

## ***SELECCIÓN DE PROGRAMA QUÍMICO DE TRATAMIENTO PARA AGUAS RESIDUALES OLEOSAS***

### ***SELECTION OF CHEMICAL TREATMENT PROGRAM FOR OILY WASTEWATER***

*Miguel Díaz<sup>1\*</sup>, Lester Rivas<sup>1</sup>, Ditter Fernández<sup>1</sup>, Daylén Salazar<sup>1</sup>,  
Sandra Miller<sup>1</sup> y Nora la Maza<sup>1</sup>*

---

<sup>1</sup> Centro de Investigación del Petróleo, Churrucá No.481, eWashington y Vía Blanca,  
Cerro, La Habana, Cuba

Recibido: Septiembre 20, 2017; Revisado: Noviembre 13, 2016; Aceptado: Enero 31, 2017

---

#### **RESUMEN**

En la selección de un programa químico de tratamiento de aguas residuales, para lograr una coagulación y floculación efectiva es fundamental una comprensión de cómo los coloides interactúan individualmente. El proceso de coagulación requiere mezclado rápido, mientras la floculación requiere mezclado lento. El comportamiento de los coloides en el agua es fuertemente influenciado por su carga electrocinética, donde cada partícula coloidal lleva una carga propia, la cual en su naturaleza es usualmente negativa. Los polímeros, que son cadenas largas de alto peso molecular y alta carga, cuando se añaden al agua comienzan a hacer largas cadenas, lo que permite remover numerosas partículas de materia suspendida. Un estudio de tratamiento físico-químico mediante adición de coagulante y floculante se realizó con el objetivo de determinar un programa químico para las aguas residuales oleosas provenientes del proceso de separación por gravedad en una refinería de petróleo. Los ensayos del proceso se efectuaron en equipo de Pruebas de Jarras (Jar Test), donde se evaluaron los productos comerciales policloruro de aluminio (PAC), sulfato de aluminio y Sintec D50 con cinco floculantes diferentes. El programa químico seleccionado se evaluó con los fluidos a tres temperaturas para conocer su sensibilidad a este parámetro y la energía de mezcla en la coagulación y la floculación. Se determinó el programa químico y las características operacionales para el tratamiento físico-químico con PAC, obteniendo una remoción de más de 93% para la materia suspendida y de 96% para hidrocarburos totales para el par coagulante/floculante seleccionado.

**Palabras clave:** tratamiento químico, aguas residuales oleosas, coagulación, floculación

---

Copyright © 2017. Este es un artículo de acceso abierto, lo que permite su uso ilimitado, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada.

---

\* Autor para la correspondencia: Miguel Díaz, Email: [michael@ceinpet.cupet.cu](mailto:michael@ceinpet.cupet.cu)

## **ABSTRACT**

When selecting a chemical treatment program for wastewater to achieve an effective flocculation and coagulation is crucial to understand how individual colloids interact. The coagulation process requires a rapid mixing while flocculation process needs a slow mixing. The behavior of colloids in water is strongly influenced by the electrokinetic charge, where each colloidal particle carries its own charge, which in its nature is usually negative. Polymers, which are long chains of high molecular weight and high charge, when added to water begin to form longer chains, allowing removing numerous particles of suspended matter. A study of physico-chemical treatment by addition of coagulant and flocculant was carried out in order to determine a chemical program for oily wastewater coming from the gravity separation process in a crude oil refinery. The tests were carried out in a Jar Test equipment, where commercial products: aluminum polychloride (PAC), aluminum sulfate and Sintec D50 were evaluated with five different flocculants. The selected chemical program was evaluated with fluids at three temperatures to know its sensitivity to this parameter and the mixing energy in the coagulation and flocculation. The chemical program and operational characteristics for physico-chemical treatment with PAC were determined, obtaining a removal of more than 93% for suspended matter and 96% for total hydrocarbons for the selected coagulant / flocculant combination.

**Key words:** chemical treatment, oily wastewater, coagulation, flocculation.

## **1. INTRODUCCIÓN**

Los procesos de flotación por aire disuelto (DAF) han sido probados con eficacia para remover hidrocarburos y materia suspendida en una gran variedad de aguas residuales, incluyendo las que originan las actividades de producción y refinación de petróleo. Los sistemas DAF utilizan los coagulantes normalmente empleados en los sedimentadores por gravedad. Se considera que las moléculas orgánicas con alto peso molecular ( $10^4$ ) son removidas con hierro o aluminio, si se emplea el pH y dosis óptima (Hurtado y San Martín, 2006). En estos sistemas, el flujo de residual o una porción del efluente clarificado se presuriza en presencia de suficiente aire para alcanzar la saturación y la mezcla aire – líquido se libera a presión atmosférica en la cámara de flotación, donde las diminutas burbujas de aire se unen a los glóbulos de hidrocarburos y los hacen flotar, permitiendo su remoción (Napier-Reid, 2005). El tipo y la cantidad de agente químico a dosificar, la intensidad de mezclado, el tiempo de retención en la zona de mezclado rápido y en la zona de floculación, y el tamaño de los flóculos son los parámetros fundamentales en el desarrollo del sistema de flotación (WST LLC., 2009).

