

***PROPUESTAS DE SOLUCIONES PARA EL RESIDUAL
PROVENIENTE DE LA PRODUCCIÓN DE ACEITE DIELECTRICO
EN LA REFINERÍA SERGIO SOTO***

***PROPOSAL OF SOLUTIONS FOR DIELECTRIC OIL PRODUCTION RESIDUAL
IN SERGIO SOTO REFINERY***

Dismey Sosa Rodríguez^{1} y Alain Muñoz Caravaca¹*

¹ Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos. Carretera a Castillo de Jagua Km 1 ½, Ciudad Nuclear.
Cienfuegos. CP 59350

Recibido: Marzo 21, 2014; Revisado: Junio 25, 2014; Aceptado: Julio 3, 2014

RESUMEN

En el presente trabajo se identifica y comprueba a escala de laboratorio posibles variantes de separación como evaporación, centrifugación y precipitación para el tratamiento del agua residual resultante de la producción del aceite dieléctrico en la refinería Sergio Soto de Cabaiguán, Sancti Spíritus. Esta agua residual con color oscuro muy intenso y fuerte olor a hidrocarburo es vertida en los cursos de agua, deteriorando notablemente la calidad de las mismas e impidiendo que el oxígeno contenido en el aire se disuelva en ellas y el que está presente disminuya por la oxidación de la materia orgánica, perturbando seriamente el desarrollo de la vida acuática y el uso del agua para fines domésticos. Se propone la variante de precipitación utilizando el etanol como solución para la separación del residual en dos fases (líquida y sólida). Además se da una explicación teórica para tal separación. Se realizó la caracterización a ambas fases, se proponen tratamientos para la fase líquida y se prueba la mezcla de fuel-oil con el sólido para su reutilización, siguiendo el enfoque de la Producción Más Limpia.

Palabras clave: aceite dieléctrico, agua residual, Producción Más Limpia, separación, tratamiento

Copyright © 2014. 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: Dismey Sosa, Email: dismey@ceac.cu

ABSTRACT

In this research possible variants of separation were identified and tested such as evaporation, centrifugation and precipitation for the treatment of waste water resulting from dielectric oil production in Sergio Soto refinery of Cabaiguán, Sancti Spíritus. This waste water with intense dark color and strong smell of hydrocarbon is released into water courses and in this way, deteriorating their quality and preventing the oxygen dissolution and its decreasing due to oxidation of organic matter. It seriously disrupts the development of aquatic life and water use for domestic purposes. Precipitation variant is proposed, using ethanol as a solution for separating the residual in two phases (liquid and solid). A theoretical explanation is giving to understand this separation. Both phases were characterized. Treatments for liquid phase are proposed and the fuel-oil with solid mixture is tested to be reused following Cleaner Production.

Key words: cleaner production, dielectric oil, separation, treatment, waste water

1. INTRODUCCIÓN

La degradación del medio ambiente es actualmente uno de los problemas más severos a nivel mundial. Está presente en todas las sociedades, independientemente del nivel de desarrollo socioeconómico, y constituye un fenómeno que tiene particular incidencia sobre la salud del hombre, los ecosistemas y los recursos materiales.

La definición regulativa de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés) para aceite usado es la siguiente: Aceite usado es cualquier aceite que haya sido refinado del petróleo crudo o cualquier aceite sintético que haya sido usado y como resultado de tal uso esté contaminado con impurezas físicas o químicas.

En 1993 la refinería de petróleo Sergio Soto, situada en la provincia de Sancti Spíritus, Cuba, obtiene por primera vez el aceite dieléctrico a granel para transformadores de hasta 13 KVA a partir del crudo cubano. La producción de 1150 t/año de aceite dieléctrico representa una ventaja económica para Cuba porque su coste de producción oscila entre 900 y 1000 USD por toneladas, mientras que en el mercado internacional una tonelada equivale a 2500 USD, Betancourt (2011).

A pesar de las múltiples ventajas que genera la producción de este aceite también produce residuales que afectan el medio ambiente. La producción de este aceite dieléctrico genera, entre otros contaminantes, aproximadamente 611 m³/año de agua de lavado. Este residual se caracteriza por ser un líquido aceitoso de color oscuro muy intenso y con un fuerte olor a hidrocarburos, que históricamente fue vertido a las Lagunas de Punta Diamante en las cercanías de la planta, siendo un foco de difusión de la contaminación que es portador a la cuenca del río Zaza, Betancourt (2011).

