



## REMOCIÓN DE ACEITE EMULSIFICADO EN EFLUENTES DE REFINERÍAS MEDIANTE DESESTABILIZACIÓN DE LA EMULSIÓN Y FLOTACIÓN

### **Petia Mijaylova Nacheva\***

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua  
Ingeniera Civil del Instituto Superior de Ingeniería Civil de Sofía. Especialidad en tratamiento de aguas. Doctorado en Ciencias Técnicas del Instituto Superior de Ingeniería Civil de Moscú. Desde el año 1991 investigadora en el IMTA, en el área de Tratamiento y Reúso de Aguas Residuales. Profesora de la División de Postgrado de Ingeniería UNAM Campus Morelos.



### **Luciano Sandoval Yoval**

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

### **Maria Magdalena Villalobos,**

Estudiante en la Maestría en Ingeniería Ambiental, UNAM-Campus Morelos

### **Gabriela Mantilla Morales, Marivel Sánchez Guerrero, Esperanza Ramírez Camperos,**

### **Marco Antonio Garzón Zúñiga, Gabriela Moeller Chávez**

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

### **Víctor Domínguez Martínez**

Estudiante de la UAEM

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Paseo Cuauhnáhuac 8532, ol.Progreso, Jiutepec, Mor., México - 62550,  
Tel/fax 01(777)319-43-66, e-mail: [petiam@tlaloc.imta.mx](mailto:petiam@tlaloc.imta.mx)

## RESUMEN

En la ponencia se presentan los principales resultados de un estudio de la aplicación de la flotación con aire disuelto sin y con una coagulación-floculación previa para la remoción del aceite disperso y emulsificado. Para la desestabilización de la emulsión se probaron trece productos químicos, inorgánicos y orgánicos, con propiedades de coagulantes y de floculantes. Los mejores resultados se obtuvieron con las combinaciones del sulfato de aluminio y polímeros, cloruro férrico y polímeros, así como con los polímeros catiónicos aplicados de forma individual. Sin embargo, el empleo de un polímero solamente proporciona la gran ventaja de reducir en un 50% el volumen de los lodos, además el costo unitario del tratamiento es menor. El proceso de flotación por aire disuelto se estudió con y sin previa desestabilización de la emulsión. Para esto se llevaron a cabo pruebas utilizando un diseño factorial  $2^3$  con tres variables (presión, relación de recirculación y tipo de floculante), considerando 2 niveles y aplicando el análisis ANOVA. Se determinó que el factor de primordial importancia es la selección del polímero, después la relación de recirculación y por último la presión en el tanque de saturación. La combinación de procesos coagulación-flotación con aire disuelto, permite obtener una remoción de GyA y DQO de más del 99.5% y 90% respectivamente. Las mejores remociones del aceite se obtienen a presiones bajas en el tanque de saturación 35-40 lb/in<sup>2</sup> y con una recirculación alrededor de 7%.

**Palabras Clave:** Efluentes de refinación, coagulación-floculación-flotación.

## INTRODUCCION

Los efluentes de las refinerías contienen aceite, hidrocarburos y sales en altas concentraciones. Por lo anterior, las interacciones químicas y mecánicas entre el agua y estas sustancias son muy complejas y frecuentemente se presentan dificultades para su remoción (API,1985; EPA, 1984). El aceite puede estar presente en el agua en diferentes formas: libre, dispersión de gotas finas, emulsión químicamente estable y sólidos aceitosos (NALCO, 1989). El tratamiento de las aguas residuales aceitosas consiste primero, en la separación del aceite libre que flota fácilmente y de los sólidos

aceitosos. Generalmente se usan métodos y equipos que involucran la sedimentación y la flotación natural (EC, 2000; WEF, 1994). En el efluente de este tratamiento primario quedan el aceite disperso y el emulsificado. Este efluente se somete entonces a una segunda y una tercera etapa de separación con el fin de remover el aceite disperso y el emulsificado. Para romper la emulsión aceite/agua y así acelerar la remoción del aceite disperso y del emulsificado, se pueden utilizar reactivos químicos y el proceso de flotación con aire disuelto (Eckenfelder, 2000; EC, 2000).

