviada al drenaje a través de una tubería, la entrada de la cual es de 0.92m arriba del fondo, para permitir la recolección del alquitrán pesado y azufre libre los cuales pueden ser periódicamente eliminados.

### **2.3.3 OXIDACIÓN CON AIRE EN SOLUCIÓN ACUOSA**

Este proceso se desarrolló a mediados de 1940, para la recuperación líquida de la pulpa de vainilla. Este proceso ha sido usado para tratar sosas gastadas de las plantas de tratamiento de olefinas. La idea básica de la oxidación con aire en solución acuosa es la de realizar un contacto entre el oxígeno y la solución acuosa que contiene contaminantes. El aire es puesto en contacto íntimo con la solución acuosa o por dispersión de un material orgánico a temperatura y presión elevadas. Durante la oxidación, los constituyentes orgánicos se convierten en  $\text{CO}_2$  y agua y el material inorgánico (sulfuros) a tiosulfatos o sulfatos.

La oxidación con aire en solución acuosa es ideal para residuos líquidos que están demasiado diluidos para incinerarse y son demasiado refractarios para ser manejados por oxidación química o biológica. En este proceso las velocidades de reacción no son sensibles a la presión como lo son a la temperatura.

La estequiometría del oxígeno que se suministra y la presión necesaria para el control de la evaporación, son parámetros clave. Se somete al agua a presiones elevadas con la finalidad de que permanezca en estado líquido. Comercialmente el proceso de oxidación con aire en solución acuosa ha sido desarrollado y aplicado a sosas gastadas a presiones bajas (4 a 7 atm), medias (7 a 10 atm) y altas (14 a 30 atm).

#### **2.3.3.1 OXIDACIÓN A BAJAS PRESIONES**

Se lleva a cabo de 4 a 7 atm y de  $75^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$ . Las sosas gastadas se mezclan con el aire y se calientan en un calentador de alimentación/efluente. El tiempo de residencia del líquido nominal dentro del reactor es de 4 a 6 horas. Después de disminuir la presión, el gas producido durante la oxidación es enviado al tanque de neutralización, donde se agotan los gases con agua antes de enviarlos a la atmósfera.

### **2.3.3.2 OXIDACIÓN A PRESIONES MEDIAS**

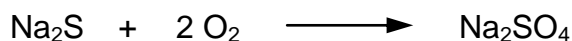
Aquí los sulfuros se convierten en tiosulfatos. Una parte de tiosulfatos se oxidará a sulfatos. En general estos procesos oxidan del 60 al 70% del sulfuro total en la sosa gastada.

Tanto la oxidación a presiones bajas y medias presentan problemas de operación similares, así como la desventaja de no eliminar aceites ni compuestos poliméricos. El aire y las temperaturas elevadas inician la polimerización y pueden causar ensuciamiento; por lo que el mantenimiento continuo es necesario para eliminar estos residuos. Además, estos procesos no alcanzan una oxidación completa de sulfuros y mercaptanos. Durante la etapa de neutralización, estas sustancias son eliminadas dentro de los gases de venteo al sistema. Los incineradores de los gases de venteo son requeridos debido a su alta toxicidad y olor penetrante de la corriente. Los tiosulfatos presentes en las sosas gastadas pueden causar problemas de operación en corrientes subsecuentes de la unidad de tratamiento biológico.

### **2.3.3.3 OXIDACIÓN A ALTAS PRESIONES**

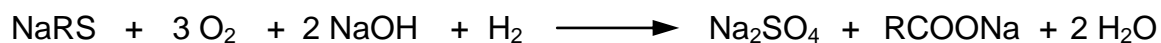
La oxidación con aire en medio acuoso utiliza oxígeno molecular bajo temperatura y presión elevada, lo que provoca que el proceso requiera de altos intervalos de presión y temperatura; haciendo posible la conversión de contaminantes potencialmente tóxicos en carbonato de sodio, sulfatos de sodio y agua. La alta solubilidad y difusión del oxígeno en solución acuosa a elevadas temperaturas, provee una gran energía de oxidación.

El proceso de oxidación de sulfuros es:





Los mercaptanos son oxidados de acuerdo a la reacción:



La oxidación orgánica generalmente forma carbonato de sodio, agua y ácidos carboxílicos de bajo peso molecular.

El método de oxidación con aire a altas presiones se utiliza en plantas de olefinas a escala comercial. La caracterización de sosas gastadas que entran al proceso de oxidación con aire a altas presiones y la corriente tratada que sale de la planta de operación se muestra en la siguiente tabla.

Calidad del efluente a la salida del proceso de oxidación con aire a altas presiones.

Tabla 2.3.3.3.1.

COMPUESTO	PPM
Oxígeno químico	1,500 – 4,000
Oxígeno orgánico	800- 2,000
Tiosulfato de sodio	10 -50
Fenol	5 – 50
TDS	40,000 – 60,000
S <sup>2-</sup>	1 – 5
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	10 – 500

### **2.3.4 REGENERACIÓN**

La producción de sosas gastadas puede ser reducidas por un proceso de regeneración, la sosa usada por la extracción de mercaptános de la corriente de hidrocarburos puede llegar a ser regenerados por:

Los vapores separados de los mercaptános desde la solución seguida por una incineración o recuperación de los mercaptános.

Oxidación de los mercaptános a bisulfuros, los cuales pueden ser separados como una capa de grasa.

La oxidación de éstos puede ser realizada por electrólisis o golpes de aire, este último es usualmente conducido bajo presión o con el uso de oxidación catalítica o ambos.

### **2.4. INCINERACIÓN**

La solución de sosas gastadas puede ser térmicamente estabilizada, usando para ello un incinerador de líquidos. La descomposición de residuos se efectúa a altas temperaturas (800 a 1000 °C), la temperatura del incinerador debe controlarse para volatilizar el  $\text{Na}_2\text{S}$ , el  $\text{NaHS}$  y el  $\text{NaRS}$ . El tiempo de residencia en el incinerador debe permitir la oxidación completa de los sulfuros y mercaptanos a sulfatos. Los compuestos orgánicos de las sosas gastadas se reducen a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Los compuestos inorgánicos se convierten en sales fundidas. Los incineradores de los gases de chimenea son agotados con agua, lo que causa alta turbulencia y promueve un buen mezclado, entre las fases líquida y gaseosa, resultando una transferencia de calor y de masa eficiente. El gas de salida contiene vapor de agua, que se produce durante el agotamiento.

## 2.5. MÉTODOS BIOLÓGICOS

Las soluciones de sosas gastadas fenólicas usualmente tienen una alta demanda bioquímica de oxígeno, dan un olor y sabor inconveniente a los abastecimientos de agua potable.

Generalmente las soluciones no son manejables por métodos o tratamientos biológicos a menos que sean altamente diluidas o pretatadas por los métodos físicos o químicos.

La concentración de fenol es usualmente entre 30 y 50 mgL<sup>-1</sup> y es posible controlarla hasta un efluente final con una concentración de 1 a 3 mgL<sup>-1</sup>.

Un proceso de oxidación biológico fue desarrollado en una compañía alemana, en el cual consiste en una aeración en un tanque usado fosfato de amonio como nutriente o acelerador este proceso reporta reducciones muy altas de la concentración de fenol desde 1000 mgL<sup>-1</sup> de fenol hasta de 1 a 10 mgL<sup>-1</sup> de fenol en el efluente final.

Otros procesos incluyen el uso de carbón activado, estos procesos son generalmente usados en conjunto con otros métodos de reducción de fenol.

El uso de resinas de iones alcalinos intercambiables, esta ganando importancia, pero el control de la composición del desperdicio es inefectivo. La presencia de material más ácido que el fenol como sulfuro de hidrógeno afecta la operación de la resina.

En algunas refinerías están usando desperdicios de sales libres de fenoles como componentes del agua en los sistemas de circulación utilizando las características bactericidas de los fenoles. Varias refinerías evaporan pequeños volúmenes de desperdicios fenólicos en un horno conveniente.

La oxidación química de fenoles en agua residuales esta ganando un amplio conocimiento.

Los tratamientos de ozono, cloro y bióxido de cloro son los mismos métodos comerciales de reducción del fenol por oxidación química. Estos procesos fueron investigados arduamente en una planta de licor conteniendo amonio y materiales fenólicos. Lo principal en cada caso es la inyección directa del oxidante en cantidades suficientes para satisfacer la demanda total de oxígeno de las aguas residuales. El costo de instalación de equipo para las reacciones químicas necesarias para este tipo de reducción es muy elevado.

### **2.5.1 MÉTODO DE TRATAMIENTO BIOLÓGICO AEROBIO**

Los compuestos fenólicos son conocidos por ser biodegradables mientras que su concentración no sea extremadamente variable y no coexistan compuestos tóxicos (particularmente  $S^{2-}$ ).

La sosa gastada se puede por lo tanto enviar a un tratamiento biológico después de la desulfurización por separación o por oxidación con aire y después de haber sido neutralizada. En el primer caso, los  $S^{2-}$  y RSH son eliminados, en el segundo caso, estos se transforman en tiosulfatos.

A la entrada de la etapa del tratamiento biológico, el pH deberá mantenerse entre 6.5 y 9 y a una temperatura entre 15 a 30 °C.

El efluente también debe diluirse por dos razones Para reducir el contenido de fenoles por debajo de  $0.5 \text{ gL}^{-1}$ , si es necesario. Para mantener la salinidad total del medio inferior a  $20 \text{ gL}^{-1}$ . Arriba de este valor la presión osmótica del medio puede ser desfavorable para la calidad del lodo biológico.

La dilución debe simplemente mezclar los procesos de condensados (entre estos, los generados de la descomposición líquida catalítica) los cuales muestran bajo valor de  $\text{DBO}_5$  (demanda biológica de oxígeno a 5 días) y salinidad siendo suficientemente ricos en  $\text{NH}_4^+$ .

Si la dilución se lleva a cabo con agua limpia (libre de microorganismos), es aconsejable una etapa de aclimatación antes de iniciar el arranque de la planta, y deberán adicionarse constantemente  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Las sales ( $\text{NaSO}_4$ ) contenidas en la sosa gastada son obviamente desfavorables para reciclar agua purificada después del tratamiento terciario.

## **2.6. MÉTODO FÍSICO-QUÍMICO**

Los métodos físico-químicos, pueden ser usados para tratar soluciones de sosa fenólicas gastadas y los métodos principales son:

- Separación
- Extracción
- Neutralización

Después de la neutralización son separados los residuos removidos como sulfuro de hidrógeno, mercaptanos y posiblemente algunos compuestos fenólicos, con la neutralización de sosa gastada con gases de combustión, la separación de compuestos de la solución ocurre simultáneamente cuando se efectúa la neutralización.

En el caso de ácidos minerales neutralizados, la separación es diferente.



El agua de la reacción de ácidos grasos fenólicos, contiene de 10,000 a 15,00 mg/l de fenoles en solución.

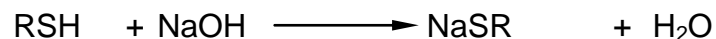
La extracción puede ser usada para reducir hasta una parte de 100 a 600 mg/l.

### **2.6.1 MÉTODO DE SEPARACIÓN POR VAPOR DE MERCAPTANOS DESDE SOSA GASTADA USANDO TRATAMIENTO PARA C<sub>4</sub> Y C<sub>5</sub>**

Un método de tratamiento para sosas gastadas, es con butano-butileno y pentano-amileno para la eliminación de mercaptanos, antes de su utilización de procesos subsecuentes. éste es usado frecuentemente en ciertas refinerías.

Estos procesos tienen la ventaja de reducir dentro de los límites razonables el volumen de sosa gastada desde los tratamientos.

Los mercaptanos son removidos o eliminados del aceite por contacto con sosa, de acuerdo con la siguiente reacción:



Como la reacción es reversible, la sosa gastada es regenerada por separación de los mercaptanos con vapor vivo en una columna de burbujeo. Los mercaptanos separados son quemados en tanto que la sosa regenerada es reusada.

En el siguiente diagrama 1 se muestra una instalación típica utilizada.