Tanto a nivel internacional como nacional el vertido de estas sustancias al medioambiente está regulado por leyes u otras categorías normativas. Según la guía ambiental española para la reducción del impacto ambiental de los aceites industriales usados, basándose en la Lista Europea de Residuos (LER), se define este residual como un aceite usado. A nivel nacional la Resolución 136/2009 *Reglamento para el manejo*

integral de desechos peligrosos, lo define como *Desecho Químico Peligroso* (mezclas y emulsiones de aceites y agua o de hidrocarburos y agua).

Por las características de este residual se prohíbe:

- el vertido en aguas subterráneas, aguas marítimas jurisdiccionales y en los sistemas de evacuación.
- el depósito o vertido con efectos nocivos en el suelo.
- todo tratamiento que provoque una contaminación atmosférica superior al nivel establecido por las disposiciones vigentes.

Objetivo

Este trabajo pretende identificar posibles soluciones para el tratamiento del agua residual generada en la producción de aceite dieléctrico, siguiendo el enfoque de la Producción Más Limpia.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Debido al alto contenido de asfaltenos e hidrocarburos totales presentes en el residual no se pudo caracterizar, Betancourt (2011).

Por lo planteado anteriormente resulta difícil y costoso realizar los ensayos de pH, conductividad, fósforo total, DQO y DBO₅, expuestos en la norma cubana NC 27 (2012), además dificulta el uso de técnicas más avanzadas para completar la caracterización. Por estas razones se decide separar el residual en dos fases.

2.1 Variantes utilizadas para la separación del residual en dos fases (líquida y sólida)

Para la separación del residual se escogieron tres procesos de separación: separación por calor (evaporación), Centrifugación y precipitación.

2.1.1 Evaporación: Se realizó el calentamiento de 1 litro de residual en una plancha Lab-Tech EH 35^a a 100°C, con el objetivo de eliminar la mayor cantidad de agua presente y dejar la fracción resultante para el análisis.

2.1.2 Centrifugación: Se realizó la centrifugación de 30 ml del residual en una centrifuga SIGMA 2-16P a 3000 rpm durante 11 minutos.

2.1.3 Precipitación: Se realizó un diseño de experimento de cribado con el propósito de obtener la mayor cantidad de información al mínimo de costo y asegurar que los resultados obtenidos sean apropiados para conducir a un análisis objetivo de las deducciones respecto al problema planteado.

Para realizar las pruebas a escala de laboratorio se mezclaron diferentes proporciones de muestra y etanol (15/10, 15/15, 15/25) se dejó en reposo durante 8 y 24 horas, pasado este tiempo se determinó el contenido de grasas y aceites (G y A) en la matriz líquida.

Este diseño factorial estudia los efectos de 2 factores en 8 corridas. El diseño deberá ser corrido en 2 bloques. El orden de los experimentos ha sido completamente aleatorizado. Esto aporta protección contra el efecto de variables ocultas.

Número de factores experimentales: 2

Número de bloques: 2

Número de respuestas: 1

Número de corridas: 8

Grados de libertad para el error: 3

Aleatorizar: Sí

<i>Factores</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Unidades</i>	<i>Continuo</i>
Volumen (etanol)	-1,0	1,0	ml	Sí
Tiempo	-1,0	1,0	horas	Sí

<i>Respuestas</i>	<i>Unidades</i>
G y A	mg/L

2.2 Caracterización de la fase líquida

Para la caracterización de la fase líquida según los métodos expuestos en el Standard Methods. Los parámetros y métodos utilizados se exponen en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros y métodos utilizados para la caracterización de la fase líquida

<i>Ensayo</i>	<i>Método</i>
Conductividad (CE)	Potenciométrico
pH	Potenciométrico
P-total (P_T)	Espectrofotométrico.
Demanda química de oxígeno (DQO)	Espectrofotométrico
Demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5)	Método de dilución Winkler
Grasa y aceites saturados	Gravimétrico.
Asfaltenos	Gravimétrico
Resinas	
Aromáticos	

SARA: el ensayo de SARA se realiza para saber el contenido de cada fracción de hidrocarburo dentro del residual, este ensayo incluye a los maltenos o hidrocarburos totales (saturados, aromáticos y resinas) + los asfaltenos.

