

Evaluación del proceso de efluentes en refinería Esmeraldas a partir del tratamiento secundario frente al proceso de oxidación húmeda avanzada

Evaluation of the effluent process at the Esmeraldas refinery from the secondary treatment versus the advanced wet oxidation process

Karina Elizabeth Torres-Mendoza

karina.torres.mendoza@utelvt.edu.ec
<https://orcid.org/0000-0002-7673-3409>
Universidad Técnica Luis Vargas Torres de
Esmeraldas-Ecuador

Rosalba Mercedes Lara-Tambaco

rosalbalara@utelvt.edu.ec
<https://orcid.org/0000-0001-5899-4261>
Universidad Técnica Luis Vargas Torres de
Esmeraldas-Ecuador

María Elena León-Araujo

marajujo6212@utm.edu.ec
<https://orcid.org/0000-0003-2029-7107>
Instituto de Posgrado, Maestría en Ingeniería
Química Mención Procesos Químicos en la
Universidad Técnica de Manabí, Portoviejo-Ecuador

RESUMEN

El presente trabajo de investigación se ha realizado con el objetivo de evaluar el proceso de tratamiento de efluentes en la Refinería Esmeraldas a partir del tratamiento secundario frente al proceso de Oxidación Húmeda Avanzada. Mediante el método experimental se obtuvo cuatro muestras en el mes de noviembre y cuatro muestras en el mes de diciembre en las piscinas de: Homogenización, Fangos Activos, Clarificadores, y Estabilización. Analizando ocho parámetros como: pH, Temperatura, Aceite, Conductividad, Sólidos Totales Disueltos (STD), Cloruros, Fenoles, DQO. El proceso de Oxidación Húmeda Avanzada se lo realizó en una planta piloto de la empresa ecuatoriana ESECUADOR (Environmental Solutions Ecuador), que funciona con el método de Oxidación Húmeda UMWELTEK, se basa en la formación de radicales libre, por lo cual esta tecnología tiene una gran capacidad de destrucción de la materia orgánica. Se obtuvo como resultados mediante un análisis estadístico que en: Aceite, Conductividad, STD, Cloruros, y DQO, existe menor presencia con el método de Oxidación Húmeda, comprobando que esta investigación es positiva y factible en cuanto a resultados de los análisis, ya que el agua salada de la unidad de efluentes en el tratamiento secundario de la Refinería Esmeraldas es reducida grandemente en relación a los parámetros que normalmente se encuentran en el tratamiento habitual.

Palabras claves: Proceso de efluentes, oxidación, húmeda avanzada.

ABSTRACT

This research work has been carried out with the aim of evaluating the effluent treatment process at the Esmeraldas Refinery from secondary treatment versus the Advanced Humid Oxidation process. Through the experimental method, four samples were obtained in the month of November and four samples in the month of December in the pools of: Homogenization, Active Sludge, Clarifiers, and Stabilization. Analyzing eight parameters such as: pH, Temperature, Oil, Conductivity, Total Dissolved Solids (STD), Chlorides, Phenols, COD. The Advanced Moist Oxidation process was carried out in a pilot plant of the Ecuadorian company ESECUADOR (Environmental Solutions Ecuador), which works with the UMWELTEK Moist Oxidation method, is based on the formation of free radicals, for which this technology has a great capacity for destruction of organic matter. It was obtained as results through a statistical analysis that in: Oil, Conductivity, STD, Chlorides, and COD, there is less presence with the Wet Oxidation method, proving that this investigation is positive and feasible in terms of analysis results, since The salt water from the effluent unit in the secondary treatment of the Esmeraldas Refinery is greatly reduced in relation to the parameters normally found in the usual treatment.

Keywords: Effluent process, oxidation, advanced wet.

INTRODUCCIÓN

La Refinería Estatal de Esmeraldas es la planta más grande e importante del país, opera desde el año 1977 de manera continua, generando residuos y aguas residuales permanentemente, esto compromete a los directivos a Optimizar y Repotenciar el sistema de tratamiento de Efluentes, de manera que esta planta Industrial cumpla con las leyes ambientales vigentes, y sobre todo dentro de los parámetros del Plan Nacional del Buen Vivir, que en su página 21 hace referencia a la relación armónica con la naturaleza de los diferentes procesos de desarrollo.

Es por esta razón que se plantea la interrogante: ¿Resultara mejor el proceso de oxidación húmeda avanzada frente al proceso tradicional con el que trabajan en tratamiento de efluentes en Refinería Esmeraldas?

Para lograr esto, es necesario realizar la evaluación del Sistema de Efluentes de Refinería de Esmeraldas y comparar resultados frente a métodos alternativos actuales y con tecnología limpia, como el método de oxidación húmeda avanzada.

Es por esta razón el tema: "EVALUACIÓN DEL PROCESO DE EFLUENTES DE REFINERÍA ESMERALDAS A PARTIR DEL TRATAMIENTO SECUNDARIO

FRENTE AL PROCESO DE OXIDACIÓN HÚMEDA AVANZADA.", es de gran importancia para el desarrollo del País y para mejorar la protección del Ambiente.

El Sistema de Tratamiento de Efluentes en Refinería Estatal Esmeraldas, se encuentra inmerso dentro del proceso de

Repotenciación, que incluye modificaciones a nivel de los tres tratamientos primario, secundario y terciario. Cabe indicar, que esta repotenciación está dirigida a incrementar equipos manteniendo el mismo proceso de tratamiento de los efluentes.