En el mercado se ofrecen cada vez más productos químicos, coagulantes y floculantes, con propiedades adecuadas para la desestabilización de las emulsiones. Las características del agua y las bondades que ofrece el proceso de flotación con aire disuelto hacen adecuada su aplicación para el tratamiento de los efluentes de refinerías. Por lo anterior se requiere de mayor información con respecto al acoplamiento de estos dos procesos y sus parámetros de operación y diseño. El objetivo del presente trabajo fue estudiar la aplicación de la flotación con aire disuelto sin y con una coagulación previa para la remoción del aceite disperso y emulsificado.

## METODOLOGÍA

Con base en una caracterización de las aguas residuales de una de las refinerías más grandes en México, se definió el agua aceitosa objeto del estudio, el efluente del separador primario. En la selección preliminar de los mejores reactivos para el rompimiento de la emulsión, se realizaron pruebas de jarras con diferentes coagulantes minerales, polímeros y sus combinaciones. Las características de los reactivos químicos probados se presentan en la Tabla 1. En las pruebas con aplicación de un solo reactivo, se usaron dos dosis para cada uno: una fue la mínima necesaria para la formación de flóculos y la segunda fue una dosis tres veces mayor que la mínima. En el caso de combinaciones coagulante-floculante, el coagulante se aplicaba en la dosis mínima y el floculante en dosis 1.0 mg/l. Como parámetros de respuesta en la selección preliminar se determinaban DQO y Turbiedad. Todas las pruebas se realizaron con agua de un mismo lote y a una temperatura igual para que los resultados sean comparables. Una vez seleccionados los mejores reactivos químicos y sus combinaciones, en otra serie de pruebas se determinaron el pH y las dosis óptimas. Todas las pruebas se realizaron en un aparato de Jarras Philips&Bird, modelo 7790-400, usando vasos de precipitado de 1 litro (Figura 1). En esta fase del estudio los criterios para la selección del mejor reactivo químico fueron la remoción GyA y de DQO, en ese orden de prioridad. El procesamiento de las muestras consistió en 5 min de mezcla rápida a 100 r.p.m. después de adicionar del agente químico para la desestabilización del aceite emulsificado. Posteriormente, la velocidad de agitación se reducía hasta 30 r.p.m., manteniéndola durante 25 min. En esta fase es cuando se producía la floculación. Al terminar la agitación, se dejaba un tiempo de reposo de 25 minutos. Finalmente se determinaba la cantidad de lodo aceitoso separado y se tomaban muestras del agua clarificada.

**TABLA 1: Reactivos químicos usados en las pruebas en jarras**

| Reactivo químico    | Naturaleza | Función               | Composición   |
|---------------------|------------|-----------------------|---|
| Sulfato de aluminio | Inorgánico | Coagulante            | $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$   |
| Cloruro férrico     | Inorgánico | Coagulante            | $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  |
| POLYCAT             | Inorgánico | Coagulante            | Policloruro de aluminio   |
| PAX-XL19            | Inorgánico | Coagulante            | Polihidroxiclорuro de aluminio  |
| PAX-XL60S           | Inorgánico | Coagulante            | Policloruro silicato de aluminio  |
| PAX-16S             | Inorgánico | Coagulante            | Policloruro de aluminio   |
| Ferrix-3            | Inorgánico | Coagulante            | Basado en $Fe^{3+}$   |
| Ácido clorhídrico   | Inorgánica | Rompedor de emulsión  | HCl   |
| C-1008              | Orgánica   | Coagulante/Floculante | PolíDADMAC (cloruro de polidialil-dimetil amonio) de medio peso molecular |
| Ecofloc 432         | Orgánica   | Floculante            | Poliacrilamida moderadamente catiónica de alto peso molecular             |
| C-1288              | Orgánica   | Floculante            | Poliacrilamida catiónica de alto peso molecular                           |
| C-1781              | Orgánica   | Floculante            | Poliacrilamida catiónica de alto peso molecular                           |
| A-1638              | Orgánica   | Floculante            | Poliacrilamida aniónica de alto peso molecular                            |



**Figura 1: Pruebas en jaras para determinación de dosis de los reactivos químicos para la separación del aceite emulsificado.**

El proceso de flotación por aire disuelto (FAD) se estudió con y sin previa coagulación utilizando el equipo ilustrado en la Figura 2. Para esto se llevaron a cabo pruebas utilizando un diseño factorial  $2^3$  con tres variables (presión, relación de recirculación y tipo de floculante), considerando 2 niveles. Los valores de los niveles y los puntos centrales se ordenan en 2 bloques (réplicas), después la misma matriz se aleatorizó para ejecutar en ese orden el experimento hasta completar un total de 24 pruebas. Las variables de respuesta fueron los parámetros Grasas y Aceite y DQO. Una vez completado el diseño experimental, se realizó el análisis de varianza ANOVA y se obtuvieron las superficies de respuesta.