2.3 Caracterización de la fase sólida

Para la caracterización de esta fase se determinaron parámetros orgánicos y se le realizó análisis por Espectroscopia Infrarrojo (IR). A continuación se describen dichos análisis.

2.3.1 Análisis Orgánicos

Los parámetros orgánicos realizados se exponen en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros y métodos realizados para la fase sólida

<i>Ensayos</i>	<i>Método</i>
Hidrocarburos totales	
Saturados	
Asfaltenos	Gravimétrico
Resinas	
Aromáticos	

2.3.2 Análisis por Espectroscopía Infrarroja (IR)

Para este análisis se tomó una porción de esta fase y se secó en la estufa a 45°C. Se mezcló pequeñas cantidades de la muestra triturada y bien seca con Bromuro de potasio (KBr) de calidad espectroscópica, para la preparación de la pastilla en la prensa. Se registró el fondo con KBr, y se colocó la pastilla en el portamuestras del equipo, registrando el valor de la transmitancia. La medición se realizó utilizando un espectrofotómetro WQF-510 FT-IR (transformada de Fourier).

2.4 Parámetros analizados para la caracterización del fuel-oil y de la mezcla del fuel-oil con el sólido

Para establecer una comparación entre los parámetros que deben cumplir el fuel-oil y los nuevos valores de la mezcla se le realizó a ambos una caracterización basada en los requerimientos del Catálogo de Especificaciones de productos, Rodríguez (2002). Dicho documento expone los parámetros de cumplimiento para los combustibles antes de su uso, en la tabla 3 se exponen los parámetros utilizados para la caracterización del fuel-oil y de la mezcla del fuel-oil con la fase sólida.

Tabla 3. Parámetros y métodos utilizados para la caracterización del fuel-oil y de la mezcla

<i>Ensayos</i>	<i>Método</i>
Punto de inflamación	Equipo Cleveland
Azufre total	Valoración con NaOH
Agua por destilación	Destilación simple
Viscosidad	Viscosímetro Saybolt
Densidad a 15°C	Hidrómetro de vidrio
Gravedad a 15°C	Hidrómetro de vidrio
Cenizas totales	Combustión
Valor Calórico	Programa de cálculo

El programa de cálculo para determinar el valor calórico está basado en el método expuesto en el ASTM, D4868-00 (2005).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis de las variantes utilizadas para la separación del residual

3.1.1 Evaporación

La evaporación en plancha del residual no tuvo resultados satisfactorios ya que estuvo a 100°C por más de dos semanas y la reducción de volumen fue solamente de 100 ml.

3.1.2 Centrifugación

Con la centrifugación del residual no se obtuvo separación alguna.

3.1.3 Precipitación

Los asfaltenos, considerados como la fracción más pesada del crudo, se encuentran en suspensión coloidal en el petróleo, debido a que la superficie de las partículas asfálticas, dispersas en una fase continua como es el aceite, se encuentra totalmente rodeada de resinas en forma micelar. Tales asfaltenos se difunden en el crudo siguiendo un movimiento aleatorio conocido como movimiento Browniano, García (2009). Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al sistema en estabilidad, sin embargo si a este sistema en estabilidad coloidal se le inyecta un solvente en este caso el etanol, altera la estabilidad de las partículas asfálticas suspendidas en el aceite, debilitando las fuerzas repulsivas y provocando una interacción mutua entre asfaltenos, por lo tanto, cuando dos partículas de asfaltenos presentan contacto en áreas libres de resina, quedan pegadas, formando un cúmulo asfáltico de dos partículas, al aumentar el tamaño de los cúmulos estos se vuelven más pesados y tienden a depositarse, Moreno (2009). También van a precipitar las resinas, hidrocarburos aromáticos y saturados debido a su insolubilidad en etanol.