Por lo tanto, una vez concluida la repotenciación, igual se seguirá manejando el sistema tradicional que consiste en disposición de piscinas de homogenización, tratamiento biológico de fangos activos, así como también el tratamiento terciario que consiste en Biofiltros y Filtros de arena, esto dependiendo del tipo de corriente que se esté tratando.

La presente Investigación surge ante la necesidad que tiene la Refinería Estatal de Esmeraldas de mejorar sus procesos, especialmente los que tienen relación con la afectación al ambiente. Se realizara una Evaluación del Sistema de Tratamiento de Efluentes en Refinería Esmeraldas, a partir del tratamiento secundario, en la línea de tratamiento de agua salada, donde se tomaran 4 muestras en el mes de noviembre y 4 muestras en el mes de diciembre en las piscinas de homogenización, fangos activos y clarificador, así mismo con la misma cantidad de muestras se trabajara en la planta piloto ubicada en Santo Domingo en la que encontramos el método de oxidación húmeda avanzada, mediante los resultados obtenidos de los análisis físico-químicos y bacteriológicos, permitirá definir si se debe optar o no por tecnologías más limpias para el mejorar el proceso que tradicionalmente se ha llevado en la Refinería de Esmeraldas.

Desarrollo

Agua efluente

El origen, composición y cantidad de los desechos están relacionados con los hábitos de vida vigentes. Cuando un producto de desecho se incorpora al agua, el líquido resultante recibe el nombre de agua efluente. **Origen**

Aguas efluentes:

- domésticas ⇒ resultado de actividades cotidianas de las personas
- industriales ⇒ dependen del tipo de industria

La cantidad y naturaleza de las aguas efluentes industriales es muy variada, dependiendo del tipo de industria, de la gestión de su consumo de agua y del grado de tratamiento que los vertidos reciben antes de su descarga (FISICANET).

Unidad de tratamiento de efluentes de Refinería Esmeraldas

La planta de efluentes de Refinería Esmeraldas recoge vertidos provenientes de diferentes partes de la planta, se agrupan en tres corrientes separadas e independientes, convirtiéndose en tres líneas de proceso en la planta de efluentes (Operaciones, 2012):

- Agua de proceso reciclada, que agrupa las aguas de proceso aceitosas, y las aguas sanitarias.
- Aguas de proceso saladas
- Aguas de lluvia aceitosas.

Para tratar estas aguas se tiene tres tipos de tratamiento: Tratamiento primario, Tratamiento secundario y Tratamiento terciario (ver anexo 1).

Tratamiento Primario

Es la Separación mecánica del agua y aceite (hidrocarburos) con la entrada de los efluentes a los separadores por gravedad API, que pasan al separador de placas corrugadas CPS y luego a las unidades de flotación por aire UFA.

Con excepción del separador de placas corrugadas, el resto del equipamiento es parte de la Antigua Unidad de Efluentes. Con este tratamiento primario se busca disminuir la cantidad de hidrocarburos a menos de 20 ppm y la de sólidos en suspensión a menos de 50 ppm.

Tratamiento Secundario

Luego de las unidades de flotación por aire, el efluente resultante del tratamiento primario sería bombeado a la Piscina de Homogenización, para pasar a las Piscinas de Fangos Activados, que contienen un relleno para la proliferación bacteriana, a fin de degradar los hidrocarburos remanentes.

Tratamiento Terciario

El efluente resultante del tratamiento secundario pasaría a las clarificadoras circulares y luego a un biorreactor o filtro biológico de flujo invertido (2 grupos de filtros), para la degradación de las trazas de hidrocarburos remanentes, por último, pasaría por una batería de filtros de arena.

Parte del agua obtenida mediante este sistema de tratamiento sería reciclada a la planta como reposición del agua de enfriamiento y agua a las desaladoras, en tanto que la diferencia se destinaria a la Piscina de Estabilización antes de su

descarga final al cuerpo receptor.

Descripción del proceso de la línea de tratamiento de agua salada

La ETP de salados incluye los siguientes procesos de tratamiento:

- alcantarillado de aguas residuales saladas y de entrada a la planta;
- tratamiento de agua aceitosa;
- igualación y almacenamiento de productos fuera de especificaciones;
- tratamiento biológico;
- biofiltración;
- estanques de observación y oxigenación;
- recuperación de aceite y manejo de lodos;
- paquete de dosificación de productos químicos;

Las aguas residuales aceitosas se desvían del sumidero de retorno de compensación (YME4020-T2), y del tanque de compensación (Y T4104) hacia el pozo de entrada del separador de aceite API a través del tanque de compensación. Se deberán utilizar las siguientes instalaciones para desviar de las aguas residuales aceitosas (Operaciones, 2012):

- Sumidero de retorno de compensación (Y-ME4020-T2)
- Bombas de emergencia de retorno de aguas aceitosas (YP4120 A/B)
- Tanque de compensación (Y-T4104)
- Bombas del tanque de compensación (Y-P4104 A/B)
- Bomba de aceites desnatados (Y-ME4143)
- Bomba de transferencia de aceite desnatado (Y-P4143 A/B)

Alcantarillado de aguas residuales y de entrada a la planta

Las aguas residuales saladas que se desaguaron de las desalinizadoras y de los tanques de crudo van de las tuberías de 12" y de los registros al pozo de entrada (YME4010-T3). Esta tubería de 12" incluye un dispositivo de desviación de flujo bajo FSL-4300.