**Figura 2: Instalación experimental para el estudio del proceso FAD.**

## RESULTADOS

**Características del agua residual.** Los resultados de la caracterización físico-química del agua residual del drenaje aceitoso de la refinería y del agua después de la separación primaria del aceite libre se presentan en la Tabla 2. Con base en un análisis estadístico de datos obtenidos en el control de la presencia del aceite en las aguas residuales, realizado en la refinería (180 datos correspondientes a un período de seis meses), se obtuvieron los valores de las concentraciones correspondientes a diferentes probabilidades de ocurrencia. Aceite libre es el volumen del aceite separado en 30 minutos adicionando una muestra de agua aceitosa en una probeta de 1 litro de volumen), se expresa en % del volumen total de la muestra. En laboratorio se obtuvo la correlación de este parámetro con el de GyA debido al aceite libre. GyA emulsificado es la determinación de GyA del agua, después de la separación del aceite libre. Los valores de las concentraciones para el agua residual del drenaje aceitoso y del efluente del separador primario se presentan en la Tabla 3. Se observa la alta variación en la concentración del aceite tanto libre como emulsificado. La cantidad de aceite en el drenaje aceitoso es muy grande, la mayor parte es aceite libre, por lo cual es más conveniente realizar el estudio con el efluente de la separación primaria. Comparando la concentración de GyA obtenida en la caracterización con los valores estadísticos se ve que ésta tiene una probabilidad de ocurrencia de 50%, es decir es un valor promedio. Con base en los

datos del control de aceite se obtuvieron también correlaciones entre GyA total y GyA correspondiente al aceite emulsificado para el agua residual antes y después de la separación primaria (Figura 3). Las correlaciones son diferentes, así para una misma concentración de aceite total, la proporción del aceite emulsificado es menor en el efluente del separador primario, siendo la concentración alta comparandola con los valores normativos de descarga a cuerpos receptores.

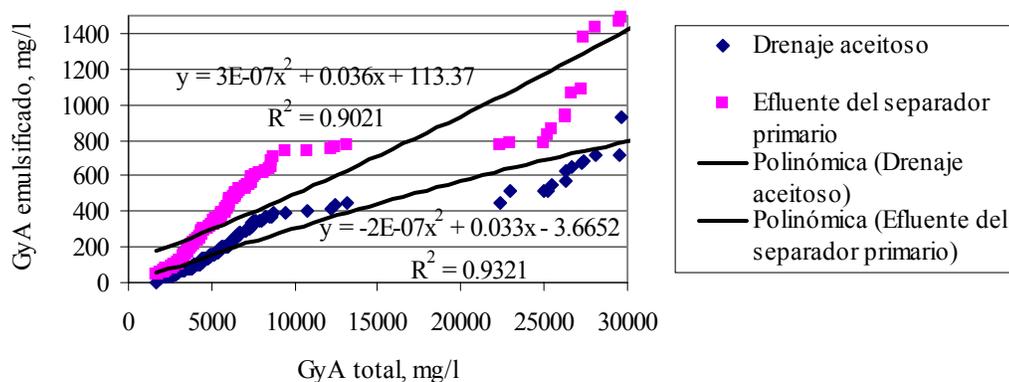
**TABLA 2: Características promedio diario del agua residual del drenaje aceitoso y después de la separación primaria del aceite en separador API (Mayo, 2000)**

| Parámetro       | Drenaje aceitoso | Agua residual después del separador primario | Parámetro                 | Drenaje aceitoso | Agua residual después del separador primario |
|-----------------|------------------|--|---------------------------|------------------|--|
| GyA, mg/l       | 30,455           | 5,086  | Fenoles, mg/l             | 0.4              | 1.0  |
| DQO, mg/l       | 21,616           | 4,526  | Amoniaco, mg/l            | 7.0              | 11.1   |
| SST, mg/l       | 558              | 254  | SAAM, mg/l                | 10.0             | 14.5   |
| SDT, mg/l       | 964              | 1,142  | Alcalinidad, mg/l         | 133              | 166  |
| Sulfatos, mg/l  | 255              | 333  | Dureza, mg/l              | 337              | 431  |
| Cloruros, mg/l  | 249              | 174  | pH                        | 7.20             | 7.23   |
| Sulfuros, mg/l  | 37               | 47   | Conductividad, $\mu$ S/cm | 2,570            | 2,182  |
| Fluoruros, mg/l | 3.5              | 3.9  |                           |                  |  |