En la selección de un programa químico de tratamiento de aguas residuales, para lograr una coagulación y floculación efectiva es fundamental una comprensión de cómo los coloides interactúan individualmente (Swanson, 2010). El proceso de coagulación requiere mezclado rápido, mientras la floculación requiere mezclado lento. El mezclado instantáneo, intenso y rápido, es crítico para bajar la carga superficial de las partículas coloidales (Howe et al., 2012). El comportamiento de los coloides en el agua es fuertemente influenciado por su carga electrocinética, donde cada partícula coloidal

lleva una carga propia, la cual en su naturaleza es usualmente negativa. Los polímeros, que son cadenas largas de alto peso molecular y alta carga, cuando se añaden al agua comienzan a hacer largas cadenas, lo que permite remover numerosas partículas de materia suspendida (Satterfield, 2005).

Con el objetivo de determinar un programa químico para las aguas residuales oleosas provenientes del proceso de separación por gravedad se realizó un estudio de tratamiento físico-químico mediante adición de coagulante y floculante para las aguas residuales de una refinería.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### ***2.1 Toma de muestras***

Las muestras representativas se tomaron diarias procedentes de la salida de los separadores API con un volumen mínimo 50 l, sobre la cual se llevaron a cabo los tratamientos a escala de laboratorio. El volumen final se preparó incorporando 5-10 ml de agua procedente de la corriente de efluentes sulfurosos-alcalinos por cada 1000 ml de agua de salida de separadores.

### ***2.2 Ensayos de proceso***

Los equipos utilizados para los ensayos de proceso fueron: equipo Jar Test marca AZTEC de fabricación inglesa para coagulación y floculación, con posibilidad de ajuste y medición de la velocidad de giro de las paletas (entre 40 y 400 rpm) y equipo FlocculationTester JLT6 de la firma VelpScientifica, equipo para el estudio de la energía de mezcla en coagulación-floculación, conformado por un vaso de precipitados de 2L de dimensiones estandarizadas y paleta agitadora de dimensiones estandarizadas, sistema mecánico IKA (alemán) de aplicación de velocidad de giro controlable y conocida.

### ***2.3 Equipos utilizados para las determinaciones analíticas***

Turbidímetros HI 93703-11 (Hanna Instruments) y TN-100, Entech Instruments (Thermo Fisher), equipos multiparamétricos (pH, COND, T, OD) ORION 5 STAR (THERMO) y PCD650, Entech Instruments (Thermo Fisher Scientific), analizador TOG/TPH Infracal. Model HATR-T2, analizador UVF 3100 SiteLab y colorímetro HI 96727 (Hanna Instruments).

Se evaluaron los productos comerciales policloruro de aluminio (PAC), sulfato de aluminio y Sintec D50 con cinco floculantes diferentes, de acuerdo a metodología diseñada previamente con el proyectista (BEROTZ/INTACTA, 2015). Los coagulantes se prepararon en dilución al 10% mediante pesada directa (de valor conocido) de una masa de 10g diluida en 100 ml de agua de red. En cada preparación se mantuvieron condiciones de agitación a 150 rpm durante 3 minutos. Los reactivos coagulantes se añadieron en el vortex de agitación de manera rápida, usando una jeringa. Finalizada la preparación, se comprobó la no existencia de grumos, flotados o precipitados. Las preparaciones se realizaron diariamente.

Los floculantes evaluados fueron ECOPOL: CL 40, CL 45, CLR 60, CS 610 y CS 640, los cuales en las pruebas iniciales se prepararon al 0,5% mediante pesada directa (de valor conocido) de aproximadamente 0,5 g en 100 ml de agua. Posteriormente, teniendo

en cuenta la alta viscosidad de estos productos, se decidió prepararlos al 0,2% mediante pesada directa (de valor conocido) de aproximadamente 0,2 g en 100 ml de agua. Los floculantes se añadieron mediante una jeringa, sobre el vortex de agitación. La adición se realizó relativamente lenta, para evitar la formación de grumos que tardaran en disolverse. Las condiciones de mezcla fueron: agitación de 150 rpm durante 2 minutos, para posteriormente mantener agitación de 40 rpm durante 15 minutos y otros 45 minutos de maduración. Antes de cada utilización se aplicaron 5 minutos de agitación 40 rpm. Se comprobó la no existencia de grumos, flotados o precipitados. Las disoluciones se prepararon frescascada 1-2 días.

Los ensayos en el equipo Jar Test se realizaron usando un volumen de muestra de 1000 ml. Los ensayos de selección del programa químico se efectuaron con los fluidos a temperatura ambiente (siempre medida en el seno de la disolución al principio de la serie de ensayos), y a las temperaturas límites (máxima 31 °C y mínima 13 °C) establecidas por el cliente.