En caso de que el flujo de entrada esté por encima el caudal de diseño, o alguno de los API esté fuera de servicio debido a mantenimiento, las aguas residuales se deberán bombear al tanque de compensación (Y T4104) con las bombas de retorno de emergencia de aguas aceitosas. Dependiendo del equilibrio del caudal que hay entre la planta de tratamiento de aguas residuales aceitosas y la planta de tratamiento de aguas residuales saladas, el pozo (Y-ME4010-T3) puede recibir aguas residuales de retorno desde el tanque de compensación por medio de las bombas de dicho tanque (YP4104A/B).

Tratamiento de aguas aceitosas

Separadores de aceite api

Las aguas residuales saladas que contiene el pozo de entrada fluyen hacia la sección de separación de aceite a través de una compuerta de desagüe de cada separador. La sección de separación de aceite comprende dos separadores tipo API (YME4010- ME1 A/B) que operan por gravedad con un raspador - desnatadora de fondos igual que el de la planta de tratamiento de aguas residuales aceitosas.

El aceite desnatado recogido por las desnatadoras de la tubería va hacia el sumidero de la bomba contigua (Y-ME4011-T1), y luego se bombea al tanque de desechos aceitosos utilizando las bombas de aceite (Y-P4011 A/B).

El raspador de fondos recoge los lodos oleosos asentados en la parte inferior de los separadores API, en la tolva de lodos, y luego los envía al sumidero de lodos oleosos (Y-ME4012-T2) a través de las tuberías subterráneas de lodos; dichas líneas están equipadas con válvulas de corredera auxiliar y sistemas de limpieza con aire y agua.

Los lodos oleosos que contiene el sumidero se bombean al paquete de tratamiento de lodos oleosos (Y-ME4151) junto con la línea de lodos del DAF. El efluente tratado va de los separadores API a los CPS para una mayor separación de aceite.

Separadores de aceite – Placas Corrugadas – CPS

En general, el efluente del separador de gravedad, tal como los separadores API, contiene glóbulos de aceite menores a 150 micrones; además, las placas corrugadas del CPS separan dichos glóbulos de aceite.

El flujo de aceite separado por las placas corrugadas varía con la concentración de aceite de la entrada. Las desnatadoras ajustables recogen el aceite separado en el CPS y luego lo envían al sumidero de la bomba de aceite.

El agua procedente de los separadores de placas corrugadas, CPS, llega por gravedad a las arquetas de floculación, donde se dosifican los reactivos: cal y polielectrolito para, pasar arquetas de bombeo (Y-ME4011-T3 A/B) por gravedad.

Flotación por aire disuelto (DAF)

En general, el efluente del CPS contiene glóbulos de aceite menores a 50 ~ 80 micrones; además, el DAF separa dichos glóbulos. El efluente va del CPS hacia los sumideros de alimentación a floculación (Y-ME4011-T3 A/B), y luego se bombea hacia los tanques de coagulación (Y-ME4011-T5 A1/B1) utilizando bombas de alimentación a flotación (Y-ME4011-P4A/B/C/D) bajo el regulador de flujo por FT4011/4012, el cual está adaptado en las tuberías de entrada de cada tanque de coagulación y floculación se llevan a cabo en dos secuencias paralelas que constan de dos tanques para cada una (Y-ME4011-T5 A1/B1 y Y-ME4011-T5 A2/B2) con agitadores

Se instala un medidor de pH AT-4304 y AT-4305 en cada tanque de coagulación con alarma que indique alto y bajo en el tablero de control. El efluente floculado va hacia los tanques de DAF (ME7-ME4011-Y A/B).

El efluente tratado va del tanque de DAF al sumidero de transferencia (Y-ME4013-T5) y luego se bombea al tanque de aireación (Y-ME4013-T1) utilizando las bombas de transferencia (Y P4013 A y B).

Los lodos oleosos desnatados y de fondos van al sumidero de lodos a flotación (YME4011-T2) y luego se bombean al paquete de tratamiento de lodos oleosos (YME4151) con las bombas de lodos de flotación (Y-ME4011-P5 A / B).

Igualación y almacenamiento de vertimientos fuera de especificaciones

El tanque de igualación recibe varias corrientes de alimentación de aguas residuales como:

- aguas residuales saladas del sumidero de transferencia (YME4013- T5),
- aguas residuales de lavado del sumidero de aguas residuales (Y-ME4014-T5),
- agua de vertimientos fuera de especificaciones del estanque de oxigenación (YME4145),
- sobrenadante/filtrado del sumidero de desagüe de los trabajos (Y-ME4148),
- agua de vertimientos fuera de especificaciones del paquete de tratamiento de lodos oleosos (Y-ME4151), y
- agua neutralizada del nuevo paquete del sistema de desmineralización de agua (Y-ME7030).

En operación normal, el tanque de igualación (Y-ME4012-T1) se deberá regular para que tenga un nivel de funcionamiento normal lo más bajo posible, a fin de suministrar suficiente volumen de compensación.

El tanque de igualación está equipado con un sistema de difusión de aire (Y-ME4012ME1 C) y ventiladores de aire (Y-ME4012-C1 A/B) para mezclar el contenido de manera uniforme.