**TABLA 3: Resultados del análisis estadístico de contenido de aceite en el agua residual del drenaje aceitoso de la refinería y en el efluente del separador primario**

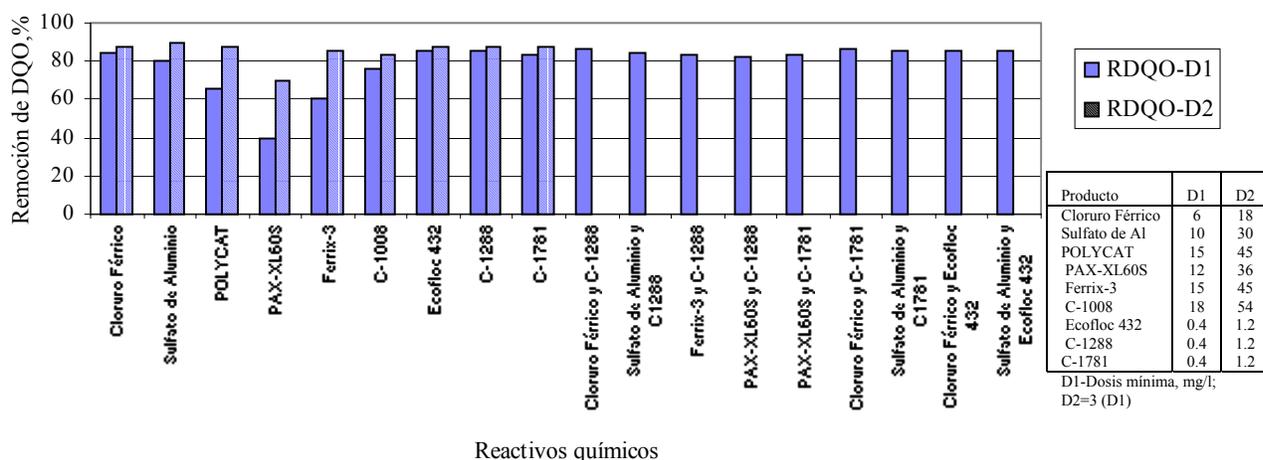
| Probabilidad de ocurrencia del valor, % | Drenaje aceitoso   |                 |                        | Efluente del separador primario |                  |                        |
|---|--------------------|-----------------|------------------------|---------------------------------|------------------|------------------------|
|   | Aceite separado, % | GyA libre, mg/l | GyA emulsificado, mg/l | Aceite separado, %              | GyA libre*, mg/l | GyA emulsificado, mg/l |
| 99                                      | 55.10              | 55,100          | 2,150                  | 54.60                           | 54,600           | 1,233                  |
| 90                                      | 41.60              | 44,600          | 772                    | 15.00                           | 15,000           | 445                    |
| 84                                      | 28.90              | 28,900          | 620                    | 8.10                            | 8,100            | 360                    |
| 50                                      | 6.30               | 6,300           | 318                    | 4.90                            | 4,900            | 148                    |
| 15.90                                   | 3.30               | 3,300           | 105                    | 3.00                            | 3,000            | 58                     |

\* El alto valor pico determinado en este efluente se atribuye a descargas puntuales de aceite que frecuentemente se realizan por pipas antes del punto de control.