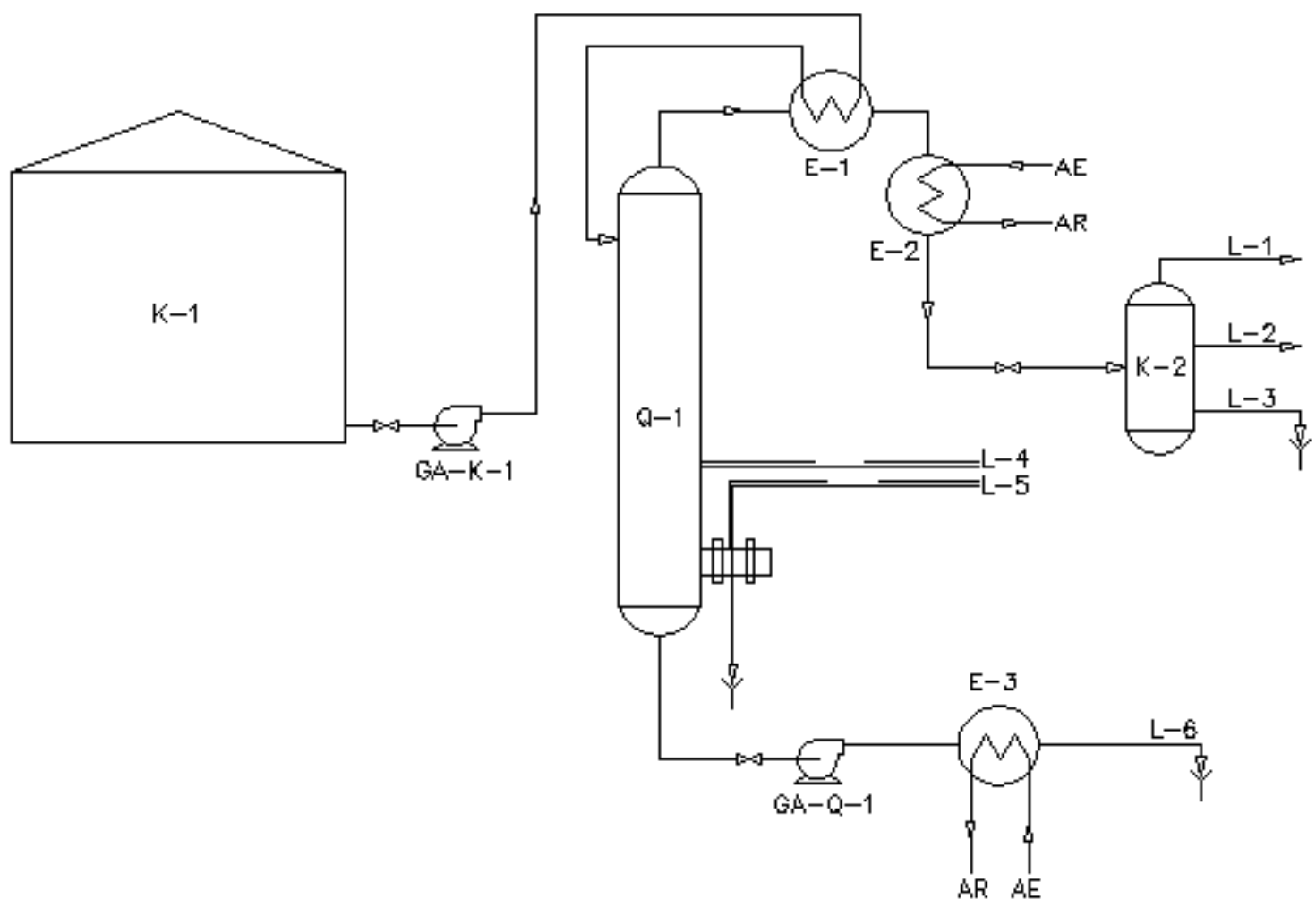


DIAGRAMA DE FLUJO  
REGENERADOR DE SOSA  
GASTADA

HOJA DE CODIFICACION  
REGENERADOR DE SOSA GASTADA

K-1	Tanque de almacenamiento de sosa gastada.
K-2	Tanque acumulador
Q-1	Separador de mercaptanos
E-1	Intercambiador de calor 1
E-2	Intercambiador de calor 2
E-3	Intercambiador de calor 3
GA-K-1	Bomba de tanque de almacenamiento
GA-Q-1	Bomba de separador de mercaptanos
L-1	Línea de salida al horno
L-2	Aceites mercaptánicos, al combustible de la refinería
L-3	Agua ácida, al separador
L-4	Vapor sobrecalentado
L-5	Vapor vivo
L-6	Sosa gastada regenerada

A continuación se muestra los datos de operación en la tabla 2.6.1.1.

Regenerador para sosa gastada conteniendo mercaptanos-datos de operación	
Barriles por día	650
Vapor usado	4,086 kg/hr
Temperatura en la cabeza de la columna	111 °C
Temperatura en el fondo de la columna	113 °C
Presión de la columna (0.457 kg/cm <sup>2</sup> )	6.5 psi

tabla 2.6.1.2.

Análisis de sosa alimentada y regenerada.			
	Sosa Alimentada	Sosa Regenerada	Agua Amarga
Gravedad específica	1.172	1.189	1.0
Hidróxido de sodio en kg/l	0.165	0.167	Rastros
Mercaptanos en Kg/l	0.0055	0.00143	0.001
Sulfuro de sodio en kg/l	0.01199	0.01199	--
Contenido de mercaptanos en la succión por ciento	--	74	--

Habrá un aumento gradual de sulfuro de sodio a la solución. La concentración conservada dentro de los límites deseables para que una cantidad razonable de sosa este en el sistema y se adicione la sosa cáustica fresca.

Una descripción breve de proceso es la siguiente:

La sosa fenólica gastada con propiedades como se muestra en la tabla anterior es cargada a través de un intercambiador de alimentación calentando con vapor a el último plato de la torre de burbujeo. El líquido pasa hacia abajo a través de la columna en contracorriente para ser agotado con vapor el cual quita los mercaptanos.

La sosa regenerada es apartada desde el fondo de la columna enviada a través de enfriadores hacia el almacén.

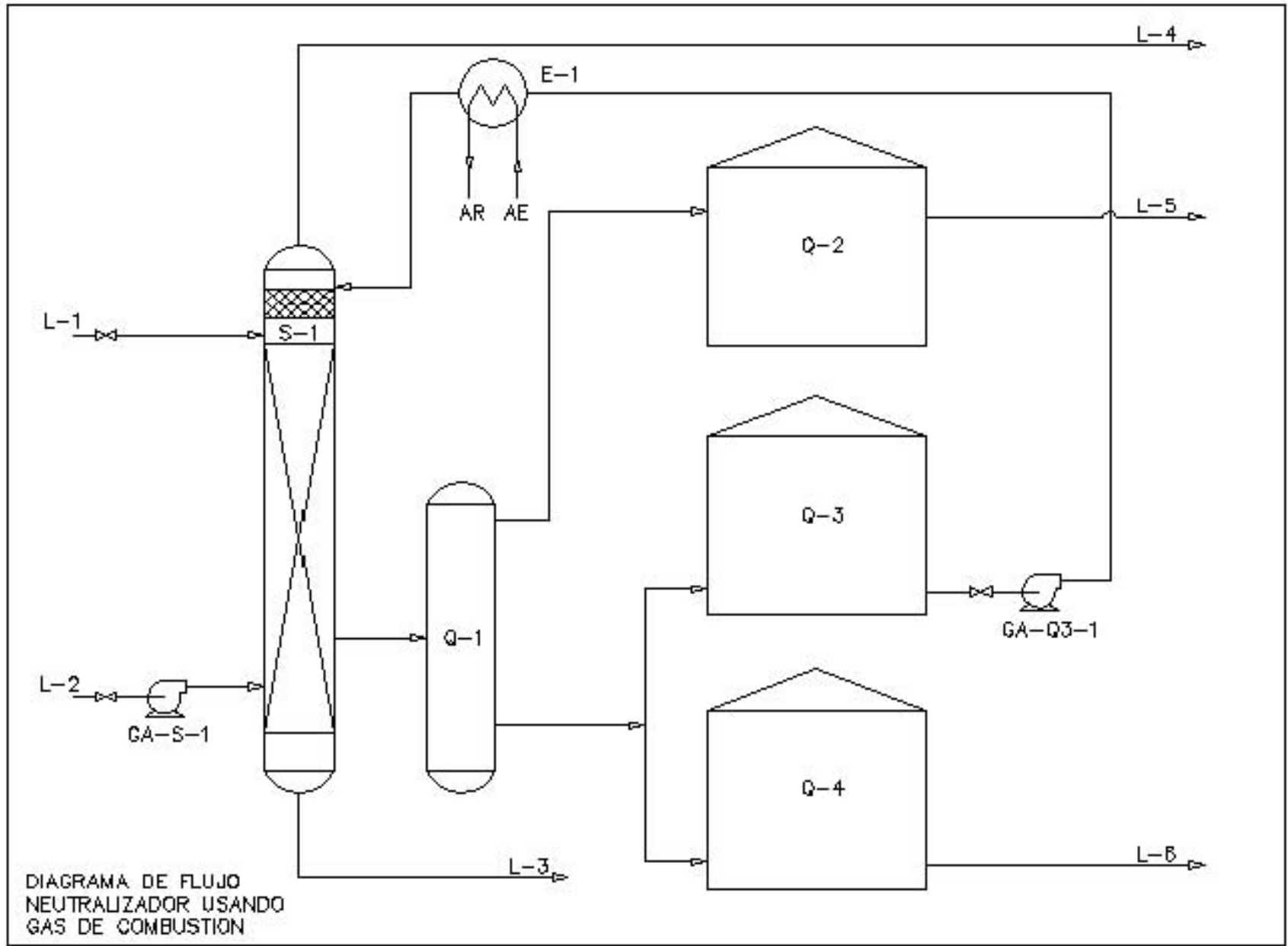
Los productos de vaporización de la columna, el vapor de agua, el vapor de mercaptanos y algunos aceites neutros que originalmente estaban en la sosa gastada, pasan a través de un intercambiador de calor, calentado con vapor a condensadores y luego a un recipiente acumulador donde el agua y aceites mercaptanos son separados.

Los mercaptanos líquidos son transferidos a combustible de refinería, mientras que el agua pasa por un separador de aceite acuoso y son separados por vapor los mercaptanos. Para sensibilizarlos y enviarlos al drenaje.

### **2.6.2 MÉTODO DE TRATAMIENTO DE SOSA GASTADA FENOLICA EMPLEANDO GASES DE COMBUSTIÓN**

Un proceso, el cual ha sido usado para el tratamiento de mezclas de sosas gastadas, empleando lavadores de gases de combustión. La viscosidad de la solución gastada es de 5 a 20 °be, conteniendo hidróxido de sodio, carbonato de sodio, sulfuro de sodio, tiosulfato de sodio, sulfato de sodio y sosa gastada, además materiales orgánicos solubles, tales como. Fenoles, ácidos nafténicos y mercaptanos en forma de sales de sodio.

Una planta de tratamiento de sosa gastada fenolica se muestra en el siguiente diagrama.



HOJA DE CODIFICACION  
NEUTRALIZADOR USANDO GAS DE COMBUSTION

S-1	Torre empacada
Q-1	Tanque separador
Q-2	Tanque para aceite
Q-3	Tanque de enfriamiento
Q-4	Tanque para tratamiento de sosa caliente
E-1	Intercambiador de calor 1
GA-S-1	Bomba de tanque para tratamiento de sosa en frio
GA-Q3-1	Bomba a la torre empacada
L-1	Sosa gastada
L-2	Gas de combustión
L-3	Salida a drenaje
L-4	Línea para calderas
L-5	Línea a combustible de refinería
L-6	Línea a drenaje

### **2.6.3 DESCRIPCIÓN DEL METODO DE TRATAMIENTO DE SOSA GASTADA FENOLICA EMPLEANDO GASES DE COMBUSTIÓN**

El gas de combustión es enviado desde las calderas y es introducido por medio de un fuelle o ventilador, dentro del fondo de la torre empacada que tiene 18.3 m de altura y 0.92 m de diámetro, el licor desperdiciado es introducido dentro de la misma por la parte superior.

Cuando se obtiene el contacto íntimo entre las fases del líquido y gas se mueven a contra-corriente. La velocidad de alimentación de un líquido es controlada hasta que la carbonatación sea completa, cuando alcanza el fondo.

El licor carbonatado es separado a través de una tubería, la cual entra a la torre a 3m de altura del fondo. El material sólido que está sedimentado, la sección baja es limpiada por inundación y sacada en intervalos. El gas sale al exterior por la cabeza de la torre y es descargado dentro de un horno. El licor carbonatado fluye dentro de un pequeño recipiente donde el aceite se puede separar del líquido acuoso, los líquidos separados son colectados en tanques de descarga.

Dos reacciones se efectúan en la purificación de las soluciones gastadas, la mayoría de los fenoles son solubles en hidróxido de sodio restituido y separado por bióxido de carbono. La otra reacción es la conversión de azufre dentro de la pérdida de compuestos indeseables y esta es realizada por oxidación. El exceso de aire es el gas de combustión que efectúa esta oxidación, el producto principal de la reacción es probablemente el tiosulfato de sodio.