El ensayo con el manejo de coagulantes, consistió en la adición de un volumen de mezcla diluida del coagulante puro, que permitiera alcanzar la concentración deseada del producto puro en mg/l, a partir del reactivo diluido. Se añadió en condiciones de agitación de mezcla rápida de 150 rpm durante 3 minutos, para posteriormente mantener agitación de mezcla lenta 40 rpm durante 5 minutos. Se dejó decantar 20 minutos, para tomar la muestra de agua tratada del seno de la disolución y someterla a los análisis solicitados.

El ensayo con manejo de floculantes, consistió en la adición de un volumen de mezcla diluida del floculante puro, que permitiera alcanzar la concentración deseada del producto puro en mg/l, a partir del reactivo diluido. Se añadió en condiciones de agitación y sobre la mezcla de reacción previamente coagulada. Se utilizó una velocidad de 40 rpm aplicada durante 10 minutos. Posteriormente se dejó decantar 10 minutos, para tomar la muestra de agua tratada del seno de la disolución y realizar las determinaciones analíticas correspondientes.

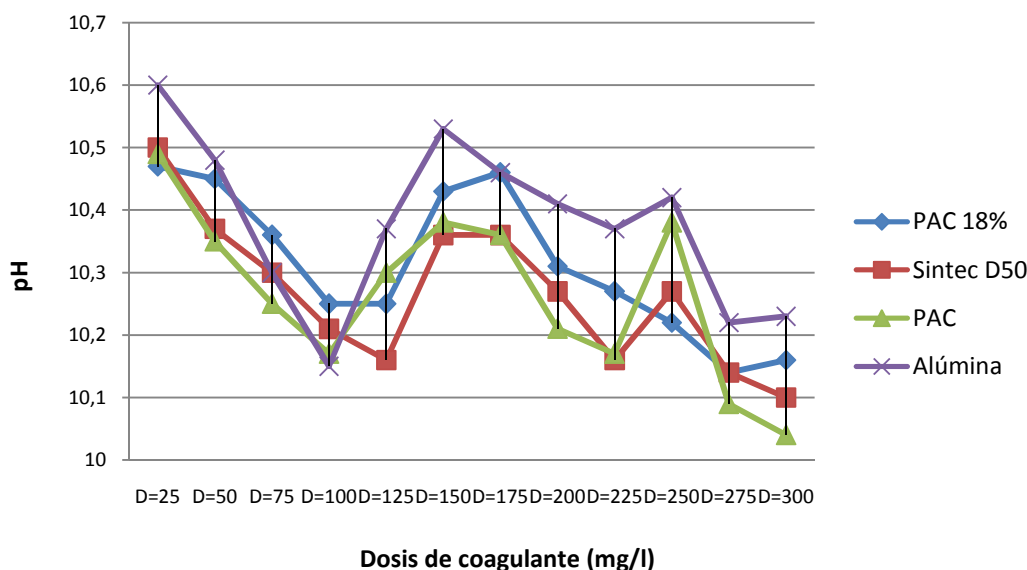
Para ajustar el pH se usaron disoluciones de NaOH 2 mol/l y de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 mol/l cuantificando la dosificación usada para el volumen de reacción determinado.

Al inicio de los trabajos, la muestra fue homogeneizada aplicando una agitación a velocidad de 150 rpm durante 5 minutos. Sobre la muestra de agua bruta a manejar, se efectuaron los siguientes análisis iniciales, según métodos standards (APHA, 2005) (ISO, 2016): pH, Temperatura, Turbidez, Sólidos en suspensión totales (SST), Materia sedimentable y flotada (después de 2 horas de sedimentación), Aceites y grasas (G y A), Hidrocarburos totales (HC), Alcalinidad, Demanda química de oxígeno (DQO), Hidrocarburos aromáticos (HAT), Cloruros, Sulfatos y Sulfuros. Se tomaron lecturas de las condiciones ambientales y experimentales en las que se desarrollaron las pruebas de los parámetros siguientes: temperatura ambiente, humedad relativa y presión barométrica en el laboratorio, con equipo SKYWATCH GEOS11 (Suiza) y temperatura de los fluidos durante las pruebas.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Determinación de la respuesta del coagulante a los valores del pH natural de mezcla.