**Figura 3: Correlaciones entre el aceite emulsificado (expresado como GyA) y el aceite total (como GyA).**

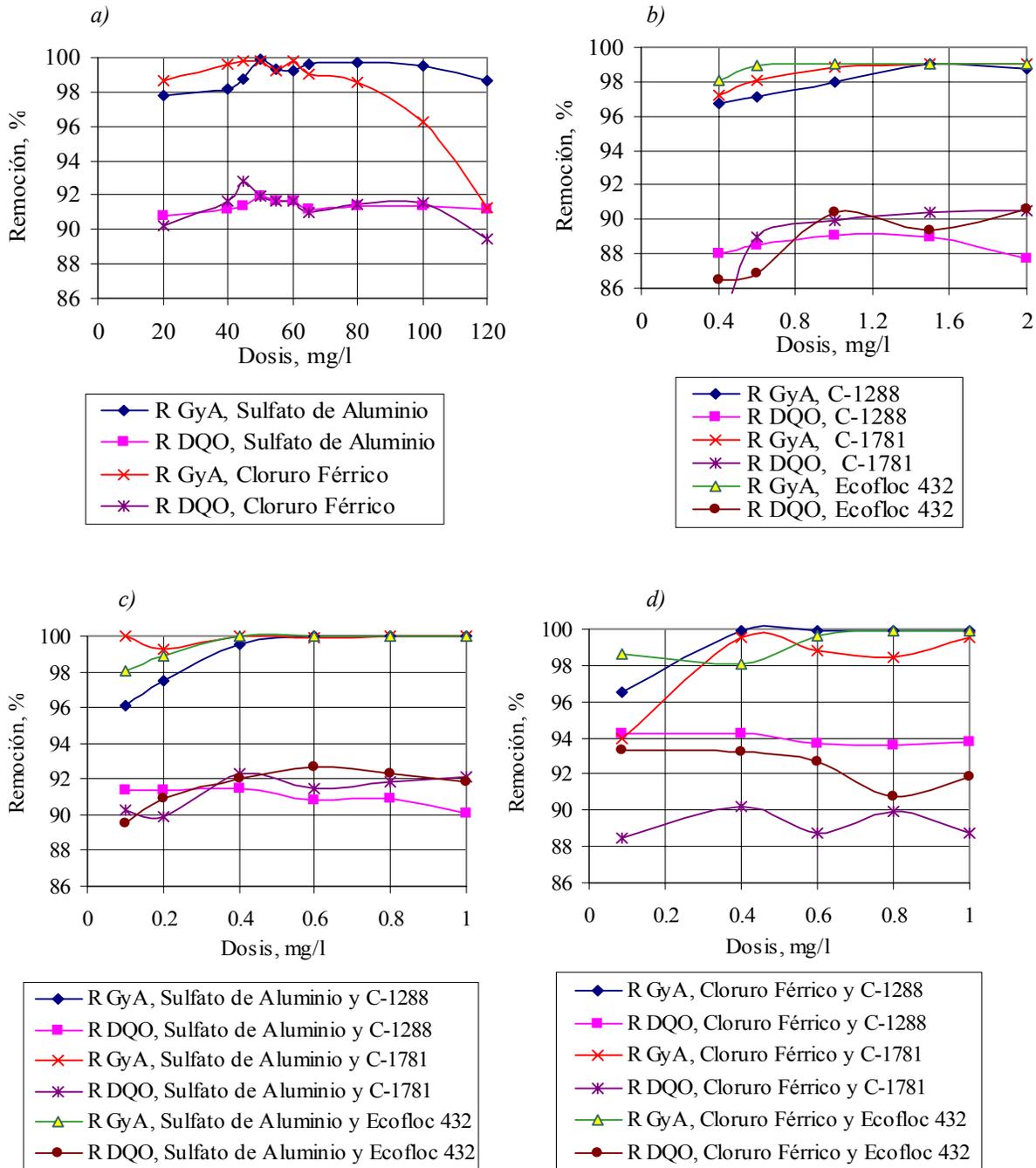
**Desestabilización de la emulsión.** Los mejores resultados de la selección preliminar de productos para romper la emulsión del aceite se presentan en la Figura 4. En los ensayos en los cuales se utilizó solamente coagulante se observó sedimentación de lodo, no así para el caso de los ensayos en los que se utilizó la combinación coagulante-floculante. Los flóculos en este caso flotaban y se acumulaban en la superficie formando una capa aceitosa. La adición de los polímeros catiónicos al agua en dosis relativamente bajas, 0.4-1.2 mg/l, permitió lograr el rompimiento de la emulsión rápido y efectivamente. Los flóculos eran ligeros y después de parar la agitación flotaban a la superficie, formando una capa aceitosa más fina que la obtenida con las combinaciones coagulante-floculante. Con los polímeros se realizó una sola prueba para verificar el efecto del pH ya que se conoce que estos tienen la capacidad de trabajar adecuadamente en un amplio rango de pH. Las pruebas de optimización de pH con los coagulantes indicaron que no hay una diferencia significativa en la remoción del aceite a diferentes pHs. Este resultado condujo a la decisión de realizar el rompimiento de la emulsión al pH original que es en promedio de  $7.4 \pm 0.3$ . Mejores resultados se obtuvieron con las combinaciones de los coagulantes Sulfato de Aluminio, Cloruro Férrico con los polímeros catiónicos, así como con los polímeros catiónicos aplicados en forma individual. Los productos POLYCAT, PAX-XL60S, C1008 y Ferrix-3 y algunas de sus combinaciones con los polímeros catiónicos también permitieron obtener una remoción mayor de 80%, sin embargo eran necesarias dosis mayores de los productos, por lo cual se decidió seguir el estudio solamente con el Sulfato de Aluminio, Cloruro Férrico y sus combinaciones con los polímeros catiónicos, así como con estos últimos en forma individual. La acidificación del agua con el HCl permitió alcanzar solamente 65% de remoción. El polímero aniónico no funcionó bien aplicado individualmente y provocaba buena floculación aplicado en combinación con los coagulantes, pero no aportaba a la remoción de DQO.