Baptiste Boussingault definió a los asfaltenos como el sólido insoluble en alcohol y soluble en trementina. Siguiendo este planteamiento y teniendo en cuenta la teoría explicada se utilizó el etanol como solvente para lograr la precipitación de los hidrocarburos totales (aromáticos, saturados, resinas) y consecuentemente de los asfaltenos.

El uso de etanol como solvente para lograr el tratamiento del residual inicial permitió la mayor cantidad de precipitación de los hidrocarburos totales y los asfaltenos obteniéndose una fase líquida y un sólido. Utilizando la proporción muestra/etanol (15/10) la separación no es efectiva, por esta razón no se incluye en el diseño de experimento, sin embargo utilizando igual o más proporción de muestra y etanol se obtienen dos fases fácilmente separables por decantación, el diseño de experimento muestra las condiciones óptimas de separación para que el contenido de grasas y aceites en la fase líquida sea mínimo, ver tabla 4.

Tabla 4. Combinación de los niveles de los factores empleados en el diseño

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
V (etanol)	-1,0	1,0	1,0
tiempo	-1,0	1,0	1,0

El diseño demuestra que para minimizar la concentración de G y A debe emplearse el mayor volumen de etanol y tiempo. Sin embargo siguiendo un enfoque precautorio y dado el impacto ambiental del residual obtenido, así como las valoraciones económicas de la implementación de solución en el proceso productivo de la refinería, se consideró evaluar la relación muestra/etanol (15/15), que representa el peor de los casos desde el punto de vista ambiental en tanto es la mayor concentración de G y A resultante. En todos los casos el contenido de G y A en la fase líquida es superior al valor establecido por la norma cubana NC 27 (2012), por lo que el principio conservador prima en este análisis. Ver tabla 5.

Tabla 5. Contenido de grasas y aceites (GyA) resultantes del diseño de experimento

<i>Tiempo (horas)</i>	<i>Proporción muestra / etanol (mg/l)</i>			
	<i>15/15</i>		<i>15/25</i>	
	<i>GyA</i>	<i>GyA</i>	<i>GyA</i>	<i>GyA</i>
8	390	385	120	112
24	280	277	80	83

3.2 Caracterización de la fase líquida

En la tabla 6 se presentan los resultados de la caracterización de la fase líquida y los valores establecidos por la norma cubana NC 27 (2012).

Tabla 6. Resultados de los ensayos de laboratorios aplicado a la fase líquida

<i>Ensayos</i>	<i>Valor</i>	<i>NC 27-2012</i>
pH	12,0	6,5-8,5
CE (μ S/cm)	3050	1400
Fósforo total (mg/L)	0,0	2
DQO (mg/L)	$296 \cdot 10^6$	70
DBO ₅ (mg/L)	$526,6 \cdot 10^4$	30
Grasas y aceites (mg/L)	280	10

El vertimiento de los residuales líquidos de esta entidad se realiza a una presa, la cual forma parte de la cuenca Zaza, una de las más importantes en el país. Este cuerpo receptor ha sido considerado para la evaluación como clase B, ya que esta agua es utilizada para el riego agrícola. Según la NC 27:2012, todos los ensayos excepto el fosforo total están por encima del límite máximo permisible establecido en dicha norma. Debido al gran numero de lavados con hidróxido sodio y ácido clorhídrico como parte del proceso de producción del aceite dieléctrico hace que parámetros como la conductividad eléctrica y el pH de fase líquida estén elevados. Según esta norma este residuo no puede ser vertido a ningún cuerpo receptor sin antes aplicar un tratamiento. El vertimiento de residuales sin un tratamiento adecuado a un cuerpo de agua afecta todo su ecosistema. Es importante observar la extensión y la diversidad de la contaminación. Cualquier parte del ambiente es susceptible a ser afectada y casi todo resulta contaminante.

3.3 Propuestas de tratamiento para la fase líquida

Teniendo en cuenta lo antes planteado se proponen variantes de tratamiento para esta agua resultante de la separación con etanol, dichas variantes no fueron probadas en esta investigación.

3.3.1 Biorremediación

La biorremediación es una tecnología que utiliza el potencial metabólico de los microorganismos para transformar contaminantes orgánicos en compuestos mas simples, poco o nada contaminantes. Con esta variante es posible reducir el contenido de grasas y aceites presentes en la fase líquida pero aumenta los costos.