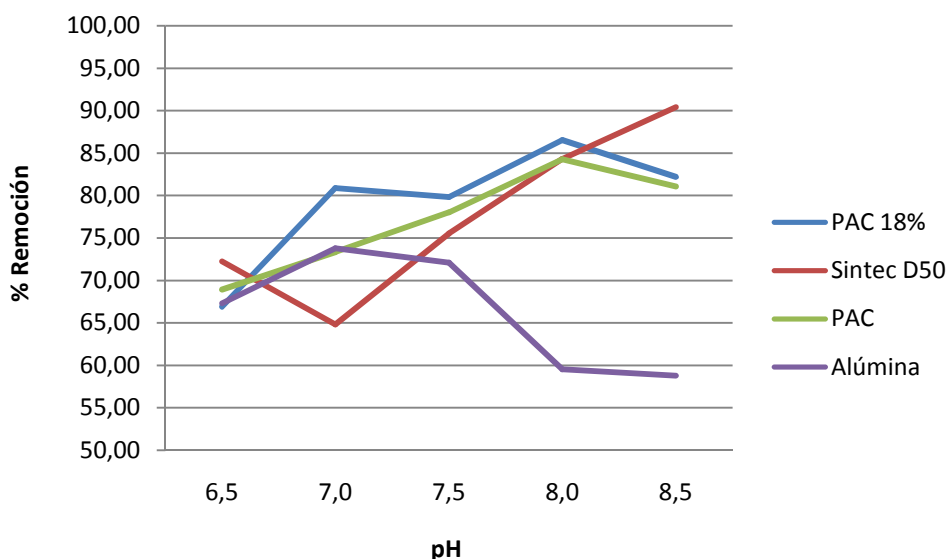
Las corridas se realizaron sobre una mezcla de aguas residuales con un pH natural de 10.70, empleando los coagulantes en un rango de dosis de 25-300 mg/l, con vistas a determinar la respuesta de cada coagulante al residual a tratar. En la figura 1 se aprecia que para todos los coagulantes la dosis mínima donde se observó coagulación fue 25 mg/l. La mejor dosis para todos fue de 100 mg/l, teniendo en cuenta que con esta se obtuvo el menor valor de pH, aunque fuera del rango de vertimiento permitido.



**Figura 1.** Respuesta de los coagulantes a los valores del pH natural de mezcla (10.70)

#### 3.2 Determinación del pH óptimo de coagulación.

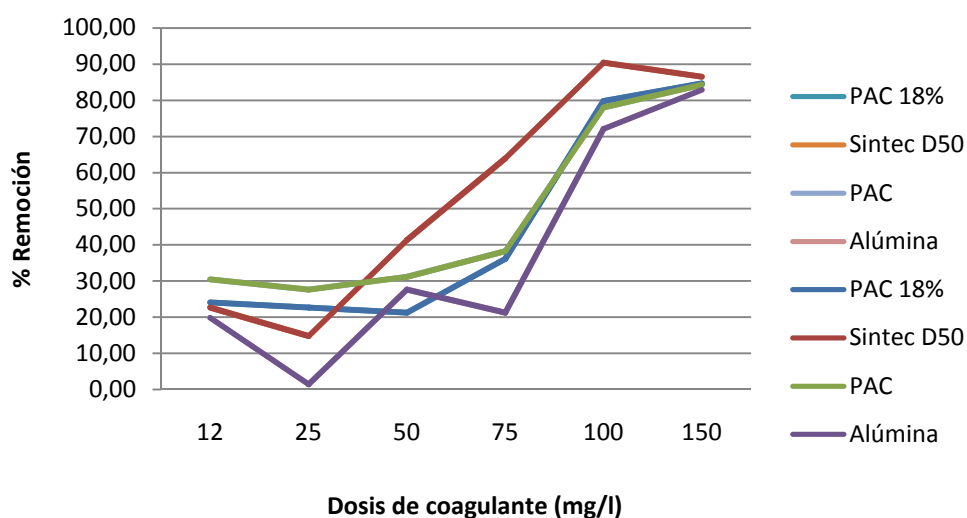
En la figura 2 se aprecian los valores de pH óptimo para los coagulantes evaluados, de acuerdo a la remoción de turbidez alcanzada. Para los coagulantes PAC 18% y PAC se alcanzaron los mejores resultados a pH 8 con más de 80% de remoción, y para el sulfato de aluminio a pH 7 con un 74% de remoción, comportamiento similar al reportado por otros autores (Howe et al., 2012) (Hurtado y San Martín, 2006). Para el Sintec D50 se logró más de 90% de remoción a pH 8,5, resultado muy satisfactorio.



**Figura 2.** Determinación del pH óptimo de coagulación.

### 3.3 Determinación de la concentración óptima de funcionamiento del coagulante.

En la figura 3 se muestran las concentraciones óptimas de funcionamiento de los coagulantes evaluados a pH óptimo en un rango de dosis de 12-150 mg/l. Se aprecia que en todos los casos se obtuvo una remoción mayor del 82% de turbidez con dosis de 150 mg/l, aunque para el Sintec D50 se alcanzó más de 90% de remoción con dosis de 100 mg/l.



**Figura 3.** Concentración óptima de funcionamiento de los coagulantes

### 3.4 Determinación del tipo de floculante óptimo para cada coagulante.

Para determinar el floculante óptimo para los coagulantes evaluados se ensayaron dosis de 2 mg/l de floculante. En la figura 4 se puede observar que para el PAC, el sulfato de aluminio y el Sintec D50, los mejores resultados se obtuvieron con el floculante CLR 60, mientras que para el PAC 18% fue más efectivo el floculante CS 610, todos lograron remociones mayores de 87% de turbidez (excepto el PAC). Los resultados con los floculantes CL 45, CS 610 y CS 640 fueron también efectivos, alcanzando valores de remoción por encima de 82%, excepto para el PAC. Se debe señalar que no se tienen

referencias previas de estos productos comerciales y su interacción con los coagulantes evaluados.