**Figura 4: Resultados de las pruebas preliminares para la selección de mejores reactivos químicos desestabilizantes de la emulsión.**

Los resultados de las pruebas en jarras para determinar la mejor dosis de los coagulantes Sulfato de Aluminio y Cloruro Férrico se ilustran en la Figura 5a y de las pruebas con los floculantes en la Figura 5b. Se seleccionaron como dosis óptimas 50 mg/l para el Sulfato de Aluminio y 45 mg/l para el Cloruro Férrico. Aplicando los coagulantes en dosis óptimas, se realizaron las pruebas de sus combinaciones con los polímeros. Los resultados de las combinaciones de Sulfato de Aluminio con los polímeros se pueden ver en la Figura 5c y de las combinaciones del Cloruro Férrico con los mismos polímeros en la Figura 5d. En la Tabla 4 se presenta un resumen de los resultados de las pruebas de desestabilización. Las combinaciones del Sulfato de Aluminio con los polímeros permitieron obtener una remoción completa de las GyA, 90.8-92.7% de la DQO y 96.1-97.4% de la Turbiedad del agua a un costo por reactivos químicos de 0.12-0.13 \$/m<sup>3</sup>. Con las combinaciones del Cloruro Férrico con los polímeros también se obtuvieron buenas remociones: 99.5-99.9% de GyA, 90.2-94.2% de DQO y 93.9-95.1% de Turbiedad. El costo de tratamiento en este caso es de 0.11-0.12 \$/m<sup>3</sup>. La mejor fue la combinación de Cloruro Férrico con C-1288. Los resultados de los tres polímeros catiónicos aplicados en forma individual señalaron que éstos pueden remover las GyA al 98.2-99.8%, la DQO al 89.1-

90.6% y la Turbiedad al 84.8-92.0%. Este resultado no es tan bueno comparado con los obtenidos aplicando combinaciones coagulantes-floculantes, pero es satisfactorio, es decir, permite cumplir los requerimientos normativos. Mejores resultados presenta el Ecofloc 432. Como se puede observar en la Tabla 4, una ventaja importante de la aplicación de un solo polímero es la formación de menos lodos, casi la mitad de los formados con las combinaciones. Además el costo del tratamiento por reactivo químico es de 0.04-0.05 \$/m<sup>3</sup>, dos-tres veces más económico que el tratamiento con coagulante-floculante.



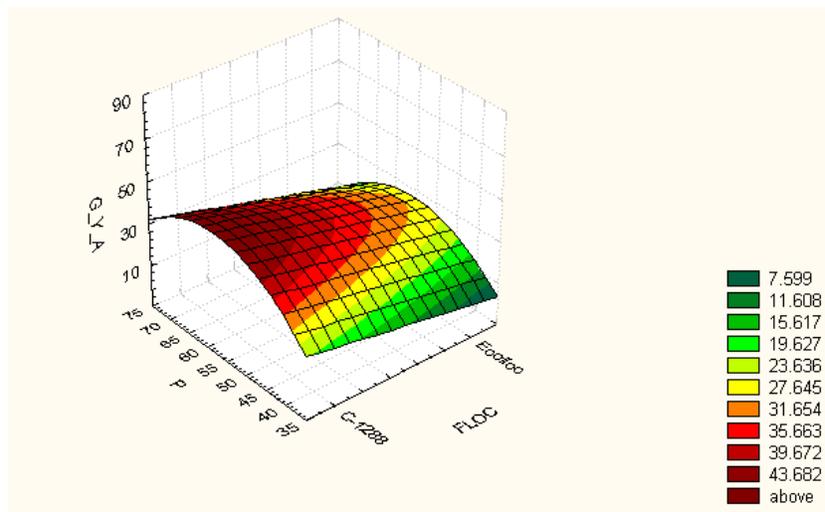
**Figura 5: Resultados de las pruebas en jarras para la determinación de la mejor dosis de los reactivos desestabilizantes.**