En este tanque se encuentran instalados: un medidor de conductividad (AT-4351) y un medidor de pH (AT-4352) que cuenta con indicador en el tablero de control y alarmas de alto/bajo. Las aguas residuales mezcladas del tanque se bombean al de aireación (YME-4013-T1) a través de la tubería de 8" que tiene una válvula reguladora de flujo FV4353, utilizando las bombas del tanque de igualación (Y-ME4012-P1 A / B). Es necesario regular el caudal de alimentación con base en la cantidad de COD del influente y la condición del proceso de tratamiento biológico.

Tratamiento biológico

El sistema de tratamiento biológico consta de: estanque de aireación (Y-ME4013T1), clarificadora (Y-ME4013-T2) y sumidero de recirculación (Y-ME4013-T3) que cuenta con bomba de reciclaje de lodos (Y-ME4013-P2 A/B). El sistema de tratamiento biológico está diseñado para dar cabida a todos los flujos de proceso normal igualados por los sistemas de aguas arriba.

Estanque de aireación

El estanque de aireación (Y-ME4013-T1) posee tres canales en serie, en los cuales se suministra aire por los ventiladores de aireación (Y-ME4013-C1 A/B/C). Lo anterior se realiza a través de las tuberías de 14" del cabezal que distribuye el aire a cada uno de los canales. En cada ramal del canal se encuentran instalados una válvula de regulación manual y medidores de flujo locales.

El sistema de difusión de aire (A Y-ME4013-ME1) que cuenta con difusores de burbuja fina tipo membrana está instalado en la parte inferior del estanque para distribución de aire de ventilación hacia el canal.

Existen dos analizadores de oxígeno disuelto (AT-4355 y AT-4356) instalados en el primero y tercero de los canales del estanque, los cuales tienen alarmas en el tablero de control que indican los niveles alto y bajo del oxígeno disuelto. Asimismo, hay un medidor de pH (AT-4360) instalado en el tercer canal del estanque, el cual cuenta con alarmas en el tablero de control que indican el valor alto y bajo del pH.

Las líneas de distribución de agua se instalan en el estanque para eliminar la espuma que se pudiera formar posiblemente en la superficie del agua.

Clarificador

El efluente va del estanque de aireación hacia la clarificadora (YME4013- T2). Esta es de tipo circular y tiene un raspador de fondo y superficie (Y-ME4013-ME2 A). El puente giratorio que sostiene los raspadores está provisto de accionamiento periférico.

El flujo entra hacia la parte inferior de la clarificadora y pasa por una columna central hasta un anillo de distribución de desagüe situado a nivel de la superficie del agua. De este modo, se obtiene una distribución uniforme de la alimentación. Además, el anillo central está rodeado por un deflector de metal para forzar al agua a que descienda y así facilitar el asentamiento del sólido en el flujo de alimentación.

Además, la clarificadora está equipada con un sistema de eliminación de espuma y desechos flotantes, el cual consiste básicamente en un sistema de desnatadoras de superficie que los aleja hacia un contenedor de impurezas flotantes colocado alrededor de la clarificadora. El efluente de la clarificadora se desborda a través del vertedero de aforo en V y se descarga al canal circular periférico exterior para su captación. El efluente va hacia el sumidero de alimentación a biofiltración (Y-ME4014-T4) a través de la tubería de 12".

Los lodos asentados en la parte inferior de la clarificadora se recogen en un pozo con el raspador de fondos y luego van hacia al sumidero de recirculación (Y-ME4013-T3) a través de la tubería subterránea de 8".

Los lodos recogidos en el sumidero tienen dos procesos alternativos. El primero es la recirculación biológica de los lodos hacia el estanque de aireación a fin de mantener la masa biológica y estabilizar el sistema biológico.

Dicha recirculación se lleva a cabo con las bombas de reciclaje de lodos que están instaladas en el sumidero, utilizando la tubería de 8".

El sistema de control permite regular el caudal necesario en todo momento. El segundo consiste en enviar el exceso de lodos al tanque de estabilización (Y-T4146) a través de la tubería de 4", la cual tiene un sistema de control que consiste en un transmisor de flujo FT- 4363 con indicador de salida FQI-4364 en el tablero de control, y una válvula reguladora HV-4731. El sistema de control permite regular el caudal que va al tanque de estabilización.

Las impurezas flotantes recogidas con el raspador de superficie se envían al sumidero de recirculación (Y-ME-4013-T3) a través de la tubería de 4".

El sumidero de reciclaje recibe los lodos biológicos de la planta de tratamiento de aguas residuales aceitosas a través de la línea de derivación de 8", a fin de mantener la concentración de la biomasa en el estanque de aireación.

Además, la línea de ácido fosfórico de 1" se conecta al tanque de aireación para el servicio de nutrientes.

Biofiltración

El efluente de la clarificadora se envía al sumidero de alimentación a biofiltración, y luego se bombea a la torre de biofiltración de la primera etapa (YME4014-ME1A) con las bombas de alimentación a biofiltración (Y-ME4014-P2 A/B). El sistema de biofiltración incluye un proceso que consta de dos etapas de biofiltración con filtros de tipo flujo ascendente según se indica a continuación.