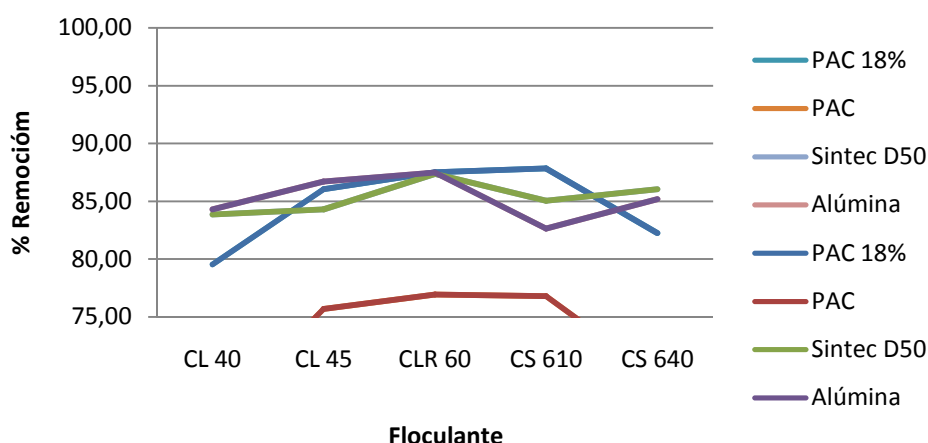


Figura 4. Floculante óptimo para cada coagulante

### 3.5 Determinación de la concentración óptima de floculante para cada coagulante.

Para determinar la concentración óptima de floculante para los coagulantes evaluados se ensayaron dosis en un rango de 1,0-4,0 mg/l de floculante. Para los cuatro coagulantes evaluados, la mejor dosis de floculante fue de 3 mg/l, con la cual se lograron remociones del orden de 98% de turbidez, aunque estadísticamente no se obtuvo diferencias significativas con dosis de 2 mg/l para la alúmina y el Sintec D50.

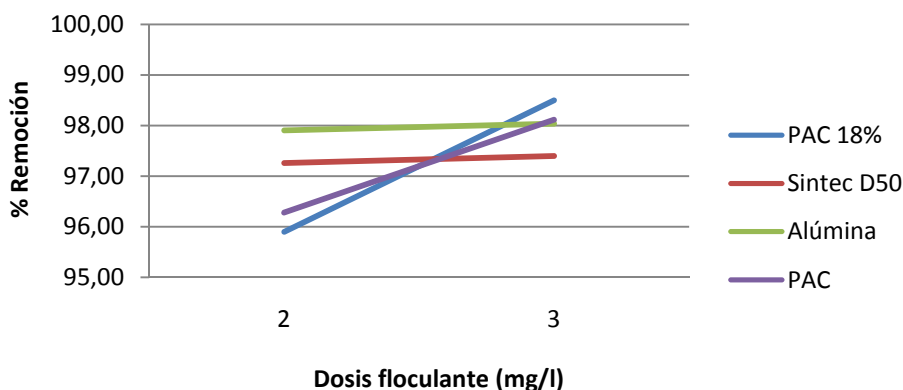


Figura 5. Concentración óptima de floculante para cada coagulante

### 3.6 Sensibilidad del programa químico elegido a la temperatura.

Se repitió el tratamiento de coagulación-floculación a las temperaturas límites esperables (máxima 31 °C y mínima 13 °C) en el manejo de los fluidos procedentes de los API en las instalaciones de la refinería. La temperatura mínima alcanzada para la corrida fue de 16 °C. Como se aprecia en las tablas 1 y 2, los resultados de los parámetros fundamentales fueron satisfactorios para las temperaturas máxima y mínima ensayadas. Se debe señalar que en la corrida a la temperatura mínima con dosis óptimas de coagulante (200 mg/l) y floculante (3 mg/l) previamente establecidas, la coagulación se vió afectada por la temperatura, no se observó buena coagulación ni precipitación de

los coágulos formados. Los resultados que se muestran en las tablas 1 y 2 fueron alcanzados con dosis de 300 mg/l de coagulante y de 5 mg/l de floculante.

**Tabla 1.** Valores de los parámetros medidos al agua clarificada a T<sub>MÁX</sub> (31 °C)

<i>Turbidez (NTU)</i>	<i>SST (mg/l)</i>	<i>HC (mg/l)</i>	<i>G y A (mg/l)</i>
1,58	15	1,4	2,8

**Tabla 2.** Valores de los parámetros medidos al agua clarificada a T<sub>MÍN</sub> (16 °C)

<i>Turbidez (NTU)</i>	<i>SST (mg/l)</i>	<i>HC (mg/l)</i>	<i>G y A (mg/l)</i>
1,5	22	1,3	2,6

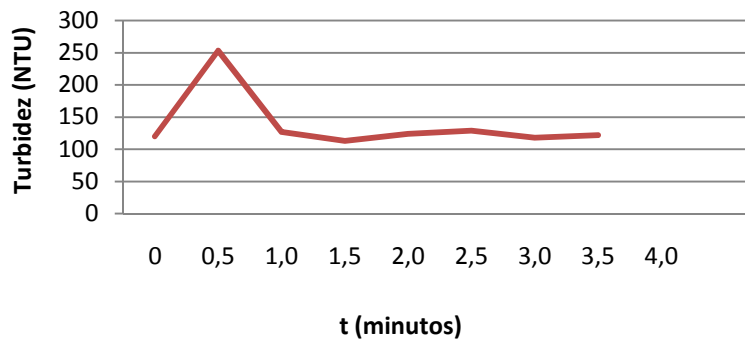
**Tabla 3.** Comparación de resultados a temperaturas diferentes