3.3.2 Reciclaje externo - mezclar con otros productos

La mezcla del residual con algún producto siempre que no cambie las propiedades de este es la mejor variante pues se reducen los costos y se aplican los conceptos de la Producción Más Limpia para evitar el vertimiento.

3.4 Caracterización de la fase sólida

3.4.1 Parámetros Orgánicos

En la tabla 7 se muestran los resultados de los parámetros orgánicos realizados a la fase sólida, los cuales se determinaron con el objetivo de tener un conocimiento más específico del sólido analizado.

Tabla 7. Resultados de los ensayos orgánicos aplicado a la fase sólida

<i>Ensayo realizado</i>	<i>Valor (mg/g)</i>
Hidrocarburos totales	210
Saturados	166
Asfaltenos	30
Resinas	17,2
Aromáticos	26

Según los resultados de los ensayos del SARA, se pudo corroborar que la fase sólida está constituida principalmente por hidrocarburos saturados y asfaltenos. Estos resultados demuestran que es válida la teoría de precipitación usando el etanol como solvente.

3.4.2 Análisis por Espectroscopía Infrarroja (IR)

En la figura 1 se muestra el espectro IR realizado a la fase sólida para determinar los principales grupos funcionales presentes en la muestra.

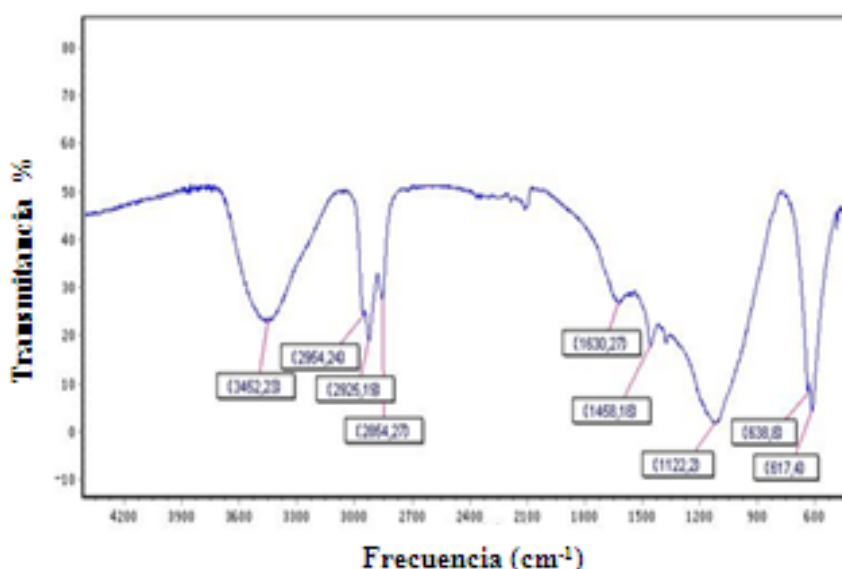


Figura 1. Análisis de la fase sólida por IR

El IR muestra las bandas típicas para hidrocarburos: estiramiento simétrica y asimétrica de enlaces C-H alifáticos, ; CH₃-CH₂ (2954-2854 cm⁻¹) y ; CH₃-CH₂ (1460-1440 cm⁻¹).

La banda ancha e intensa cerca de los 3500 cm⁻¹ representa la tensión del enlace del hidrógeno unido al O-H. La banda cerca de los 1100 cm⁻¹ representa un alcohol secundario.

Algunos autores muestran que los asfaltenos presentan bandas de absorción en 1680 y 1760 cm⁻¹ y las atribuyen a la presencia de cetonas, que se hacen visibles por acetilación cerca de la función hidroxilo (que puede servir como un puente de hidrógeno de la cetona), procedimiento que "libera" estas funciones y que corre la vibración hacia 1600 cm⁻¹ (Günzler y col., 2002). En este IR se observa una banda en 1630 cm⁻¹ que se atribuye al contenido de asfaltenos en la muestra. Las bandas cerca de 620 cm⁻¹ muestran las vibraciones de valencia ; C-Br, las cuales pueden estar dadas por la presencia del KBr utilizado en la preparación de la muestra para la medición.