En la práctica actual la operación se realiza en dos etapas:

- La primera es la neutralización y separación de fenoles
- La segunda es el corrimiento del material a través de la torre, para obtener la completa conversión de azufre.

La primera operación se lleva a cabo aproximadamente a la temperatura atmosférica y la segunda acerca de 79.4 °C.



La capacidad de la unidad depende de la cantidad y volumen de gas de combustión, del sulfuro de sodio y del hidróxido de sodio libre, contenido en el licor de sosa gastada. La operación es controlada para obtener una prueba negativa de azufre en la solución tratada.

La siguiente tabla muestra el análisis de una muestra de solución gastada después de un tratamiento en frío y en caliente.

Análisis de sosa gastada después de un tratamiento en frío y en caliente utilizando gases de combustión, tabla 2.6.3.1.

Gravedad específica	1.087
	Gramos por litro
Carbonato de sodio	42.4
Bicarbonato de sodio	16.7
Sulfuro de sodio	0
Bisulfuro de sodio	0
Sulfato de sodio	5.2
Tiosulfato de sodio	19.5
Fenoles	Rastros
Ácidos nafténicos	Rastros

Una solución no tratada contiene: 5% de fenol en volumen, por 6% en volumen de ácidos nafténicos.

## **2.7. DESULFURIZACIÓN DE LAS SOSAS GASTADAS FENOLICAS**

La desulfuración se lleva a cabo por dos procesos de separación después de la acidificación y la oxidación. La oxidación se puede llevar a cabo en varias etapas hasta el estado de sulfitos y menos frecuente alcanzando el estado de sulfatos, pudiéndose reciclar el efluente que todavía es alcalino.

### 2.7.1 HIDRÓLISIS ACIDA

En la acidificación, al mismo tiempo de eliminar los compuestos de azufre se realiza una remoción parcial de fenoles del ácido fenólico; en este proceso se requiere la neutralización del efluente ácido después del lavado, lo que lo hace más costoso debido al consumo adicional de reactivos.

La hidrólisis ácida involucra al ácido fenólico tanto como al sulfhídrico de sosas gastadas e incluye los siguientes mecanismos:

1. Acidificación de las sosas gastadas a pH 4.5 (hidrólisis de sulfuros). A pH 3.5 ó 3 (hidrólisis de mercaptanos), la cual también tiene los siguientes efectos secundarios:

Hidrólisis de fenolatos en ácido fenólico, cuya fracción saturada puede ser separada directamente por sedimentación.

Desestabilización de la emulsión de parafina,

Hidrólisis de naftenos en ácidos nafténicos.

Algunas veces precipitación de polisulfuros densos.

Como resultado, se forman dos fases: ácidos neutralizados y agua; o a veces tres (polisulfuros o incluso precipitados de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aunque no es común, existen riesgos.

La solubilidad del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  disminuye con el incremento de la temperatura. Arriba de 35 °C y de acuerdo a la forma de cristalización de  $7\text{H}_2\text{O}$  ó  $10\text{H}_2\text{O}$ , se pueden observar grandes diferencias en su solubilidad.

Una precipitación substancial puede ocurrir, especialmente en el laboratorio, si se utiliza un ácido concentrado y si se emplean bajas temperaturas.

2. Lavado con vapor o gas inerte.

Para remover los hidrocarburos en emulsión o prevenir la formulación de polímeros la sosa gastada se lava con gasolinas hidrogenadas, una mezcla de Benceno, Tolueno y Xileno (BTX) o tolueno solamente, los cuales disuelven los polímeros o arrastran los hidrocarburos pesados.

En la sosa gastada lavada con vapor, se remueven las fracciones de acetileno y se elimina parcialmente la fracción de aromáticos pesado

## **2.8. PROCESO DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN**

En el caso de las aguas residuales, la coagulación y floculación son procesos cuyo objetivo es la adecuación de la calidad del agua ya sea para su disposición final o como pretratamiento para los posteriores procesos. Estos son aplicados para remover partículas coloidales orgánicas y/o inorgánicas presentes en el agua.

Se entiende por coagulación la desestabilización de las partículas coloidales mediante procesos de naturaleza física y química, que permiten su precipitación, mientras que la floculación induce la formación de conglomerados sedimentables de partículas coloidales al establecerse puentes químicos haciendo propicia la atracción eléctrica entre las partículas.

Mediante la coagulación-floculación se remueve del 80 al 90 % del total de la materia suspendida, del 40 al 70 % de la DBO<sub>5</sub> (demanda biológica de oxígeno a 5 días), del 30 al 60 % de DQO (demanda química de oxígeno) y del 80 al 90 % de bacterias, con respecto a la cantidad de sólidos coloidales presentes en el agua residual.

La coagulación-floculación se aplica en situaciones específicas:

- Como pretratamiento o como ayuda del tratamiento primario con el fin de aumentar la eficiencia de los procesos subsecuentes mediante la eliminación de la materia coloidal.
- Cuando los componentes del agua residual no son biodegradables.
- Si se desea garantizar la sedimentación de los sólidos suspendidos y coloidales.
- Cuando el agua residual contiene gran cantidad de compuestos tóxicos.
- Si los reactivos para el tratamiento están disponibles a bajo costo.

La coagulación-floculación se realiza en dos etapas. En la primera (coagulación), las fuerzas interpartículas son reducidas o anuladas por la adición de reactivos como sales de aluminio, de hierro, de calcio, o de algunos polielectrolitos.

En la segunda etapa (floculación), las colisiones entre las partículas favorecen la formación de flóculos grandes.

La desestabilización de las partículas se pueden afectar por cuatro mecanismos diferente:

1. Compresión de la doble capa
2. Adsorción y neutralización de cargas
3. Englobamiento en un precipitado
4. Unión interparticular.

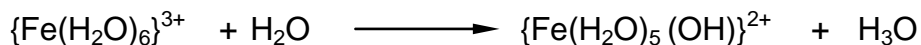
Los mecanismos de compresión de la doble capa y la neutralización pueden clasificarse como coagulación, en tanto que el englobamiento de partículas, adsorción y unión se consideran como un fenómeno de floculación.

### **2.8.1 COAGULACIÓN CON SALES DE HIERRO**

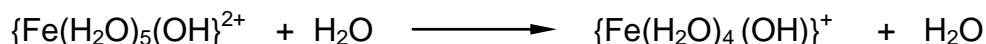
Las sales de hierro tienen la ventaja sobre las sales de aluminio en algunos casos, por que forman un flóculo más pesado con mayor velocidad de asentamiento y por que pueden ser utilizados en un intervalo de pH más amplio, pero con la desventaja de que es más difícil su manejo. Por lo tanto se utilizan cuando las sales de aluminio no producen una coagulación adecuada o cuando se requiere aumentar el peso del flóculo. Las sales de hierro más conocidas son:

- Cloruro férrico
- Sulfato férrico
- Sulfato ferroso

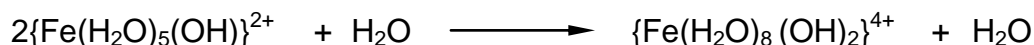
Las sales de hierro al entrar en contacto con la solución son hidratadas. Posteriormente se forma un equilibrio ácido-base como se muestra a continuación:



Al transferir un protón a una molécula de agua se transforma en un hidróxido. El ácido conjugado de la reacción anterior puede transferir de nuevo un protón:



Los complejos de hidróxido de hierro tienen una fuerte tendencia a polimerizarse. La reacción simple dirige a una especie dimérica:



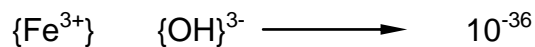
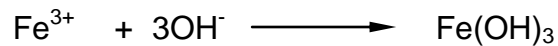
El dímero formado puede tener una secuencia de reacciones hidrolíticas, probablemente por reacciones de deshidratación, dirigidas a una coordinación progresiva de iones  $\text{Fe}^{3+}$  con los iones hidróxidos. Como la carga de  $\text{Fe}^{3+}$  disminuye debido a la coordinación con grupos hidroxilo, la repulsión entre los iones decrece y la tendencia a polimerizar se incrementa.

Stumm y O'Melia (1968), enfatizaron que los efectos de las sales de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  sobre la coagulación no son causados por los iones metálicos simples  $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\}^{3+}$  y  $\{\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\}^{3+}$ , sino por productos de la hidrólisis, los cuales son complejos hidroximetálicos multinucleares que pueden ser altamente cargados. La formación de complejos de estos iones ocurre no sólo con los OH sino con otras bases y con grupos ionizados en muchos coloides.

Se cree que la adsorción es uno de los procesos más importantes en la desestabilización de las partículas coloidales. Stumm y O'Melia (1968) proponen que cationes metálicos como  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  se hidratan en agua y se presentan como

acuacomplejos. Los complejos hidroximetálicos se forman en agua y son rápidamente adsorbidos en la interfase de partículas dispersas, mientras que los iones acuometálicos simples no son adsorbidos. A causa de la adsorción de especies con cargas opuestas, las partículas dispersas se desestabilizan permitiendo que la coagulación-floculación ocurra.

El óxido de hierro insoluble en la solución acuosa se forma a pH de 3 a 13.



La carga del floculo es positiva a pH ácido y negativo a pH alcalino, la mezcla de las cargas está entre un pH de 6.5 a 8.0.

El intervalo de pH que maneja el cloruro férrico se encuentra entre 3 y 13 y se aplica a concentraciones del 2 al 20 %. A pH inferior a 4, las especies metálicas están constituidas por iones de hierro hidratado  $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\}^{3+}$ , monohidróxidos simples  $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})\}^{2+}$  o compuestos poliméricos.

A pH mayor a 4, las especies que dominan son los hidróxidos de hierro insolubles. Los iones trivalentes hidratados son los responsables de la compresión o neutralización de la doble capa. Los compuestos polinucleares poliméricos cargados positivamente, son rápidamente absorbidos por la superficie del coloide, estableciendo puentes químicos, la agitación lenta estimula este proceso de floculación (ortocinética). Los sulfatos y fosfatos también cambian el ámbito de acción de la coagulación, ampliando el intervalo del pH óptimo.

## 2.8.2 FLOCULACIÓN

La floculación tiene como objetivo hacer crecer los microfloculos a un tamaño que permita su separación del agua. Es un efecto puramente físico y para su correcto funcionamiento es necesario aplicar una agitación suave, de preferencia que disminuya en forma gradual y agregar polímeros al agua. Si bien los polímeros pueden funcionar como coagulantes primarios, normalmente se usan como floculantes, es decir, para auxiliar a la coagulación. Agregar el polímero en un intervalo muy corto es desfavorable para el sistema ya que actúa como un “desarrollador” y limita o inhibe el efecto adsorbente del floculo y de las partículas durante la fase turbulenta. Por ello deben agregarse cuando ya terminó la coagulación.

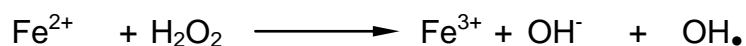
Otras ayudas a la coagulación, además de los polímeros, son aquellos materiales usados en concentraciones relativamente pequeñas y que aceleran el fenómeno. Estos se clasifican en: oxidantes (cloro y ozono), agentes ponderados (arcilla) y sílice activado.

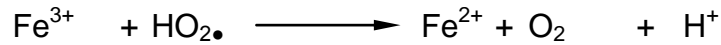
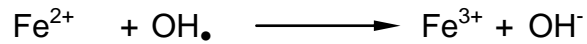
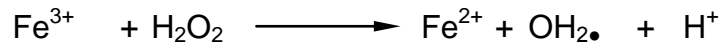
## 2.9. PROCESO DE OXIDACIÓN CON LA REACCIÓN FENTON

El agente Fenton es una mezcla de peróxido de hidrógeno y sales de hierro, seleccionado como oxidante químico por los siguientes atributos:

El peróxido de hidrógeno y las sales de hierro son fácilmente disponibles y por lo tanto de uso práctico.