<i>%R</i>	<i>T ambiente (°C)</i>	<i>T mín. (°C)</i>	<i>T máx. (°C)</i>
<i>SST</i>	57,78	51,11	66,67
<i>Tb</i>	93,50	96,37	96,59

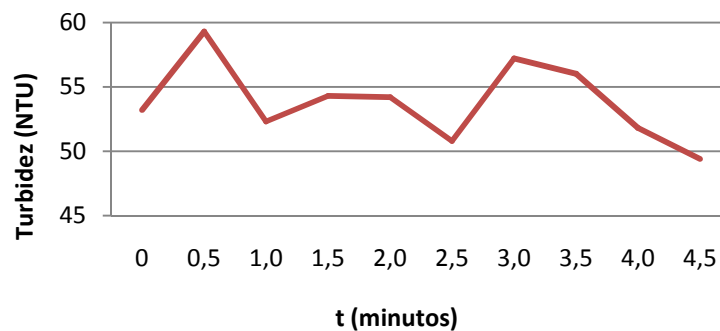
Como se observa en la tabla 3, los porcentos de remoción obtenidos para los sólidos suspendidos y la turbidez para la temperatura máxima y mínima ensayadas fueron comparables a los alcanzados a la temperatura media.

### 3.7 Estudio de la energía de mezcla en coagulación.

Los gráficos muestran las curvas de turbidez vs tiempo a las temperaturas mínima (figuras 6-8) y máxima (figuras 9-11) del agua residual para determinar la energía de mezcla en la coagulación.



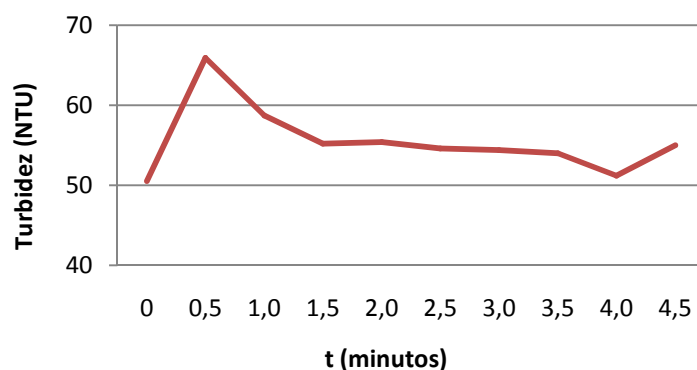
**Figura 6.** Gráfico para T=13°C y 300 rpm



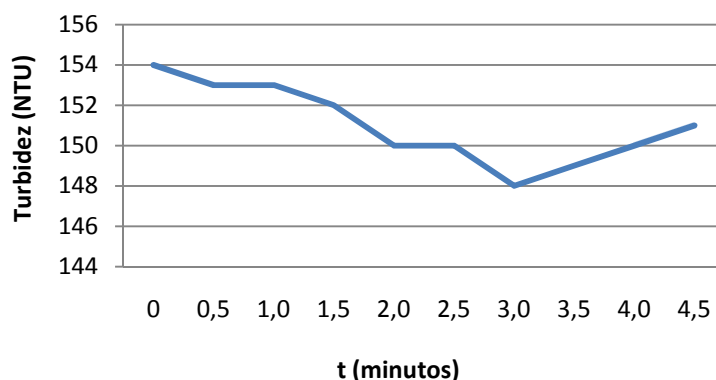
**Figura 7.** Gráfico para T=13°C y 200 rpm



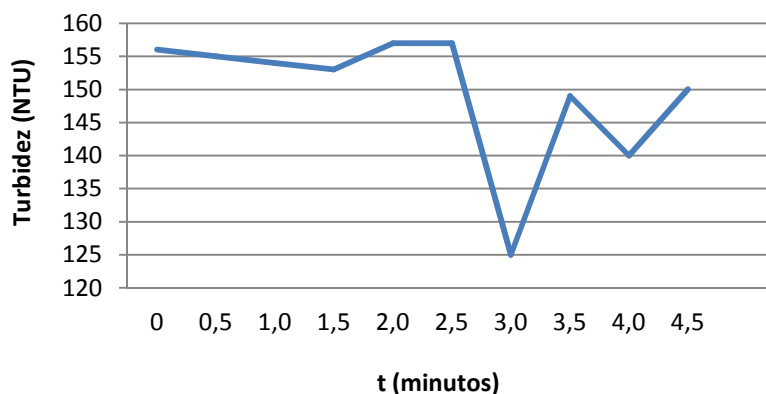
El tiempo de decantación fue de 3 minutos. Durante las corridas no se apreció formación de coágulos con la adición del agente coagulante. Para las corridas a la temperatura mínima, el tiempo mínimo de coagulación fue de 1 minuto para velocidades de agitación de 100, 200 y 300 rpm. Para las corridas a la temperatura máxima, el tiempo mínimo de coagulación fue de 3 minutos para velocidades de agitación de 200 y 300 rpm, y de 2 minutos para 100 rpm.