**TABLA 4: Comparación de los mejores coagulantes y/o floculantes.**

| Coagulante          |             | Floculante |             | Lodo, ml/l | Remoción, % |      |           | Costo, \$/m <sup>3</sup> agua tratada |      |       |
|---------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------|-----------|---------------------------------------|------|-------|
| Tipo                | Dosis, mg/l | Tipo       | Dosis, mg/l |            | GyA         | DQO  | Turbiedad | Coag                                  | Floc | Total |
| Sulfato de Aluminio | 50          | -          | -           | *          | 99.9        | 91.9 | 97.7      | 0.10                                  | -    | 0.10  |
| Sulfato de Aluminio | 50          | C-1288     | 0.6         | 14         | 100         | 90.8 | 97.4      | 0.10                                  | 0.03 | 0.13  |
| Sulfato de Aluminio | 50          | C-1781     | 0.4         | 17         | 100         | 92.3 | 96.1      | 0.10                                  | 0.02 | 0.12  |
| Sulfato de Aluminio | 50          | Ecofloc    | 0.6         | 15         | 100         | 92.7 | 97.1      | 0.10                                  | 0.03 | 0.13  |
| Cloruro Férrico     | 45          | -          | -           | 21         | 98.1        | 92.8 | 92.0      | 0.09                                  | -    | 0.09  |
| Cloruro Férrico     | 45          | C-1288     | 0.4         | 11         | 99.9        | 94.2 | 95.1      | 0.09                                  | 0.02 | 0.11  |
| Cloruro Férrico     | 45          | C-1781     | 0.4         | 14         | 99.5        | 90.2 | 94.9      | 0.09                                  | 0.02 | 0.11  |
| Cloruro Férrico     | 45          | Ecofloc    | 0.6         | 13         | 99.6        | 92.7 | 93.9      | 0.09                                  | 0.03 | 0.12  |
| -                   | -           | C-1288     | 1.0         | 7          | 98.2        | 89.1 | 84.8      | -                                     | 0.05 | 0.05  |
| -                   | -           | C-1781     | 1.0         | 7          | 99.0        | 90.5 | 87.2      | -                                     | 0.04 | 0.04  |
| -                   | -           | Ecofloc    | 1.0         | 7          | 99.8        | 90.6 | 92.0      | -                                     | 0.04 | 0.04  |

\*No sedimenta.

**Desestabilización de la emulsión y flotación.** Los resultados de los experimentos de coagulación-FAD indicaron que el factor de primordial importancia es la selección del polímero (Figura 6), después la relación de recirculación y por último la presión en el tanque de saturación. Las pruebas de flotación sin polímero indicaron que con una concentración inicial de GyA de 1,000-5,000 mg/l, es posible remover 50-70% del aceite del agua. Se observó que el aceite emulsificado no se puede remover efectivamente sin la previa desestabilización de la emulsión. En la Figura 7 se presenta una de las superficies de respuesta obtenida con la aplicación de Ecofloc 432 que representa el efecto de la variación de la recirculación y la presión en el sistema FAD con respecto a las concentraciones finales de GyA y DQO. Se observa que el incremento de la recirculación (más de 20%) afecta la remoción del aceite, sobre todo cuando se aplican altas presiones en el tanque de saturación. Con base en los resultados obtenidos en los experimentos, se obtuvo también la correlación entre mg de aire/mg de GyA (A/GyA) y la concentración de GyA en el efluente, correlación necesaria para la realización del diseño del sistema (Figura 8). Con una relación A/GyA entre 0.005 y 0.1 se pueden obtener valores de GyA en el efluente entre 17 y 30 mg/l partiendo de una concentración inicial de GyA de 5,000 mg/l.