El peróxido de hidrógeno por si sólo no es un buen oxidante para la mayoría de los compuestos orgánicos. Sin embargo, los iones hierro en el agente Fenton catalizan la descomposición del peróxido de hidrógeno de acuerdo a las siguientes reacciones:





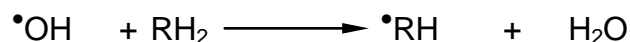
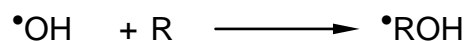
El radical libre Hidroxilo ( $\text{OH}\bullet$ ) generado como un producto intermedio de la reacción, es un oxidante muy fuerte y no selectivo para un amplio intervalo de compuestos orgánicos. La magnitud de la constante de segundo orden para las reacciones entre  $\text{OH}\bullet$  y los compuestos orgánicos, generalmente se ubica en un intervalo de  $10^9$ - $10^{11} \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$ , lo cual es prácticamente un intervalo “instantáneo” de oxidación. Uno de los productos finales de descomposición es el oxígeno, que podría soportar simultáneamente la actividad microbiana aerobia. (Ravikumar y Gurol, 1994)

La reacción Fenton utilizada extensamente en procesos abióticos, es la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno por metales de transición, lo cual resulta de la generación de radicales hidroxilos y otras especies tales como radicales superiores e hidroxiperoxilos. El proceso estándar Fenton comprende la adición del peróxido de hidrógeno diluido a una solución de hierro (II), que genera radicales hidroxilos estequiométricamente. Sin embargo, muchas aplicaciones ambientales de la química del Fenton tienen algunas modificaciones, incluyendo el uso de altas concentraciones de peróxido de hidrógeno, mediante buffer de fosfato, Hierro (III), o catalizadores heterogéneos. Estas condiciones, aunque no son tan estequiométricamente eficientes como las reacciones estándar de Fenton, son frecuentemente necesarias para tratar corrientes industriales residuales, contaminantes en suelo y aguas subterráneas.

La generación de radicales hidroxilos por reacción Fenton modificadas reaccionan con más contaminantes ambientales cerca de los intervalos de difusión ( $>10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ).



La degradación de químicos xenobióticos por radicales hidroxilos entonces procede vía hidroxilación o abstracción de un átomo de hidrógeno:



Muchos compuestos biorrefractarios, tales como alcanos perhalogenados, dienos y bencenos (por ejemplo: percloroetileno, hexaclorociclopentadieno, hexaclobenceno), son eficazmente degradados por radicales hidroxilo en minutos. El peróxido de hidrógeno, que es miscible y se disocia en agua y oxígeno, se ha utilizado comúnmente como una fuente de oxígeno para la biorremediación.

De acuerdo con Gallard y De Laat, (2000), los procesos de oxidación avanzada involucran la generación de radicales hidróxido ( $\text{OH}\bullet$ ) que son altamente reactivos y no selectivos y que son comúnmente utilizados para el tratamiento de contaminantes orgánicos en aguas superficiales, subterráneas e industriales.

La reacción Fenton generalmente se considera la reacción  $\text{H}_2\text{O}_2$  y Fe (II) en soluciones ácidas acuosas ( $\text{pH} \leq 3$ ) produciendo radicales hidroxilo ( $\text{OH}\bullet$ ) y Fe (III). Otros intermediarios como el ion ferril ( $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ ) puede formarse y contribuir a la oxidación de los compuestos orgánicos. Una vez formado, el Fe(III) puede también catalizar la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La reacción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  con Fe(III) (también llamado reactivo fenton) forma el radical  $\text{OH}\bullet$ . Muchos estudios han demostrado que la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el intervalo de oxidación de las soluciones orgánicas son mucho más bajas para Fe(III)/  $\text{H}_2\text{O}_2$  que para el Fe(II)/  $\text{H}_2\text{O}_2$  y son óptimos a  $\text{pH} \approx 3$ .

La reacción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  con Fe(III) inmediatamente conduce a la formación de los complejos  $\text{Fe(III)}^\cdot$  peroxo, y ésta a su descomposición unimolecular en Fe(II) y

radicales  $\text{HO}_2\bullet$ /  $\text{O}_2\bullet$  que representan el límite de la cinética en un valor global de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solución acuosa homogénea (Walling y Goosen, 1973).

Grigoropoulou y Philippopoulos (1997), reportan que la oxidación química del fenol y clorofenoles con peróxido de hidrógeno en presencia de hierro soluble presenta un atractivo económico por el bajo consumo de oxidantes. El estudio indicó mejores resultados utilizando sales férricas que ferrosas, así como que la naturaleza de los aniones presentes ( $\text{Cl}^-$  ó  $\text{SO}_4^{2-}$ ) no afectan a la reacción.

Hasbach, (1996) reporta que las sosas gastadas se pueden tratar en un sistema de peroxidación a pH de 12 a 12.5, adicionando sales de hierro como catalizador, seguido de un ajuste del pH a 9 antes de adicionar el peróxido. Este efluente se envía al sistema de tratamiento biológico de la refinería y se utiliza para controlar el pH. La peroxidación elimina los compuestos que generan olor y los compuestos tóxicos perjudiciales al tratamiento biológico. Como resultado la planta elimina la necesidad de utilizar sosa fresca para el control del pH durante el tratamiento biológico.

De acuerdo con Whan y Kyung-Yub, (2000), el proceso de oxidación Fenton, se compone por cinco etapas: ajuste de pH, oxidación-reducción, neutralización, coagulación-floculación y precipitación, por lo que las sustancias orgánicas son removidas en dos etapas: la oxidación y la coagulación-floculación.

De acuerdo con Tarver et al, (1992), la oxidación y remoción de compuestos fenólicos de los efluentes de las sosas gastadas se pueden tratar con el agente Fenton, debido a que los radicales libres de  $\text{OH}^\bullet$  han mostrado ser efectivos en la degradación de fenoles, clorofenoles, formaldehído y octacloro-p-dioxin. En su estudio sobre la química del Fenton y su alcance en los procesos de oxidación, Traver evaluó la remoción de carbono total en aguas residuales de petróleo, obteniéndose bajos niveles de carbono total por tratamiento con Fenton y oxidación con uv, peróxido y ozono. La química de Fenton se estudia sobre intervalos de

concentraciones de 0-500 mg/l de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 0-400 mg/l  $\text{Fe}^{2+}$ , y en un intervalo de pH de 5-6, obteniéndose el óptimo de carbono total removido con 125 mg/l de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 105 mg/l  $\text{Fe}^{2+}$  a pH 5-6.

Por otra parte Flaherty y Huang, (1992), encontraron que en orden de reducción de concentraciones de carbono orgánico total, dos procesos de radicales libre se pueden evaluar: el agente Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2+\text{Fe}$ ) y la tecnología de oxidación avanzada la cual utiliza  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ . El agente Fenton requiere de condiciones ligera o moderadamente ácidas para que la reacción sea efectiva, en cambio, el proceso de oxidación avanzada puede ser conducida bajo condiciones alcalinas o ácidas.

Las ventajas y desventajas del proceso de oxidación con el agente Fenton según Flasherty y Huang, (1992), son:

### **Ventajas**

- Bajo costo de capital
- Reducción de la toxicidad para un tratamiento biológico
- Flexibilidad de oxidación parcial o completa de compuestos tóxicos y refractarios
- Tiempo instantáneo para reaccionar
- Bajo tiempo de retención (1-2 hrs)
- El lodo producido es químicamente inerte

### **Desventajas**

- Costos químicos adicionales
- Costos por la disposición de lodos
- Potencial de reacciones de polimerización
- Problemas potenciales de corrosión
- Mantenimiento de las condiciones adecuados de reacción química

## 2.10. TRATAMIENTOS DE AGUAS AMARGAS

Debido al tipo de contaminante que contienen éstas aguas, no pueden ser descargadas al drenaje general, por lo que requieren de un tratamiento especial para eliminarlos, ya sea que éstas sean rehusadas en el proceso de desalado, o sean descargadas a los efluentes naturales, incluyendo las siguientes etapas para su tratamiento.

- Primera etapa.

Agotamiento por vapor

Separación API

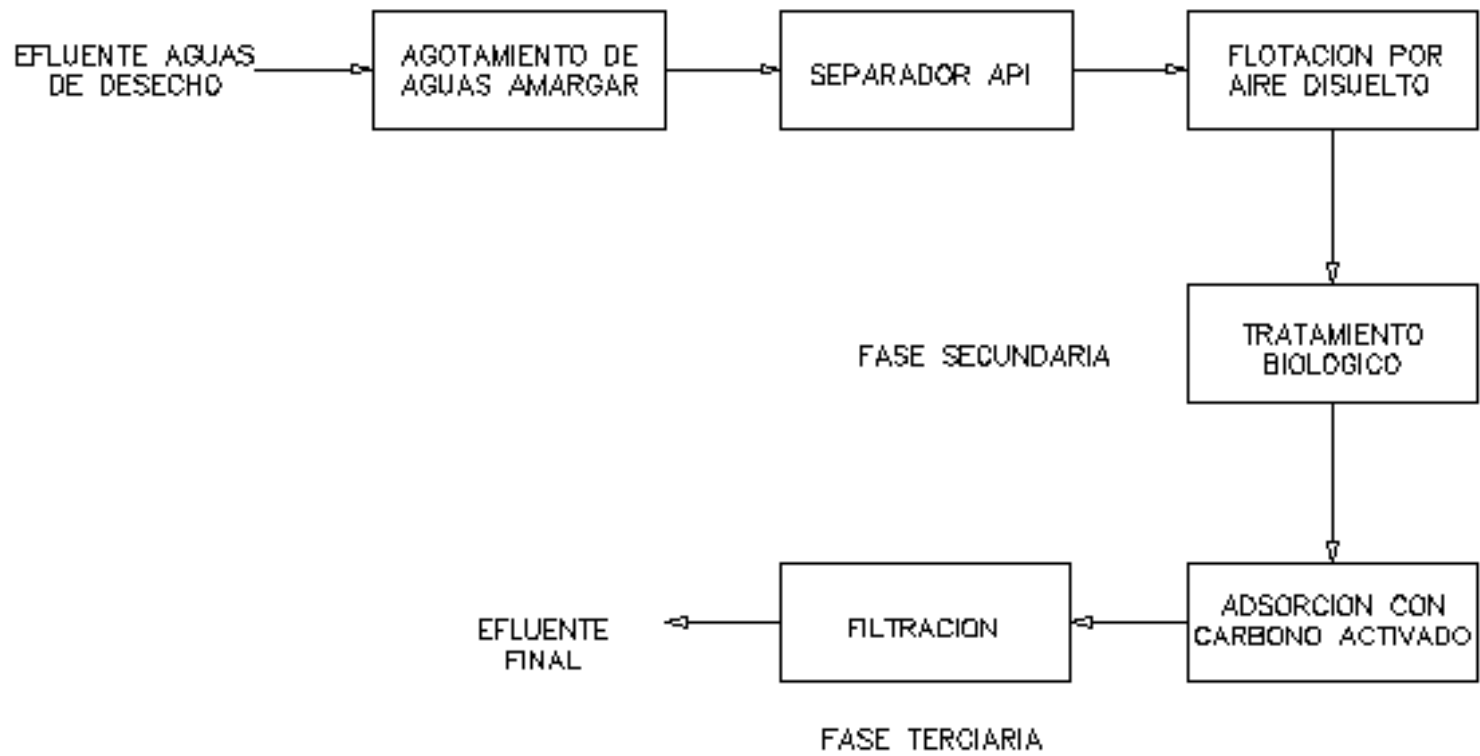
Flotación por aire disuelto

- Segunda etapa.

Tratamiento biológico

- Tercera etapa.

Adsorción con carbón activado.



TRATAMIENTO TIPO DE AGUAS RESIDUALES DE REFINERIA

## **AGOTAMIENTO CON VAPOR**

Dentro de la primera etapa, el agotamiento o desorción con vapor de las aguas amargas, (excentas de hidrocarburos) es una operación de eliminación de  $H_2S$  y  $NH_3$  principalmente, los fenoles y los  $CN^-$  se eliminan en una menor proporción.

El proceso consiste en una torre construida con acero al carbón y empacada con anillos Pall (de acero al carbón) o anillos Rashig (de acero inoxidable), aunque también puede contener platos de los mismos materiales. El agua amarga se alimenta por la parte superior del agotador y es conectada a contracorriente con un flujo de vapor o de gas combustible, que es introducido por la parte inferior de la torre. Con ésta operación el  $H_2S$  es eliminado casi en su totalidad a una temperatura de  $40\text{ }^{\circ}C$  y para lograr una remoción hasta de un 90% de  $NH_3$ , se tienen que alcanzar temperaturas hasta de  $115$  a  $120\text{ }^{\circ}C$ . Estos gases son enviados a un quemador, o a la planta de producción de azufre.