- Torre de biofiltración (1.ª etapa) (Y-ME4014-M1 A)
- Torre de biofiltración (2.ª etapa) (Y-ME4014-M2 A) - Ventiladores:
 - Proceso de la 1.ª etapa (Y-ME4014-C1)
 - Proceso de la 2.ª etapa (Y-ME4014-C2)
 - Lavado inverso de la 1.ª y 2.ª etapas (Y-ME4014-C3)
- Bombas:

Bombas de lavado inverso de la 1.^a y 2.^a (Y-ME4014-PI A/B)

Bombas de sólidos de aguas residuales (Y-ME4014-P4 A/B)

El flujo se bombea a la primera etapa de biofiltración para un mayor tratamiento de eliminación de sólidos orgánicos suspendidos y una nitrificación parcial. El efluente de la primera etapa pasa a la segunda etapa de biofiltración por gravedad, y se completa el proceso de nitrificación.

El efluente de las torres de biofiltración también pasa al estanque de observación (Y-ME4015-T1) por gravedad a través de la tubería de 8".

Estanques de observación y oxigenación

Se trata de una instalación general para la ETP de aceitosos y la ETP de salados, esta se deberá operar en su totalidad después de terminar la ETP de aceitosos. El estanque de observación recibe el agua tratada final del sistema de filtración de arenas que está en la planta de tratamiento de aguas residuales aceitosas, así como las aguas residuales tratadas en el sistema de biofiltración que está en la planta de tratamiento de aguas residuales saladas.

El agua que contiene el estanque se bombea hacia el de oxigenación (Y-ME4145) para la eliminación final de la materia orgánica que queda en el agua tratada utilizando las bombas de descarga de agua (Y-ME4015-P1 A/B/C).

El agua que contiene el estanque de oxigenación se bombea hacia el Río Esmeraldas a través de la línea de 10" utilizando las bombas de dicho estanque (Y-P4145 A/B/C).

Se debe revisar el nivel del agua del tanque de igualación y ajustar la posición de la válvula antes de hacer el desvío.

El sistema de supervisión de la calidad del agua, el cual consta de transmisor de temperatura (TT-4793), analizador COD (AT- 4795), medidor de conductividad (AT4797) y medidor de pH (AT- 4799), se encuentra instalado en un cobertizo del analizador, y la línea de muestreo para la supervisión de la calidad del agua se ramifica desde la tubería de descarga de 10".

Tanque de compensación

Se trata de una instalación general para la ETP de aceitosos y la ETP de salados. Esta se operará en su totalidad después de terminar la ETP de aceitosos. En operación normal, el tanque de compensación recibe agua pluvial aceitosa contaminada del área de la FCC y CDU-1, CDU-2 y Merox y HDS y CCR.

Con el fin de reducir la cantidad de agua aceitosa contaminada que va al estanque de tierra de aguas pluviales existente, las zanjas abiertas que hay alrededor de dichas áreas se sustituyen con un nuevo sistema de zanjas proporcionando una nueva zanja de concreto, la cual puede separar de manera adecuada el agua aceitosa posiblemente contaminada del agua de lluvias.

Las precipitaciones que sobrepasen de 1/4" se desvían de manera automática hacia las zanjas de aguas pluviales y fluyen hacia el estanque de tierra de aguas pluviales a través de la compuerta de descarga regulada por nivel.

El aceite separado en la superficie del tanque deberá desaguarse periódicamente en el sumidero de aceite desnatado (Y ME4143) con tres grifos calibradores de 8" ubicados a una elevación de 30, 60 y 90% con respecto al tanque.

El aceite desnatado que se almacena en el sumidero de aceite desnatado se bombea al tanque de desechos aceitosos (Y T4003), y el agua que quedó en el tanque de compensación se bombea a la ETP de aceitosos o a la ETP de salados teniendo en cuenta el equilibrio del caudal de operación.

Sistemas de recuperación de aceite y de tratamiento de lodos

Se trata de una instalación general para la ETP de aceitosos y la ETP de salados. Esta se operará en su totalidad después de terminar la ETP de aceitosos.

Recuperación de aceite

El aceite desnatado de los separadores API y CPS se recoge en YME4011-T1 y luego se bombea a Y-T4003 para su recuperación.

Tratamiento de Biolodos

Existen dos tipos de fuentes de lodos de la ETP. Una son los biolodos del proceso de lodos activados y la otra los lodos oleosos del proceso de DAF.

Los biolodos se producen como resultado de microorganismos que crecen en el estanque de aireación. Estos se asientan y separan en la clarificadora, y posteriormente se transfieren al tanque de estabilización (Y-T4146) como lodos de desecho activados (WAS) o biolodos en exceso.

Los ventiladores del tanque de estabilización oxidan los lodos activados que contiene un sistema de difusión de aire.

Los biolodos estabilizados se bombean de forma periódica al paquete del sistema, filtro de banda de presión (BPF) para la deshidratación de lodos por medio de las bombas de alimentación a deshidratación (Y-T4146-P1 A/B).

Los lodos deshidratados bombean a la tolva de lodos con compuertas automáticas. y luego se bombea para pasar al tanque de igualación.

Tratamiento de lodos oleosos

Los lodos oleosos que se producen en los separadores API y en las unidades de DAF se recogen en los tanques de desechos aceitosos (Y-ME4151-T1 A/B) que se encuentran ubicados en área cubierta para el paquete de tratamiento de lodos oleosos a través de la multitrituradora y las rejillas de vibración.

Los lodos oleosos se dividen en tres productos (aceite, agua y lodo) como resultado de la separación de aceite por el decantador y las centrifugadoras del paquete.