**Figura 8.** Gráfico para T=13°C y 100 rpm



**Figura 9.** Gráfico para T=31°C y 300 rpm



**Figura 10.** Gráfico para T=31°C y 200 rpm

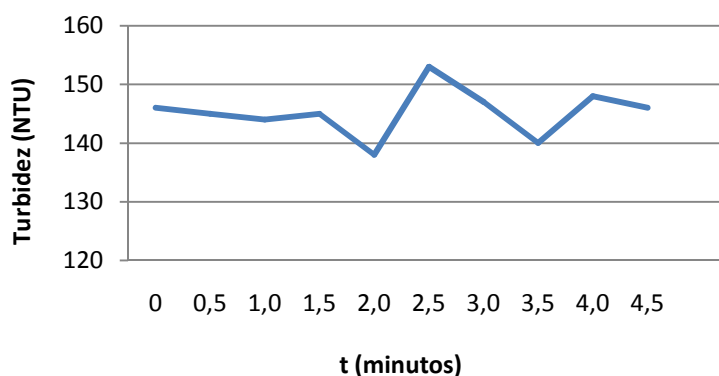


Figura 11. Gráfico para T=31°C y 100 rpm

### 3.8 Estudio de la energía de mezcla en floculación.

Los gráficos muestran las curvas de turbidez vs tiempo a las temperaturas mínima y máxima del agua residual para determinar la energía de mezcla en la floculación. El tiempo de decantación fue de 3 minutos. Para las corridas a la temperatura mínima, el tiempo mínimo de agitación para la floculación fue de 12 minutos para velocidades de agitación de 50 y 60 rpm, y de 9 minutos para 80 rpm. Para las corridas a la temperatura máxima, el tiempo mínimo de agitación para la floculación fue de 12 minutos para velocidades de agitación de 50 y 80 rpm, y de 9 minutos para 60 rpm.