La mayoría de los agotadores de las refinerías utilizan vapor de  $3.5\text{ kg/cm}^2$  y operan a temperaturas de  $110$  a  $120\text{ }^{\circ}C$ , a una presión de  $0.9\text{ kg/cm}^2$  y son de dos tipos, con y sin reflujo

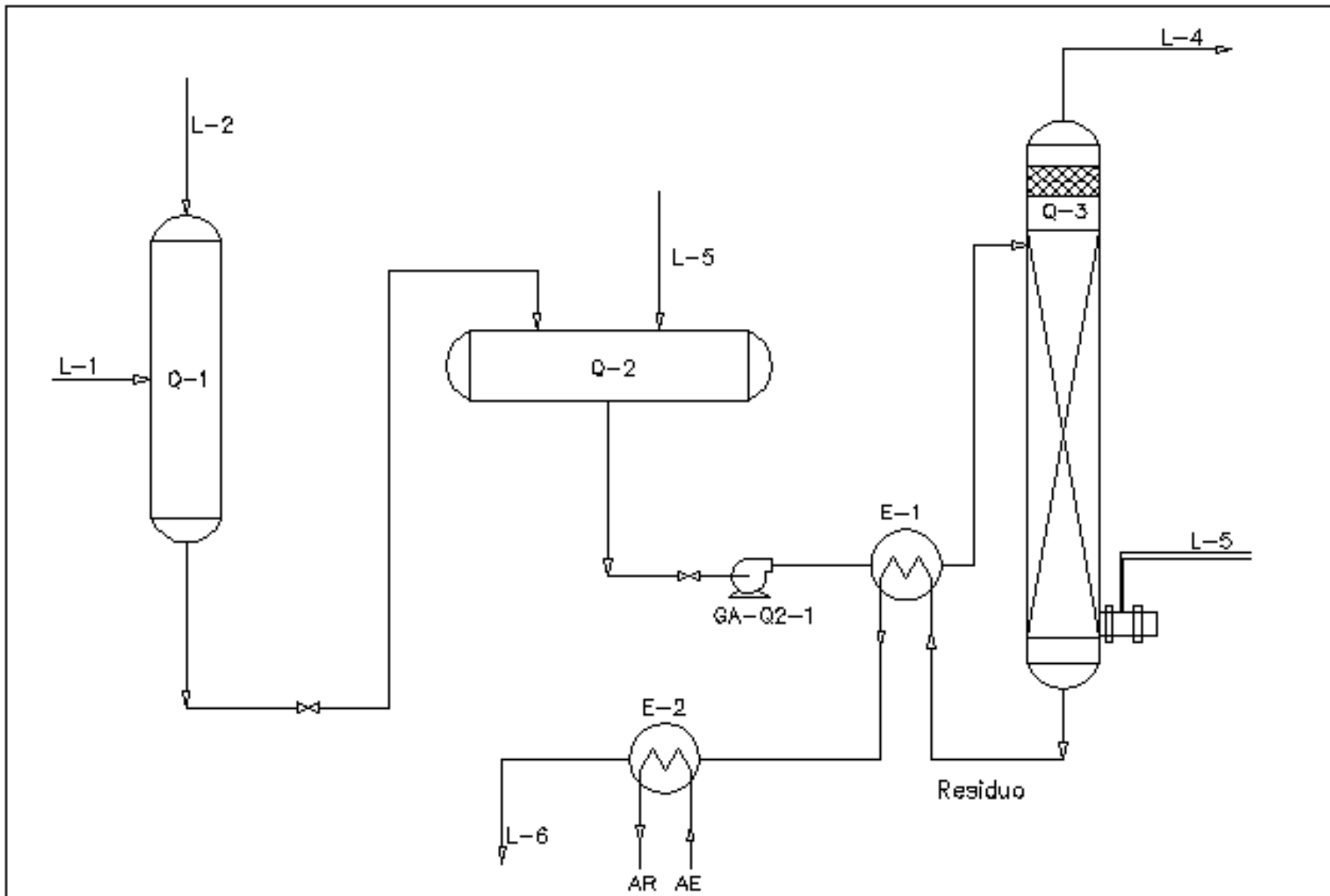


DIAGRAMA DE FLUJO  
AGOTAMIENTO CON VAPOR  
SIN REFLUJO

HOJA DE CODIFICACION  
AGOTAMIENTO CON VAPOR SIN REFLUJO

Q-1      Tanque de premezclado

Q-2      Tanque acumulador

Q-3      Torre empacada

E-1      Intercambiador de calor 1

E-2      Intercambiador de calor 2

GA-Q2-1 Bomba de tanque acumulador

L-1      Agua amarga

L-2      Gas amargo

L-3      Gas amargo

L-4      Planta de azufre

L-5      Vapor vivo

L-6      Agua tratada



Los agotadores con reflujo, se utilizan si se requiere de un gas de domo relativamente seco, para evitar problemas de corrosión. El sistema es provisto de un condensador en el domo, para remover la mayor parte del agua que llevan los gases y ésta es reciclada nuevamente al agotador, la desventaja es que requiere de una mayor cantidad de vapor para remover  $H_2S$  y  $NH_3$ , al requerirse más calor para recalentar el reflujo, a la temperatura de operación de la torre.

Los agotadores sin reflujo se utilizan cuando la humedad relativa en el gas de domo puede ser tolerada.

El vapor alimentado a un agotador sirve para dos funciones:

- Parte del vapor es utilizado simplemente para calentar la carga de alimentación desde su temperatura de entrada a la de operación en el fondo del agotador.
- El vapor remanente, sirve como medio de remoción y viaja al domo junto con el  $H_2S$  y  $NH_3$ .

Finalmente, la cantidad de vapor de remoción es una función de:

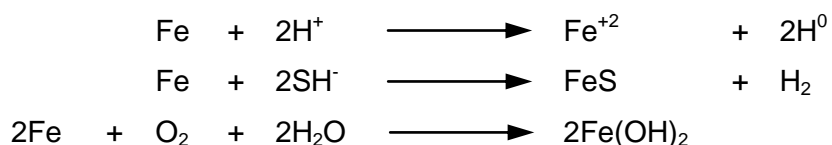
- a) Temperatura y presión de operación.
- b) Contenido de  $H_2S$  y  $NH_3$  en la carga
- c) Tipo de sistema (con o sin reflujo).

### **2.10.1 MECANISMO DE REMOCIÓN.**

El  $H_2S$  y  $NH_3$  están presentes en las aguas amargas como bisulfuros de amonio, las sales sufren una hidrólisis considerable para formar  $H_2S$  y  $NH_3$  libres, los que tienden a escapar de las soluciones. Al incrementar la temperatura del sistema de equilibrio, se incrementa la formación de  $H_2S$  y  $NH_3$  y facilita la remoción de ambos.

Estos sistemas de agotamiento tienden a espumar severamente, especialmente si el agua entra contaminada con hidrocarburos, considerando el tamaño del agotador y/o la utilización de un antiespumante, se evita éste problema.

La corrosión en estos sistemas es un problema muy común, dada la corrosividad de las aguas amargas, por su contenido de bisulfuros ( $\text{SH}^-$ ) severamente corrosivo, al atacar la superficie del metal para formar sulfuro de hierro mediante el siguiente mecanismo:



La corrosión se presenta principalmente en la sección del domo, el condensador y el tambor de reflujo, por lo que deben ser seleccionados los metales de construcción en el diseño del agotador, así como la dosificación de un inhibidor de corrosión para evitar ésta problemática.

## **CAPITULO 3**

### **COMPARACION DE METODOS DE TRATAMIENTO**

#### **3.1. MÉTODO DIRECTO**

Para que sea factible el buen aprovechamiento de este método se necesitan reconsiderar los tres aspectos o factores más sobresalientes como son:

Costo de transporte

Rios capaces de diluir sin llegar a contaminarse

Contaminación atmosférica

Ya que para disponer de las sosas fenólicas gastadas, se tienen tres alternativas como ya se vio anteriormente y que son:

-Venderlas

-Diluir las

-Almacenarlas

Conclusión: El costo del transporte para la venta de soluciones de sosa fenólica gastada es el factor más importante ya que si no es redituable para los interesados estas ventas no existirán.

Debido a las nuevas y más estrictas regulaciones ambientales nacionales e internacionales; ya no es posible efectuar las diluciones en ríos y mares, ni el almacenaje de grandes cantidades de sosa fenólica gastada y concentrada en cisternas, estanques o pozos residuales, ya que la contaminación del ambiente es el factor de mayor consideración así como de la afectación de salud en la región.

### **3.2. MÉTODO QUÍMICO**

De los tres métodos clasificados como químicos, dos de ellos son utilizados para tratar las sosas mercaptánicas, el de regeneración y oxidación por aire.

La neutralización es el método a emplear en las sosas fenólicas gastadas, el único inconveniente que existe es el de la separación y recuperación de los constituyentes de las sosas fenólicas gastadas, para ser purificadas y procesadas en una forma vendible; pero para efectuar este proceso es necesario que sea a gran escala, es decir, debe garantizar la inversión a los demás y dejar un margen de utilidad.

Por los múltiples procesos que se efectúan dentro de las refinerías, se opta por vender las soluciones de sosas fenólicas a las industrias especializadas en la manufactura de ácidos grasos.

### **3.3. MÉTODO BIOLÓGICO**

Este método para poder ser empleado, es necesario primeramente, pretratar las soluciones de sosas fenólicas gastadas o bien se deben de diluir ampliamente. El pretratamiento se puede realizar con cualquiera de los métodos descritos anteriormente, y se efectúa en lugares o áreas donde los efluentes de las refinerías son descargados.

En el método biológico, la presencia de ciertos compuestos ( $H_2S$ ,  $S_2$ ,  $C_2$  y polisulfuro de amonio) en las sosas fenólicas gastadas impiden los métodos normales de reducción de fenol.

Las operaciones de rompimiento catalítico, en las cuales los residuos contienen los indeseables materiales fenólicos y cantidades considerables de polisulfuro de amonio, estos últimos demandan o son muy ávidos de oxígeno, por lo tanto, los procesos de oxidación por medios biológicos son inoperables o no redituables económicamente. La demanda de oxígeno por los sulfuros debe de ser realizada antes de que la oxidación de fenoles se efectuó.

### **3.4. MÉTODO FÍSICOQUÍMICO**

Como este método se efectúa a base de los siguientes tratamientos:

- a) Agotamiento o desorción
- b) Extracción
- c) Neutralización

a) Agotamiento: Consiste esencialmente en una destilación, ya que se separa una pequeña cantidad de material volátil, de una gran cantidad de otro material con menor volatilidad, generalmente se hacen en torres empacadas.

b) Extracción: Generalmente es aplicada para reducir concentraciones altas de fenoles por lo que se recomienda más este método que el de desorción.

c) Neutralización: Se efectúa empleando los gases de combustión y se realiza simultáneamente el agotamiento de la sosa fenólica.

### **3.5. MÉTODO ACTUAL**

Como se menciono anteriormente, el proceso físico-químico es aplicable a las sosas fenólicas mercaptánicas, consiste básicamente en la neutralización con gases de combustión para remover la separación de los aceites fenólicos y la descomposición de sulfuros y mercapturos, operación que se efectúa simultáneamente con agotamiento de vapor para eliminar los compuestos volátiles de azufre con ácidos sulfhídricos mercaptanos y algunos compuestos fenólicos.

Cuando se alcanza la neutralización la mezcla resultante se separa en dos fases líquidas.

La capa superior contiene ácidos orgánicos y la inferior es una solución acuosa de fenoles, sulfatos y carbonatos de sodio, procediéndose a continuación a la separación de los aceites para su recuperación o incineración, la solución acuosa es enviada al drenaje industrial, este efluente no tiene una gran demanda de oxígeno por contener sales completamente oxidadas y de 10,000 a 15,000 ml de fenoles.

Este procedimiento desprende ácido sulfhídrico creando un problema de contaminación atmosférica, aun así es quemado en un incinerador o un quemador de campo ya que el bióxido de azufre resultante también es contaminante de la atmósfera.

La separación de los aceites ácidos fenólicos se inicia a un pH de 10 y la doble descomposición de las sales fenólicas se efectúa a un pH de 9, las sales tiofenólicas se descomponen y se separan entre un pH de 9 y 8; las sales de los ácidos nafténicos inician su separación en un pH de 8 y la terminan en un pH de 4.5.

Este método efectúa simultáneamente las operaciones de neutralización y agotamiento necesarias para el tratamiento completo de las soluciones de sosa fenólicas, el vapor es el mismo que se emplea como medio de calentamiento.

De acuerdo a lo descrito anteriormente, los procesos de oxidación con aire a altas presiones, proveen un método efectivo de tratamiento para las sosas gastadas producidas como sustancias de desecho de las refinerías, pero los costos de inversión y mantenimiento son elevados, además de que la composición de los fenoles no corresponde a la requerida por las normas ambientales; por lo que sería necesario utilizar un método adicional.

La incineración resulta mejor método para eliminar los fenoles, ya que se logra la destrucción de las sustancias tóxicas, hasta en un 99.99% obteniéndose una alta reducción de volumen en comparación con los métodos químicos y biológicos; además de obtener residuos higiénicamente seguros. Otro punto a favor es el de la

facilidad de instalar el incinerador cerca de centro de generación de desechos. Sin embargo, será necesario poner especial atención a las sales y sólidos de los residuos, que puedan causar problemas operacionales, al incrementar los costos de mantenimiento y el tiempo de residencia.