El aceite separado del paquete se almacena en el tanque de aceite tratado (Y-ME4151T13) y luego se bombea al tanque de desechos aceitosos (Y T4003).

El agua separada del paquete se almacena en el tanque de agua tratada (Y-ME4151T14) y luego se bombea al tanque de igualación (Y-ME4012-T1) o al estanque de oxigenación (Y ME4145) o a los sumideros de alimentación a flotación (Y-ME4011-T3 A/B) de acuerdo con el contenido de aceite del agua tratada. Se instala un enfriador de aire para el enfriamiento de la línea de agua tratada.

Lodos oleosos separados se vierten en dos charolas de lodos que se deberán eliminar periódicamente en camiones (por otros).

Paquete de dosificación de productos químicos

Se proporcionan tres sistemas de dosificación química para la planta de tratamiento de aguas residuales como se indica a continuación.

- Sistema de alimentación cáustico por DAF de productos salados
- Sistema de alimentación con alumbre por DAF de productos salados
- Sistema de alimentación con polímero por DAF de productos salados

La alimentación con NaOH se realiza con las bombas de alimentación (Y-ME4011-P6 A/B). Las bombas transfieren el NaOH a los tanques de coagulación (Y-ME4011-T5

A1/ B1). La alimentación con alumbre se realiza con las bombas de alimentación (YME4111-P1 A/B/C). Las bombas transfieren el alumbre a los tanques de coagulación (Y-ME4011-T5 A1/ B1). La alimentación con polímero se realiza con las bombas de alimentación (Y-ME4011-P2 A/B/C).

Las bombas transfieren el polímero a los tanques de floculación (Y-ME4011-T5 A1/B1). Los polímeros se deberán entregar en contenedores de 1 tonelada IBC o en tambores de 220 L, según corresponda.

Variables del proceso

Temperatura

La temperatura de las aguas residuales de la ETP se deberá regular a menos de 60 °C para incrementar la separación de aceite/agua y reducir la contaminación por vapor de la zona ETP mediante vaporización de hidrocarburos.

Sobre todo, es importante regular la temperatura por debajo de los 40 °C antes de los tanques de aireación para proteger la reducción de la bioactividad.

Si la alimentación con aguas residuales es superior a 40 °C en el estanque de aireación, las aguas residuales sin tratar pueden ser arrastradas hacia los estanques de observación y oxigenación.

pH

El pH de las aguas residuales entrantes de la ETP de salados debe variar entre 5 y 9 para mantener la bioactividad del tanque de aireación. Si el valor del pH de las aguas residuales entrantes es inferior al neutro, se deberá ajustar de forma manual en el tanque de coagulación.

Tecnologías alternativas de tratamientos de Efluentes

Es necesario trabajar en el desarrollo de tecnologías avanzadas que permitan tratar las aguas para reducir y eliminar

(según el caso) nuevos contaminantes. Por ello, la tendencia en los últimos años ha sido el desarrollo de tecnologías emergentes basadas en membranas y oxidación avanzada (Franklin, 2013).

Incineración

Consiste en la oxidación térmica completa del residuo en fase gas y a temperatura elevada. Es un método útil únicamente cuando se trata de pequeñas cantidades de aguas con una concentración elevada de contaminantes oxidable. En caso contrario, los costes de operación asociados a la necesidad de utilizar un combustible auxiliar, se vuelven excesivos y puede ser una buena elección tecnológica cuando se utiliza en combinación con una operación de separación previa que concentre el contaminante, por ejemplo, una ultrafiltración. Aun así, en el tratamiento de efluentes líquidos resulta una técnica costosa además de impopular (Rodríguez & León, 2006).

Oxidación húmeda

El rápido desarrollo de las tecnologías, tan habitual en la actualidad, y de los nuevos productos industriales en continuo cambio y mejora, lleva aparejado consigo el incremento de la cantidad y el número de residuos sólidos y peligrosos generados. Esta generación de residuos con características más complejas y muchas veces desconocidas, conlleva un aumento del riesgo potencial de contaminación ambiental. Surge, pues, la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías como la oxidación húmeda, para tratar en un futuro la mayoría de los residuos generados en actividades industriales de una forma eficiente y a un coste económico y medioambiental razonable (Xavier Ellías Castell, 2012).

La oxidación húmeda consiste en destruir compuestos orgánicos de elevada DQO, mediante la acción del oxígeno a elevada presión y temperatura, transformándolos en dióxido de carbono y otros compuestos biodegradables.

El proceso se realiza a temperaturas comprendidas entre 175 y 350 °C y a presiones que oscilan entre 20 y 100 atmósferas. La reacción es exotérmica y una vez iniciada, permite su mantenimiento, reduciéndose considerablemente el consumo de combustible. Una de las aplicaciones principales de esta tecnología reside en la gestión de aguas residuales no biodegradables y de muy elevada DQO. Es un proceso muy eficiente que debe trabajar a alta presión, por lo que se requiere de energía para comprimir el oxígeno. Las principales características de un proceso de oxidación avanzada son (Castells, 2009):

- Elevada disolución del oxígeno.
- Gran velocidad de reacción.
- Elevada eficacia en la eliminación de contaminantes.
- Genera CO₂ y H₂O como productos mayoritarios.