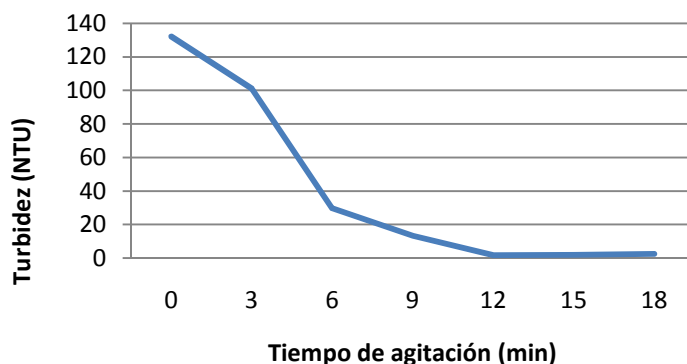


Figura 12. Gráfico para T=13°C y 50 rpm

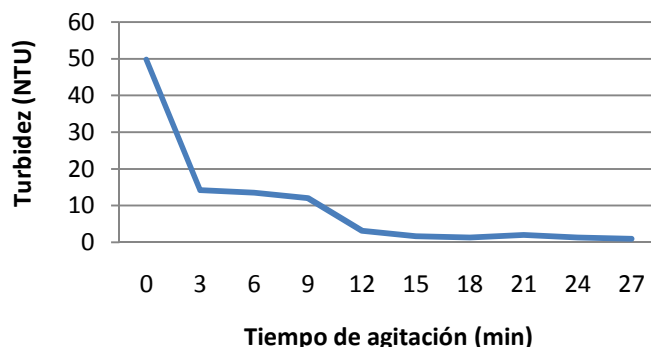


Figura 13. Gráfico para T=13°C y 60 rpm

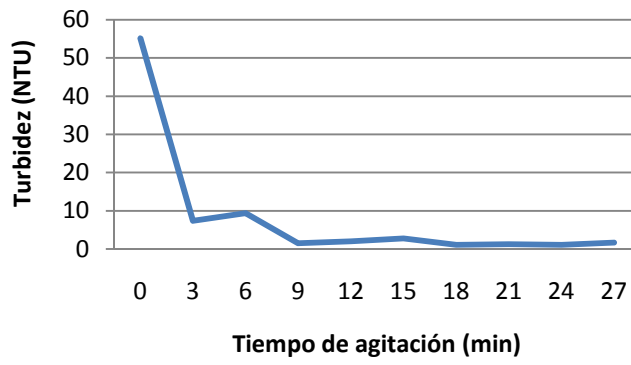


Figura 14. Gráfico para T=13°C y 80 rpm

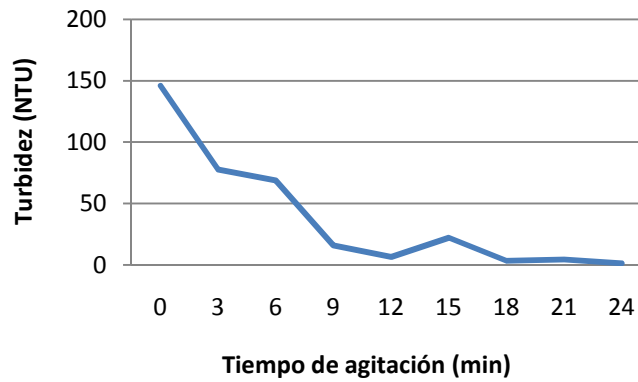


Figura 15. Gráfico para T=31°C y 50 rpm

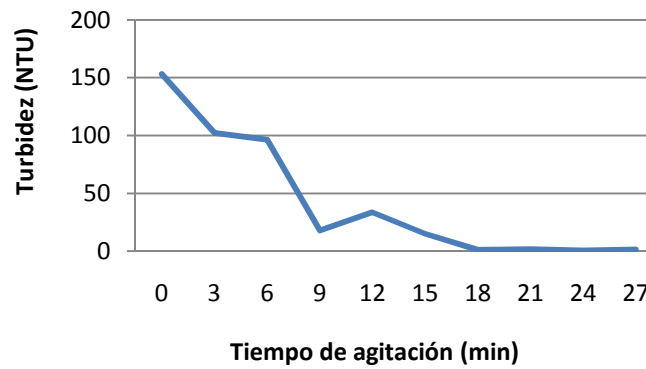


Figura 16. Gráfico para T=31°C y 60 rpm

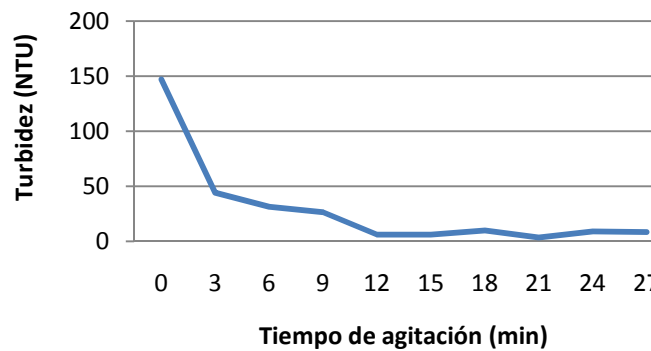


Figura 17. Gráfico para T=31°C y 80 rpm

#### **4. CONCLUSIONES**

1. Se determinó el programa químico y las características operacionales para el tratamiento físico-químico con PAC, obteniendo una remoción de más de 93% para la materia suspendida y de 96% para hidrocarburos totales para el par coagulante/floculante seleccionado.
2. El agua clarificada cumple con los requerimientos de vertimiento (NC 521:2007) para los parámetros pH, sólidos suspendidos e hidrocarburos totales.
3. Las condiciones operacionales óptimas con el par coagulante/floculante PAC 18%/ CS 610 son:
  - pH óptimo: 8,0
  - Dosis de coagulante: 200 mg/l
  - Dosis de floculante: 3,0 mg/l

#### **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen la activa colaboración brindada por los Ingenieros Daniel Pérez, Suren Roque y César Pérez para alcanzar los objetivos planteados en el estudio.

#### **REFERENCIAS**

- APHA-AWWA-WEF. Standard Methods for the examination of water and wastewater, 21<sup>st</sup> ed., United Book Press Inc., 2005, pp. 2-24 to 5-40.
- BEROTZ/INTACTA. Protocolo P-2014-078 REV: 3, Vizcaya, Octubre 2015, pp. 1-30.
- Howe, K.J., Hand, D.W., Henden, J. C. Cr., Rhodes, R., Tchobanoglous, G., Principles of water treatment, John Wiley & Sons, N.J. 2012, pp. 225-86.
- Hurtado, C., y San Martín, R., Coagulantes inorgánicos de uso frecuente en el tratamiento de aguas., 2006, pp. 1-18, Visitado el 15/02/2015, Disponible en: <http://www.imiq.org/leon99/memorias.htm>.
- ISO.ISC Fields 13.060.50, Examination of water for chemical substances., Consultado el 04/01/2016., pp. 5-20, Disponible en <http://www.iso.org/>.
- Napier-Reid Ltd., Dissolved Air Flootation System., Canada, 2005, pp. 1-8.
- NC 521:2007., Vertimiento de aguas residuales a la zona costera y aguas marinas – Especificaciones., 2007, pp. 1-15.
- Satterfield, Z., Jar Testing., Spring, Vol. 5, No. 1. Tech Brief. National Environmental Services Center, 2005, pp. 1-4, Disponible en: <http://www.nesc.wvu.edu/htm>.
- Swanson, J., Jar Testing., Water Educator, No. 2, Texas Engineering, Extension Services, 2010, pp. 1-8, Disponible en: <http://www.teex.com>.
- WST LLC., Lab Bench-scale Jar Testing for flocculants/coagulants., 2009, pp. 11-14, Disponible en: [http://www.waterspecialists.biz/html/jar-test\\_lab.htm](http://www.waterspecialists.biz/html/jar-test_lab.htm).