**Figura 6: Efecto del tipo de polímero y la presión sobre la concentración de la GyA en el agua tratada.**

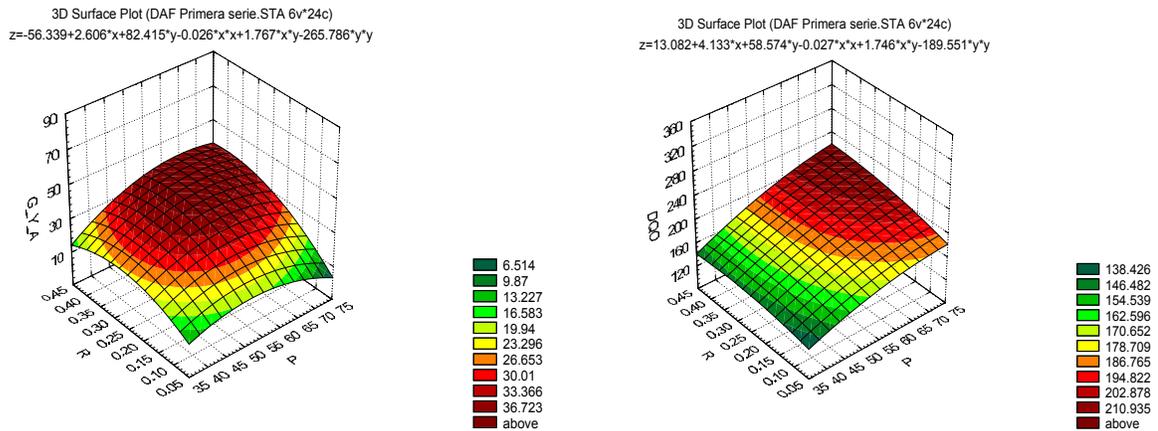


Figura 7: Efecto de la presión y recirculación sobre la concentración de la GyA y DQO en el agua tratada.

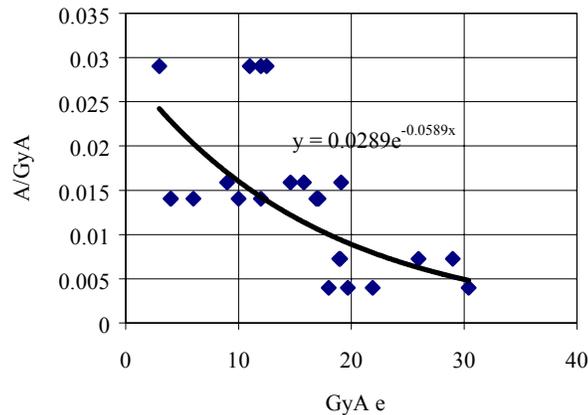


Figura 8. Correlación Aire/GyA y concentración de GyA obtenida en el efluente.

## CONCLUSIONES

La combinación de procesos coagulación – flotación con aire disuelto, permite obtener una remoción de GyA y DQO de más del 99.5% y 90% respectivamente. El rompimiento de la emulsión se logra satisfactoriamente usando combinaciones de coagulante mineral (Sulfato de Aluminio o Cloruro Férrico) y polímeros, así como aplicando polímeros catiónicos de alto peso molecular. Sin embargo, el empleo de un polímero solamente proporciona la gran ventaja de reducir en un 50% el volumen de los lodos y además un costo unitario de tratamiento menor. Las mejores remociones del aceite se obtienen a presiones bajas en el tanque de saturación 35-40 lb/in<sup>2</sup> y con una recirculación alrededor de 7%.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- API, R.G.Gantz, *Proceedings API, Refining Department, Sour Water Studies*, vol 54, 1985.
- Eckenfelder Wesley W. (2000) *Industrial Water pollution control*. McGraw-Hill Companies, Inc.
- EPA (1984) *Development document for effluent limitations guidelines and new source performance standards for the petroleum refining point source category*, EPA-440/1-74-014-a, Washington D.C.
- European commission, Institute for perspective technological studies (Seville). (2000) *Integrate pollution prevention and control*. Reference document on best available technologies in common wastewater and waste gas, www.eippcb.jrc.es
- NALCO (1989) *Manual del agua*, Vol. 1, 2 y3, McGraw-Hill Interamericana de México, S.A. de C.V.
- WEF (1994) *Pretreatment of Industrial Wastes. Manual of practice* FD-3, USA.