Clasificación de los procesos de Oxidación Húmeda (OH)

Los procesos de oxidación húmeda se pueden clasificar en:

• Procesos térmicos

En los que los compuestos orgánicos son degradados mediante reacciones de oxidación a elevada presión y temperatura, generalmente a través de mecanismos en los que intervienen radicales libres. Son los que se hallan más difundidos y se aplican a aguas con contenido de cargas orgánicas de hasta 200.00 mg/l de DQO. A su vez, estos procesos se subdividen en: OH subcrítica, OH catalítica y OH supercrítica (Ellías Castell, 2012).

• Procesos avanzados de oxidación

Son aquellos que utilizan condiciones menos severas de operación a cambio de emplear especies de alto poder oxidante. Al contrario de los anteriores no son adecuados para tratar aguas de elevada carga orgánica, siendo empleadas generalmente en la adecuación de aguas subterráneas y superficiales poco contaminadas. A su vez, estos procesos se subdividen en: Ozonización, fotoxidación y fotocatalisis (Ellías Castell, 2012).

En los siguientes apartados se lleva a cabo una ligera definición y aplicación de cada uno de ellos.

Procesos Térmicos

Oxidación húmeda subcrítica

También denominada OH convencional, fue la primera en surgir y se trata de un sistema económico y versátil. En general, el nivel de mineralización conseguido hace necesario un tratamiento biológico posterior, por lo que precisa de un nivel de investigación importante (Ellías Castell, 2012).

La oxidación húmeda es un proceso clásico de tratamiento que se ha venido aplicando desde hace más de cincuenta

años y en el cual la materia orgánica, soluble o en suspensión, se oxida con oxígeno disuelto procedente de aire o corrientes gaseosas enriquecidas en oxígeno. La química del proceso transcurre por vía radicalaria, de forma que son los radicales formados a partir del oxígeno, los que reaccionan con la materia orgánica.

Por este motivo, la oxidación húmeda, tanto catalítica como no catalítica, se incluye a veces entre los procesos avanzados de oxidación, cuya característica definitoria es la implicación de radicales hidroxilos como agentes oxidantes indirectos. Aquí se ha reservado, sin embargo, la denominación de avanzados para los procesos basados específicamente en la promoción de radicales hidroxilos.

La temperatura de tratamiento de los procesos de oxidación húmeda es función de la naturaleza de los compuestos que se deben degradar, pero en general oscila entre 150 y 350°C con una presión de operación entre 20 y 200 bar dependiendo esencialmente de la temperatura. El rendimiento de la oxidación, medido como porcentaje de demanda química de oxígeno oscila entre el 75 y el 90%. La oxidación húmeda se puede aplicar en corrientes cuyo contenido en materia oxidable oscile entre 500 y 15000 mg/L de demanda química de oxígeno y se vuelve autotérmica para valores de demanda química de oxígeno superiores a 20 g/L (Rodríguez & León, 2006).

Oxidación húmeda Catalítica

Emplea condiciones de trabajo más suaves que la OH convencional gracias a la acción de catalizadores y presenta ventaja que logra la oxidación total de los compuestos orgánicos, si bien a costes operacionales más elevados.

Uno de los inconvenientes estriba en el hecho de que la mayoría de los catalizadores están formados por óxidos de metales pesados que pueden lixiviar con la propia agua tratada, con el problema adicional de la recuperación del catalizador (Xavier Ellías Castell, 2012).

En casos en los que sea necesario alcanzar una tasa de mineralización alta, el proceso de oxidación húmeda se puede llevar a cabo en presencia de catalizadores con el fin de acelerar la velocidad de la reacción de degradación de los compuestos orgánicos. La oxidación húmeda catalítica (CWAO) es capaz de mineralizar la práctica totalidad de los contaminantes orgánicos junto con compuestos inorgánicos tales como cianuros y amoníaco y como la oxidación húmeda, puede utilizar aire u oxígeno como agente oxidante. El catalizador hace posible la operación en condiciones de temperatura y presión más moderadas que las de la oxidación húmeda no catalítica y, por tanto, mejorar el balance económico del proceso. Los catalizadores suelen ser metales u óxidos metálicos soportados, pero también se han estudiado otras sustancias, tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos. La oxidación húmeda catalítica permite llevar a cabo la oxidación de compuestos orgánicos en agua a presión moderada (en cualquier caso, superior a la presión de vapor del agua y en general en el rango 15-50 bar) y a una temperatura comprendida entre 120°C y 250°C, que es función esencialmente del tipo de catalizador. La eficacia del proceso en cuanto a la reducción de DQO puede oscilar entre el 75% y el 99%: el catalizador permite alcanzar grados de oxidación elevados o trabajar con menores tiempos de residencia a eficacia reducida, un equilibrio que decide el tipo de contaminante a eliminar. La oxidación húmeda catalítica está particularmente indicada en el caso de efluentes concentrados (demandas químicas de oxígeno mayores que 10000 mg/L, para las cuales el proceso no requiere aporte. El proceso no es eficaz económicamente frente a los procesos avanzados de oxidación en el caso de efluentes con baja carga orgánica (demandas químicas de oxígeno menores que 5000 mg/L) (Rodríguez Antonio, León Pedro, 2006).