## **CAPITULO 4**

### **RECOMENDACIÓN DEL METODO ÓPTIMO**

Las ventajas de utilizar el método de neutralización con gas de combustión en forma continua comparadas con la operación por cargas son:

- 1.- Una producción continua de sulfuro de hidrógeno gaseoso.
- 2.- Una gran capacidad para mejorar la inversión en equipo.
- 3.- Una constante condición de acidez en cualquier unidad permite más eficiencia de la resistencia de los materiales a la corrosión. Esto puede ser ventajoso para la hidrólisis de los ácidos sucios y sedimentados para producir ácidos débiles, los cuales son cargados al neutralizador.

A continuación se mencionan varios problemas o desventajas del método actual de tratamiento de sosas fenólicas gastadas, así como recomendaciones para mejorarlas.

Los bajos índices de continuidad y eficiencia son debidos a los frecuentes periodos de separación, ocasionados por los siguientes problemas:

- 1.- Por emisión de productos gaseosos de la reacción
  - a) desprendimiento excesivo de hidrocarburos al iniciarse el tratamiento ocasionando descontrol operacional del incinerador o calentador.
  - b) presencia abundante de olores tóxicos y nauseabundos que afectan toda el área, producto de la combustión de los compuestos de azufre en el incinerador, a pesar de aumentarse la altura de la chimenea.
  - c) intensa corrosión de la línea de salida de gases del carbonatador al incinerador o al calentador por arrastre y depósito de partículas de sosa gastada, ocasionado por



la formación de espuma. Este arrastre también corroe el arrestador de flama del incinerador y ataca los tubos y el refractario en el calentador.

2.- Frecuente obstrucción del carbonatador por arrastre de finos del catalizador con los gases de combustión y precipitación de carbonatos productos de la reacción.

3.- Mínima separación de fenoles, solo se alcanza a formar una delgada nata.

#### **4.1. RECOMENDACIONES**

Se considera para mejorar y estabilizar la continuidad de operación y eficiencia de estas plantas, se deberá efectuar los siguientes trabajos para eliminar los problemas antes mencionados:

1.- Determinar la posibilidad y conveniencia de enviar los productos gaseosos de la reacción al quemador de campo más próximo.

2.- Adicionar la cantidad necesaria de antiespumante para reducir al mínimo los arrastres de sosa gastada.

3.- Instalar un separador de finos de catalizador en la corriente de gases de combustión, antes de entrar al tratamiento.

4.- Controlar la densidad de carga de la fuerza gastada a un máximo de 10° Be para evitar la cristalización de carbonatos y bicarbonatos que contribuyen al ensuciamiento del sistema.

5.- La eficiente separación de fenoles presenta una serie de dificultades debido a que, además de presentar una vaporización parcial de los mismos, el producto final de la carbonatación queda a una temperatura de 80°C; por lo que debido a la alta

solubilidad de los fenoles es necesario enfriar hasta 30°C para que el efluente final contenga un mínimo de fenoles. Ya que el principal interés de esta operación es la composición del agua residual que será vertida a la corriente de efluentes, por ello los fenoles deben ser completamente vaporizados y arrastrados por vapor o gases de combustión y ser quemados con los productos de la reacción.

Esta alternativa no duplicará el tiempo de tratamiento de cada lote. Pero conducirá a obtener el objetivo de eliminación de fenoles.

Se recomienda el método de neutralización con ácidos minerales por las siguientes ventajas.

1.- La cantidad de ácido sulfhídrico es muy pequeña en comparación con la cantidad que se desprende en el método empleado actualmente.

2.- En este proceso no se obtiene como subproducto el carbonato de sodio que obstruye las tuberías y contribuye al ensuciamiento del sistema.

3.- El sistema consta de un enfriador para sosa fenólica gastada, con lo cual se evitará una vaporización parcial de estos componentes.

4.- En el efluente final se obtiene sulfato de sodio, el cual se encuentra completamente oxidado, no presenta una demanda de oxígeno lo cual es una ventaja ya que no requiere de un posterior tratamiento de oxidación.

5.- El contenido del fenol en el efluente final del agua amarga es menor comparativamente al del método actual.

6.- La capa que se forma en la separación es de mayor espesor por lo que es más rica en fenol.

## 4.2. BALANCE DE MATERIA

### CORRIENTE DE GASOLINAS

COMPUESTO	SOSA FRESCA (kg)	ABSORBIDOS (kg)
H <sub>2</sub> S		765
C <sub>2</sub> RSH		370
C <sub>3</sub> RSH		232
C <sub>4</sub> RSH		52
FENOL		7480
TOTAL SULFUROS		<b>8899</b>
ACEITES NEUTROS		560
TOTAL		<b>9459</b>

### CORRIENTE DE SOSA FRESCA

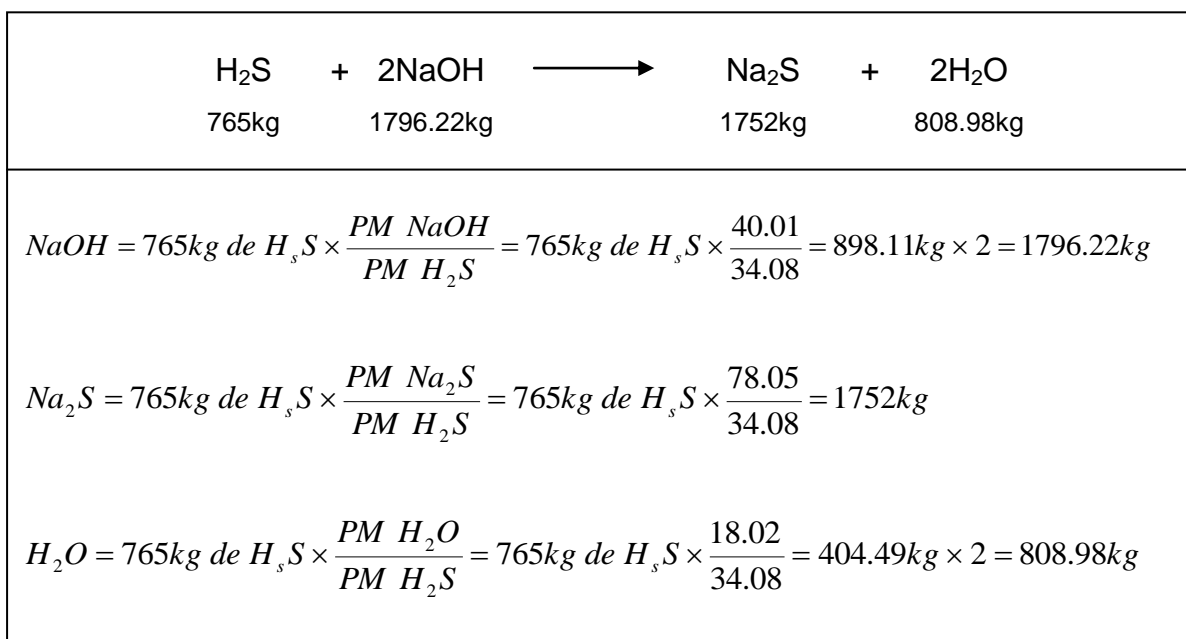
COMPUESTO	SOSA FRESCA (kg)	AGUA (kg)
NAOH LIBRE	6280	
H <sub>2</sub> O ORIGINAL		52900.7
TOTAL	<b>6280</b>	<b>52900.7</b>

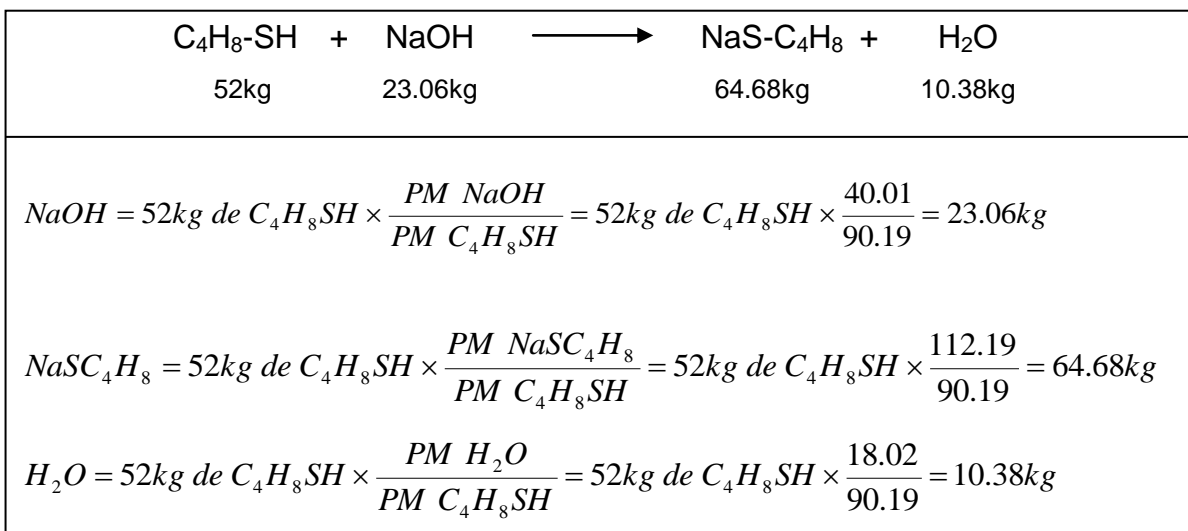
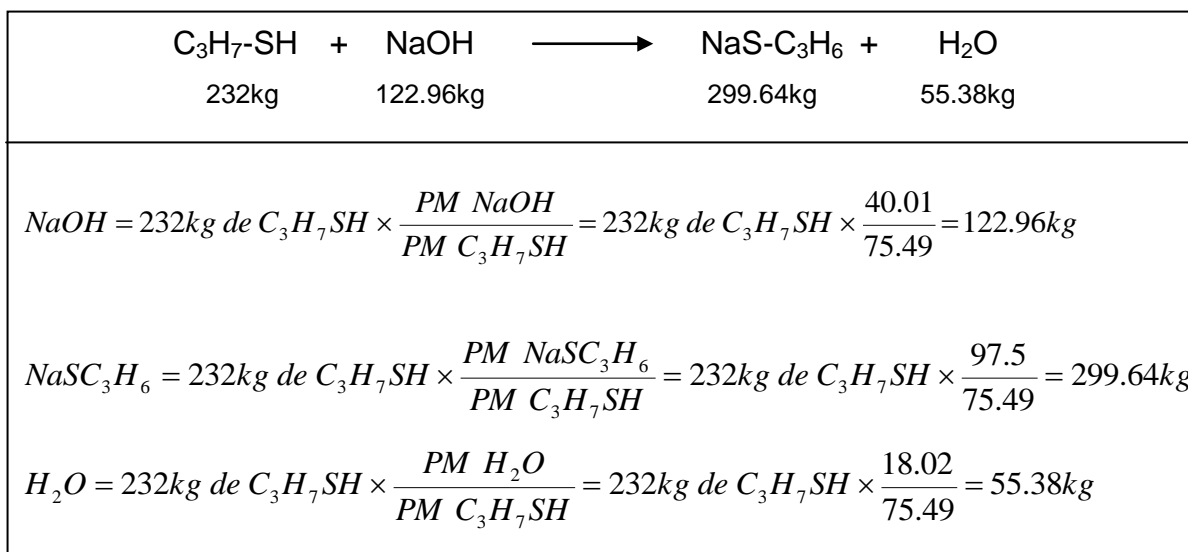
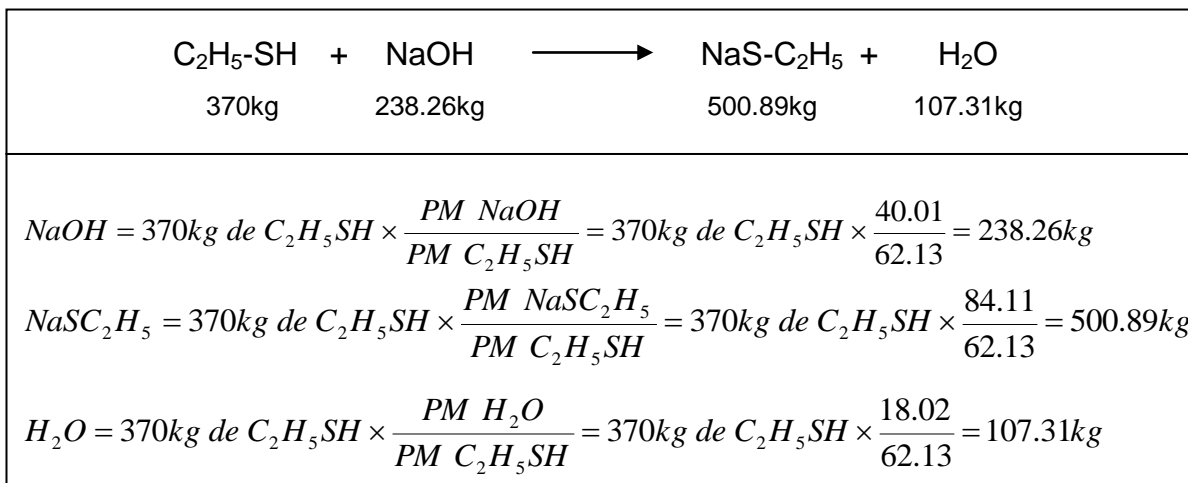
Corriente de gasolinas en kg = agua + sosa fresca + sulfuros + aceites neutros

$$52900.7 + 6280 + 8899 + 560 = \mathbf{68,639.7 \text{ kg}}$$

Sosa fresca: 6280 kg

Reacciones:





$\begin{array}{ccccccc} \emptyset\text{-OH} & + & \text{NaOH} & \longrightarrow & \text{NaO-}\emptyset & + & \text{H}_2\text{O} \\ 7480\text{kg} & & 3180.05\text{kg} & & 9226.2\text{kg} & & 1432.25\text{kg} \end{array}$
$\text{NaOH} = 7480\text{kg de } \emptyset\text{-OH} \times \frac{PM \text{ NaOH}}{PM \emptyset\text{-OH}} = 7480\text{kg de } \emptyset\text{-OH} \times \frac{40.01}{94.11} = 3180.05\text{kg}$
$\emptyset\text{-ONa} = 7480\text{kg de } \emptyset\text{-OH} \times \frac{PM \emptyset\text{-ONa}}{PM \emptyset\text{-OH}} = 7480\text{kg de } \emptyset\text{-OH} \times \frac{116.08}{94.11} = 9226.2\text{kg}$
$\text{H}_2\text{O} = 7480\text{kg de } \emptyset\text{-OH} \times \frac{PM \text{ H}_2\text{O}}{PM \emptyset\text{-OH}} = 7480\text{kg de } \emptyset\text{-OH} \times \frac{18.02}{94.11} = 1432.25\text{kg}$

#### ALIMENTACION AL NEUTRALIZADOR

COMPUESTO	SOSA UTILIZADA (kg)	SOSA GASTADA (kg)	AGUA FORMADA (kg)
C2RSNa	238.26	500.89	107.31
C3RSNa	122.96	299.64	55.38
C4RSNa	23.06	64.68	10.38
NaOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3180.05	9226.2	1432.25
<b>SUBTOTAL 1</b>	<b>3564.33</b>	<b>10091.41</b>	<b>1605.32</b>
Na <sub>2</sub> S	1796.22	1752	808.98
NaSR	3564.33	10091.41	1605.32
ACEITES NEUTROS		560	0
NAOH LIBRE		919.45	0
H2O FORMADO			<b>2414.3</b>
H2O ORIGINAL			52900.7
<b>TOTAL</b>	<b>5360.55</b>	<b>13322.86</b>	<b>55315</b>

Sosa fresca – sosa utilizada = sosa libre

$$6280 - 5360.55 = 919.45 \text{ kg de sosa libre.}$$

Agua total = agua formada + agua original = 2414.3 + 52900.7 = 55315 kg

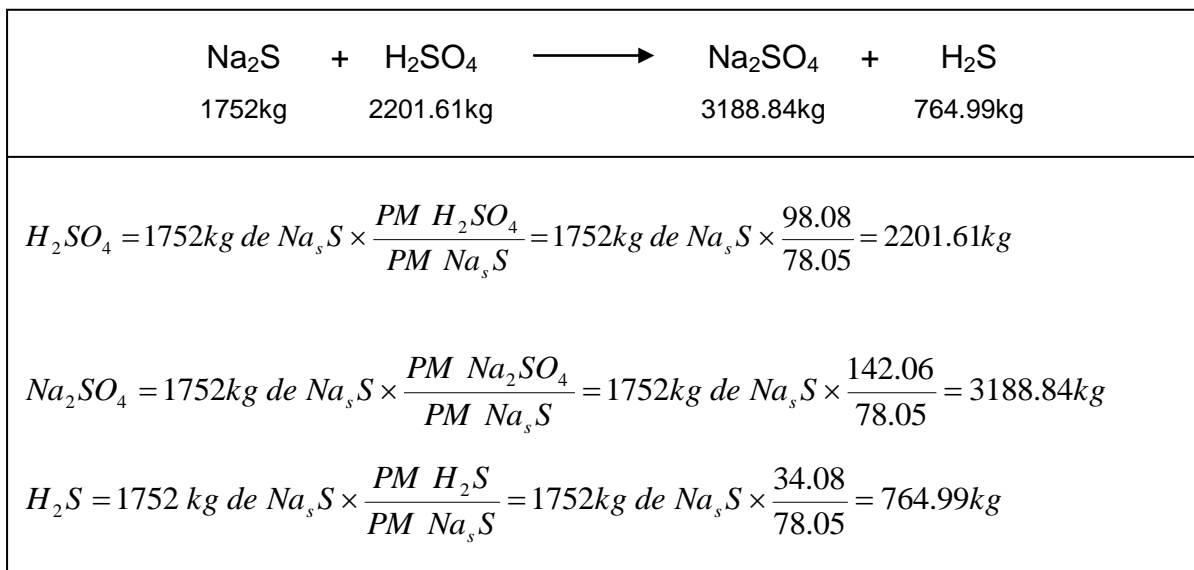
Total de alimentación al neutralizador = sosa libre + aceites neutros + sales sulfurosas + agua formada + agua original

Total de alimentación al neutralizador =  
 919.45+560+1752+10091.41+2414.3+52900.7 = **68,637.86** kg

Carga a neutralizar en un mes:

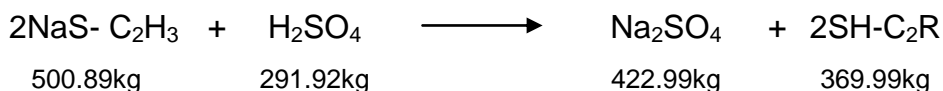
16262lt/150hr \* 24hr/1día \* 30días/1mes = 81310 lts en un mes de sosa fenólica gastada

Neutralizando con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 93%



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizado al 93%= 2201.61/0.93 = 2367.32 kg

H<sub>2</sub>O contenido en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 2367.32– 2201.61 = 165.71 kg



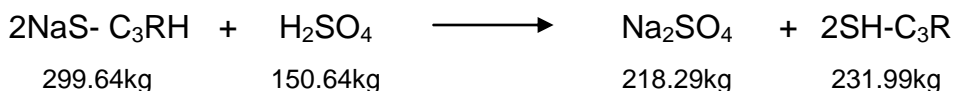
$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 500.89\text{kg de NaS} - \text{C}_2\text{H}_3 \times \frac{\text{PM H}_2\text{SO}_4}{\text{PM NaS} - \text{C}_2\text{H}_3} = 500.89\text{kg de NaS} - \text{C}_2\text{H}_3 \times \frac{98.04}{84.11} = \frac{583.84}{2} = 291.92\text{kg}$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 500.89\text{kg de NaS} - \text{C}_2\text{H}_3 \times \frac{\text{PM Na}_2\text{SO}_4}{\text{PM NaS} - \text{C}_2\text{H}_3} = 500.89\text{kg de NaS} - \text{C}_2\text{H}_3 \times \frac{142.06}{84.11} = \frac{845.99}{2} = 422.99\text{kg}$$

$$\text{SH} - \text{C}_2\text{R} = 500.89\text{kg de NaS} - \text{C}_2\text{H}_3 \times \frac{\text{PM H}_2\text{S}}{\text{PM NaS} - \text{C}_2\text{H}_3} = 500.89\text{kg de NaS} - \text{C}_2\text{H}_3 \times \frac{62.13}{84.11} = 369.99\text{kg}$$

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizado al 93%= 291.92/0.93 = 313.89 kg

H<sub>2</sub>O contenido en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 313.89 – 291.92 = 21.97 kg



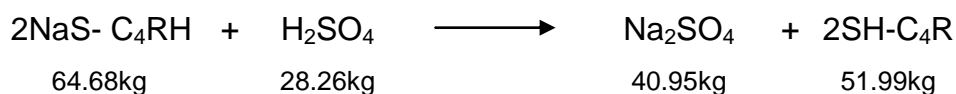
$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 299.64\text{kg de NaS} - \text{C}_3\text{RH} \times \frac{\text{PM H}_2\text{SO}_4}{\text{PM NaS} - \text{C}_3\text{RH}} = 299.64\text{kg de NaS} - \text{C}_3\text{RH} \times \frac{98.04}{97.5} = \frac{301.29}{2} = 150.64\text{kg}$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 299.64\text{kg de NaS} - \text{C}_3\text{RH} \times \frac{\text{PM Na}_2\text{SO}_4}{\text{PM NaS} - \text{C}_3\text{RH}} = 299.64\text{kg de NaS} - \text{C}_3\text{RH} \times \frac{142.06}{97.5} = \frac{436.58}{2} = 218.29\text{kg}$$

$$\text{SH} - \text{C}_3\text{R} = 299.64\text{kg de NaS} - \text{C}_3\text{RH} \times \frac{\text{PM H}_2\text{S}}{\text{PM NaS} - \text{C}_3\text{RH}} = 299.64\text{kg de NaS} - \text{C}_3\text{RH} \times \frac{75.49}{97.5} = 231.99\text{kg}$$

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizado al 93%= 150.64/0.93 = 161.97 kg

H<sub>2</sub>O contenido en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 161.97 – 150.64 = 11.33 kg



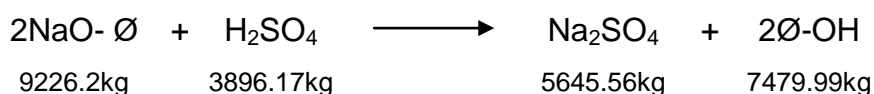
$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 64.68\text{kg de NaS} - \text{C}_4\text{RH} \times \frac{\text{PM H}_2\text{SO}_4}{\text{PM NaS} - \text{C}_4\text{RH}} = 64.68\text{kg de NaS} - \text{C}_4\text{RH} \times \frac{98.04}{112.19} = \frac{56.52}{2} = 28.26\text{kg}$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 64.68\text{kg de NaS} - \text{C}_4\text{RH} \times \frac{\text{PM Na}_2\text{SO}_4}{\text{PM NaS} - \text{C}_4\text{RH}} = 64.68\text{kg de NaS} - \text{C}_4\text{RH} \times \frac{142.06}{112.19} = \frac{81.9}{2} = 40.95\text{kg}$$

$$\text{SH} - \text{C}_4\text{R} = 64.68\text{kg de NaS} - \text{C}_4\text{RH} \times \frac{\text{PM H}_2\text{S}}{\text{PM NaS} - \text{C}_4\text{RH}} = 64.68\text{kg de NaS} - \text{C}_4\text{RH} \times \frac{90.19}{112.19} = 51.99\text{kg}$$

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizado al 93%= 28.26/0.93 = 30.38 kg

H<sub>2</sub>O contenido en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 30.38 – 28.26 = 2.12 kg



$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 9226.2\text{kg de NaO} - \emptyset \times \frac{\text{PM H}_2\text{SO}_4}{\text{PM NaO} - \emptyset} = 9226.2\text{kg de NaO} - \emptyset \times \frac{98.04}{116.08} = \frac{7792.35}{2} = 3896.17\text{kg}$$

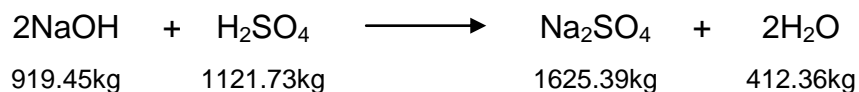
$$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 9226.2\text{kg de NaO} - \emptyset \times \frac{\text{PM Na}_2\text{SO}_4}{\text{PM NaO} - \emptyset} = 9226.2\text{kg de NaO} - \emptyset \times \frac{142.06}{116.08} = \frac{11291.12}{2} = 5645.56\text{kg}$$

$$\text{HO} - \emptyset = 9226.2\text{kg de NaO} - \emptyset \times \frac{\text{PM HO} - \emptyset}{\text{PM NaO} - \emptyset} = 9226.2\text{kg de NaO} - \emptyset \times \frac{94.11}{116.08} = 7479.99\text{kg}$$

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizado al 93%= 3896.17/0.93 = 4189.43 kg

H<sub>2</sub>O contenido en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 4189.43 – 3896.17 = 293.26 kg





$$H_2SO_4 = 919.45\text{kg de NaOH} \times \frac{PM H_2SO_4}{PM NaOH} = 919.45\text{kg de NaOH} \times \frac{98.04}{40.18} = \frac{2243.47}{2} = 1121.73\text{kg}$$

$$Na_2SO_4 = 919.45\text{kg de NaOH} \times \frac{PM Na_2SO_4}{PM NaOH} = 919.45\text{kg de NaOH} \times \frac{142.06}{40.18} = \frac{3250.79}{2} = 1625.39\text{kg}$$

$$H_2O = 919.45\text{kg de NaOH} \times \frac{PM H_2O}{PM NaOH} = 919.45\text{kg de NaOH} \times \frac{18.02}{40.18} = 412.36\text{kg}$$

$\text{H}_2\text{SO}_4$  utilizado al 93% =  $1121.73/0.93 = 1206.16$  kg

$\text{H}_2\text{O}$  contenido en  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1206.16 - 1121.73 = 84.43$  kg

Sumatoria del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilizado al 93%.