3.5 Propuesta de tratamiento para la fase sólida

Analizando los valores resultantes de la caracterización del sólido, se propuso un tratamiento para la utilización de este sólido en otro proceso.

Los resultados expuestos en la tabla 8 revelan que estamos en presencia de un fuel-oil pesado ya que el valor de la viscosidad está entre 400-650 mm²/s, según esta clasificación todos los demás parámetros analizados cumplen con lo establecido en el catálogo de especificaciones. Rama combustible.

Tabla 8. Resultados de la caracterización del fuel-oil y la mezcla

<i>Ensayos</i>	<i>Unidades</i>	<i>fuel- oil</i>	<i>mezcla</i>	<i>Catálogo</i>
Punto de inflamación	°C	+110	110	62
Azufre	% m/m	2,43	2,8	3,5
Agua por destilación	% v/v	0,20	2,5	1,5

Viscosidad	mm ² /s	403	532,1	-
Densidad	g/cm ³	0,965	0,992	0,996
Gravedad	°API	15,0	11,0	10,5
Cenizas	% m/m	0,029	1,44	0,10
Valor Calórico	Kcal/Kg	9653	9160	9500

En el caso de la mezcla los resultados reflejan que se mantiene como un fuel- oil pesado, el valor del agua por destilación y el de las cenizas en la mezcla están por encima de los valores del fuel- oil y los tabulados en el catálogo. Sin embargo estos parámetros pueden disminuir secando la fase sólida antes de la mezcla con el fuel-oil. La mezcla resultante puede ser utilizada por la refinería para la venta o como combustible para uso de la propia entidad.

3.6 Ventajas de la separación con etanol

3.6.1 Industria

- Reduce los costos en el uso de tecnologías.

Para la separación utilizando el etanol no se necesita ninguna inversión tecnológica pues con los tanques que existen en la refinería es suficiente para realizarla.

- Reduce los costos por el uso de agua, energía eléctrica, etc.

La separación del residual utilizando el etanol no necesita agregar agua ni tampoco el uso de energía pues no es necesaria la agitación.

- Evita la acumulación del residual dentro de la planta.
- Beneficio económico por el reciclaje

Utilizando el reciclaje esta mezcla se convirtió en un nuevo producto, el cual puede ser utilizado dentro de la planta o vendido, lo cual representa un beneficio económico para la industria.

3.6.2 Sociedad

- Reduce el vertimiento de residuos a la cuenca Zaza.
- Reduce los riesgos a la salud.

3.6.3 Medio ambiente

- Reduce la contaminación de las aguas y los suelos.

4. CONCLUSIONES

1. Las posibles soluciones identificadas para el tratamiento del agua de lavado resultante de la producción del dieléctrico fueron: evaporación, centrifugación y precipitación.
2. La solución con resultados satisfactorios fue la precipitación con etanol. Se propuso la proporción muestra/etanol (15/15) y un tiempo de 24 horas.
3. Para la fase líquida se identificaron los siguientes tratamientos: biorremediación y el reciclaje externo.

4. La mezcla con el fuel-oil es una solución para el tratamiento de la fase sólida, considerando el enfoque de Producción Más Limpia.
5. La separación con etanol es una solución factible desde el punto de vista tecnológico, económico y ambiental.

REFERENCIAS

- Betancourt, C., Propuestas para el tratamiento de los residuales líquidos generados en la fabricación de aceites en la refinería Sergio Soto., Cuba: Medio Ambiente y Desarrollo, Revista electrónica de la Agencia de Medio Ambiente, No.21, 2011, pp. 3-6.
- García, G., Estudio cinético de la agregación de asfaltenos de crudos de petróleo., 2009.
- Günzler, W., Gremlich, V., IR Spectroscopy, an introducción., 2002.
- Moreno, M., Apuntes de Tecnología del Petróleo, Tema 1: El Petróleo., 2009.
- Norma cubana NC 27:2012. Vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado. Especificaciones., 2012.
- Rodríguez, N., Catálogo de especificaciones de productos. Rama combustibles, Cuba., 2002, pp. 24
- Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, 20th Edition, Parte 4., 1998.
- D 4868-00, Standard Test Method for Estimation of Net and Gross Heat of Combustion of Burner and Diesel Fuels (ASTM)., 2005.