$2367.32 + 313.89 + 161.97 + 30.38 + 4189.43 + 1206.16 = 8269.15$  kg

Agua contenido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 93%

$165.71 + 21.97 + 11.33 + 2.12 + 293.26 + 84.43 = 578.82$  kg

Agua formada: 412.36 kg

## COMPOSICIÓN DEL AGUA AMARGA Y ÁCIDO AMARGO

H <sub>2</sub> O	5630.62	50675.56	56306.18
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9359.36	1782.74	11142.1
Fenol	7420.15	59.84	7479.99
Mercaptanos	653.97		653.97
Aceites neutros	560		560
H <sub>2</sub> S	762.70	2.29	764.99
Total	24386.80	52520.43	76907.23
Porcentaje	31.71%	68.29%	
Densidad	1.03	1.22	1.152

El 87% del total de la carga neutralizada es agua amarga y el 13% ácido amargo.

$$\text{Carga} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 68637.86 + 8269.15 = 76907.01 \text{ kg}$$

## COMPOSICIÓN DE AGUA AMARGA

a) Kg de agua total en el sistema = kg de agua formada en la corriente de gasolinas + kg de agua en el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 93% + kg de neutralización de sosa + kg de agua inicial.

$$= 2414.3 + 578.82 + 412.36 + 52900.7 = 56,306.18 \text{ kg de agua total}$$

b) kg de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en el agua amarga es del 16%

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ total} &= 3188.84 + 422.99 + 218.29 + 40.95 + 5645.64 + 1625.39 = 11142.1 \text{ kg} \\ 12393.43 * 0.16 &= 1782.74 \text{ kg} \end{aligned}$$

c) kg del Fenol es el 0.8% es agua amarga.

$$\emptyset = 7479.99 * 0.008 = 59.83 \text{ kg}$$

## COMPOSICION DE ACIDO AMARGO

a) El 10% del agua total en el sistema esta en la corriente de ácido amargo = 5637.12 kg

b) kg de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en el ácido amargo es del 84% por consiguiente el resto aparece en el agua amarga.

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ total} = 3188.84 + 422.99 + 218.29 + 40.95 + 5645.64 + 1625.39 = 11142.1 \text{ kg}$$

$$12393.43 * 0.84 = 9359.36 \text{ kg}$$

c) kg del Fenol es el 99.2% en peso en ácido amargo.

$$\emptyset = 7499.99 * 0.992 = 7420.15 \text{ kg}$$

d) Los mercaptanos aparecen en su totalidad en los ácidos amargos.

$$\text{SH-C}_n\text{R} = 369.99 + 231.99 + 51.99 = 653.97 \text{ kg en ácidos amargos}$$

e) Aceites neutros aparecen en su totalidad en la corriente de ácido amargo

$$\text{Aceites neutros} = 560 \text{ kg an ácidos amargos}$$

f) kg de  $\text{H}_2\text{S}$  en el agua amarga corresponde al 0.3%

$$\text{H}_2\text{S} = 764.99 * 0.003 = 2.29 \text{ kg en agua amarga}$$

$$764.99$$

$$\underline{-2.29}$$

$$762.70 \text{ kg en ácido amargo.}$$

### 4.3. DISEÑO DEL NEUTRALIZADOR

Capacidad del neutralizador, será determinada por la cantidad de masa a recibir la cual es de 76,907.23 kg la densidad es de 1.15 kg/l y se obtiene:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{76,907.23}{1.15} = 66,875.85 \text{ lts}$$

Se considera la capacidad como el 200% de la carga de sosa fenólica gastada:

$$2 \times 66,875.85 \text{ lts} = 133,751.7 \text{ lts}$$

Para este volumen se recomienda emplear un recipiente de 4mts de diámetro y 9.5mts de altura.

$$\text{Volumen de tapa toriesférica: } 63.646d^{3.0693} = 63.646 \times 4^{3.0693} = 4484.08 \text{ lts}$$

$$\text{Volumen de cilindro: } \pi \cdot r^2 \cdot h = 3.14159 \times 2^2 \times 10 = 125.66 \text{ m}^3 \times 1000 = 125,663.7 \text{ lts}$$

$$\text{Volumen total de neutralizador: } 2 \times 4484.08 = 8968.17 + 125,663.7 = 134,631.87 \text{ lts}$$

Suponiendo que la recarga de la interfase es el 10% en peso del ácido amargo tendremos entonces:

$$x \ 24,386.8 = 2,438.68 \text{ kg}$$

La densidad de la interfase es de 1.08 kg/l por lo tanto el volumen será:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{2,438.68}{1.08} = 2,258.03 \text{ lts}$$

La carga total en el neutralizador es igual a la suma de la solución neutralizada + la carga de la interfase. Carga total es igual a  $133,751.7 + 2,258.03 = 136,009.73$  lts

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{76,907.23 + 2,438.68}{66,875.85 + 2,258.03} = \frac{79,345.91}{69,133.88} = 1.14 \text{ kg/l}$$

La altura o nivel del líquido superior es igual a:  $69,133.88 - 4484.08 = 64,649.8$  lts

$$h = \frac{V}{\pi \cdot r^2} = \frac{64,649.8}{1000 \times 3.14159 \times 2^2} = 5.144 \text{ mts}$$

$$h = \frac{V}{\pi \cdot r^2} = \frac{2,258.03}{1000 \times 3.14159 \times 2^2} = 0.179 \text{ mts}$$

$$h = \frac{V}{\pi \cdot r^2} = \frac{23,676.5}{1000 \times 3.14159 \times 2^2} = 1.884 \text{ mts}$$

	Altura	Volumen	Masa	Carga est	Densidad
	m	lts	kg	Psi	kg/l
Acido amargo	1.884	23,676.5	24,386.8	2.7	1.03
Interfase	0.179	2,258.03	2,438.68	0.2	1.08
Agua amarga	3.81	43,049.53	52,520.43	6.6	1.22
Total	5.87	69,133.88	79,345.91	9.5	1.14

## TANQUE DE INTERFASE

Capacidad del tanque de interfase:

Se considera la capacidad como el 200% de la recarga de interfase:

$$2 \times 2,258.03 \text{ lts} = 4,516.06 \text{ lts}$$

Para este volumen se recomienda emplear un recipiente de 1.4mts de diámetro y 3mts de altura.

$$\text{Volumen de tapa toriesférica: } 63.646d^{3.0693} = 63.646 \times 1.4^{3.0693} = 178.76 \text{ lts}$$

$$\text{Volumen de cilindro: } \pi \cdot r^2 \cdot h = 3.14159 \times 0.7^2 \times 3 = 4.618 \text{ m}^3 \times 1000 = 4618.14 \text{ lts}$$

$$\text{Volumen total de tanque de interfase: } 2 \times 178.76 = 357.52 + 4618.14 = 4975.66 \text{ lts}$$

## **CONCLUSIONES**

En base a lo expuesto en el capítulo de métodos de tratamientos de soluciones de sosas gastadas fenólicas, se considera que no deben construirse más plantas de tratamiento, debido a que la neutralización es deficiente.

Para el tratamiento de sosas gastadas mercaptánicas se considera más práctico el sistema de oxidación con aire y vapor, que produce un efluente acuoso de tiosulfato de sodio con baja demanda de oxígeno para su degradación biológica.

Una de las ventajas del método que se recomienda instalar es la peroxidación, adiconando sales de hierro como catalizador ya que aportaría una gran disminución de los olores tóxicos y desagradables que son producidos por la combustión de compuestos de azufre en el incinerador.

La neutralización del agua amarga (proveniente de la neutralización de sosas fenólicas) debe hacerse a una temperatura muy baja, para reducir el contenido de fenol residual en el agua amarga y así llenar los requisitos de salubridad.

Se debe usar concentraciones más altas de sosas a tratar. Mayor concentración de fenoles que faciliten su separación y menor volumen de agua residual contaminada con fenoles.

## **BIBLIOGRAFIA**

-Comisión Nacional del Agua (CNA), (1995). Subdirección General técnica instructivo para el establecimiento de condiciones particulares de descarga de aguas residuales. Noviembre de 1995.

-Davis D.J.I. and Harrison R (1976). Termal destrucción of liquid wastes. Processing report. Processing, June, 45-46.

-Davis M (1995) Use advanced methods to treta wastewater. Hydrocarbon Processing. August, 43-46.

-Coleman L.W. and Check L.F., Rohm and Haas Co. (1968) Deer Park, Tex. Liquid waste inceneration (Air pollution). Chemical Engineering Progress Vol. 64. No. 9 September, 81-87.

-Bernadiner M.N., Rubinshtein G.N., Shuryngin A.P., (1973). Termal methods of disposing of industrial waste waters from chemical plants. Internacional Chemical Engineering Vol. 13 No 2), April, 256-262.

-PEMEX. 1992. Monografía de la Refinería de Tula, Hidalgo.

-Instituto Mexicano del Petróleo. 1997. Proyecto EOE-8238. Muestreo y análisis de las Corrientes de sosas gastadas generadas en la Refinería de Tula, Hgo. Informe técnico final preliminar.

-Patterson J.W. (1985) Industrial Wastewater Treatmen Technology, 2 nd. Edition, Butterworth Publisers.

-Manual On Disponsal Of Refinery Wastes, Volume On Liquid Wastes “Striping, Extraction, Adsorption and Ion Exchange”. American Petroleum Institute. 1973.



-Frank N. Kemmer, Jhon Mc. Callion. The Nalco Water Handbook. Nalco Chemical Company. 1983.

-Betz Handbook Of Industrial Water Conditioning "Industrial Water Conditioning" 6th. Edition, 1962.

-Drew Principies Of Industrial Water Treatment, Publisher By Drew Chemical Corporation, 2 nd. Edition, 1978.

-Current Practice For Treatment Of Petroleum Refinery Waste Water and Toxics Removal. Water Poll. Res. J. Vol. 24, No. 3, Canada 1989.

-Fundamentals Of Corrosion In Process Systems. Presented By Chem Link. Industrial Chemical "Process Corrosion Inhibition". 1985.

-Frank N. Kemmer y Mc. Graw Hill. Manual Del Agua, Su Naturaleza, Tratamiento Y Aplicaciones, Nalco chemical Company; 1989.

-Mario Mondragón y Arturo Trejo. Evaluación de antiespumantes empleados en el tratamiento de aguas amargas. SGIDTTI, IMP, 1995.

## REFERENCIAS

- a) [http://www.mejorambiente.com.mx/contenidos/residuos/residuos\\_peligro/menu\\_res1.htm](http://www.mejorambiente.com.mx/contenidos/residuos/residuos_peligro/menu_res1.htm)
- b) <http://www.invdes.com.mx/forma01.cfm?id=255&publicant=mar+2003>
- c) <http://www.ingenieroambiental.com/new2informes/bacteriasbioremediacionpetroleo.pdf>
- d) <http://www.ingenieroambiental.com/?pagina=822>
- e) <http://www.ingenieroambiental.com/?pagina=902>
- f) <http://www.cepis.ops-oms.org/eswww/fulltext/gtz/defclarp/resanex1.html>
- g) <http://superfund.pharmacy.arizona.edu/toxamb/c3-3-2-1.html>
- h) [http://www.mejorambiente.com.mx/contenidos/residuos/residuos\\_peligro/menu\\_res1](http://www.mejorambiente.com.mx/contenidos/residuos/residuos_peligro/menu_res1).
- i) <http://tox.umh.es/aetox/documentos/index.htm>