Oxidación húmeda supercrítica

Se fundamenta en las propiedades que presenta el medio de reacción por encima del punto crítico del agua ($T_c = 373,98$ C, $P_c = 220,55$ atm). En estas circunstancias el agua se comporta como un fluido que presenta un coeficiente de difusión típico de un gas y una velocidad de transferencia de materia propia de un líquido, lo que se traduce en que la oxidación tiene lugar en fase homogénea sin limitaciones en la transferencia de materia, lo que conduce a una rápida y total oxidación de los compuestos orgánicos. El principal inconveniente radica en las severas condiciones de trabajo y la alta corrosión del agua supercrítica (Xavier Ellías Castell, 2012).

En los procesos de oxidación húmeda mencionados hasta ahora el oxidante primario debe atravesar la interface gas-líquido. Esto impone limitaciones al diseño de reactores puesto que debe de tenerse en cuenta una posible limitación a la velocidad de transferencia de materia. Si se rebasa el punto crítico del agua (647.096 K, y 22.064 MPa) desaparece la diferencia entre fases a la vez que los coeficientes de transporte alcanzan valores elevados, lo que permite operar con velocidades de oxidación elevadas. De esta forma, los compuestos orgánicos tóxicos y refractarios a la oxidación pueden degradarse con gran eficacia a temperaturas comprendidas entre 400 y 650° C con tiempos de residencia muy pequeños (30-90 s).

Además, el proceso permite tratar efluentes con contaminantes muy diversos, incluyendo metales, que son transformados en sus óxidos. Por otro lado, la presión que requiere oxidación supercrítica es muy elevada y en las condiciones de presión y temperatura de la operación existe una fuerte incidencia de la corrosión debida a la oxidación de halógenos, fósforo y azufre, factores ambos que fuerzan a utilizar materiales costosos. Finalmente, en agua supercrítica la

solubilidad de muchos compuestos inorgánicos es pequeña, por lo que las sales tienden a depositarse en el reactor y en las conducciones ocasionando problemas de erosión y taponamiento.

De nuevo es conveniente indicar, que la diferencia entre procesos de oxidación directa y procesos avanzados de oxidación es bastante arbitraria y que se ha reservado la denominación de "avanzados" para los procesos basados en la generación de radicales hidroxilos en su versión más restrictiva (Rodríguez Antonio, León Pedro, 2006).

Procesos avanzados de Oxidación

Ozonización

Se lleva utilizando desde hace bastante tiempo en particular para la potabilización del agua. Recientemente ha cobrado mayor importancia ya que se ha descubierto que, usando el O_3 como pretratamiento, los contaminantes tóxicos iniciales se transforman en compuestos fácilmente biodegradables. El principal inconveniente consiste en la capacidad de producir in situ del ozono, por esto se ha desarrollado el sistema de tratamiento mixto $O_3 + H_2O_2$ (Ellías Castell, 2012).

Fotooxidación

Es para el caso de tratamiento de aguas residuales, el complemento a la ozonización. Para aumentar la velocidad de oxidación, el agua se somete a la radiación ultravioleta lo que se traduce en un aumento de los radicales hidroxilos. El proceso combinado ozono/UV es el más antiguo de los sistemas de oxidación avanzada (Ellías Castell, 2012).

Fotocatálisis

La radiación UV se emplea para excitar un catalizador sólido metálico creando cargas positivas y negativas en su superficie. Las cargas positivas fotogeneradas provocan la oxidación de los compuestos orgánicos, mientras que las negativas consiguen la reducción del oxígeno y de los cationes metálicos (Ellías Castell, 2012).

Esquema de la planta piloto con el método de oxidación húmeda

Es necesario recalcar que este proceso ha sido desarrollado a nivel de planta piloto, que puede ser reproducida a gran escala.

Fundamentos científicos de la tecnología

Los Reglamentos Ambientales Internacionales actualmente exigen que el tratamiento de los materiales tóxicos y contaminantes deba tener como finalidad la destrucción de los mismos y la conversión en compuestos que sean inertes y no sean tóxicos para la salud humana y para el medio ambiente.

1. Destrucción a elevadas temperaturas.
2. Destrucción por medio de procesos de Oxidación Húmeda.

La-destrucción-a elevadas temperaturas presenta varios inconvenientes como, costos elevados y generación de compuestos altamente tóxicos como dioxinas. Por otra parte, los tratamientos por medio de Oxidación Húmeda han demostrado que son muy eficientes para tratar los contaminantes de diferentes tipos.

En los países desarrollados los tratamientos por Procesos de Oxidación Avanzada (Advanced Oxidation Processes, AOP) son considerados como la Mejor Tecnología Disponible (Best Available Technology, BAT). Entre las tecnologías AOP tenemos los procesos de Oxidación Húmeda que se basan en la destrucción de contaminantes mediante la utilización de agentes oxidantes y de catalizadores.

Este tipo de proceso es muy eficiente y es capaz de oxidar y mineralizar todo tipo de moléculas orgánicas, dando como componentes finales anhídrido carbónico, agua e iones inorgánicos.

El proceso de Oxidación Húmeda UMWELTEK se basa en la formación de radicales libres, por lo cual esta tecnología tiene una gran capacidad de destrucción de la materia orgánica.

Estos radicales descomponen la materia orgánica hasta convertirla en compuestos simples y no contaminantes como agua y anhídrido carbónico.

La formación de los radicales se produce por la acción de los catalizadores utilizados y los parámetros de operación del proceso. La baja biodegradabilidad o la alta toxicidad de las aguas residuales no influyen en la eficiencia de la descontaminación realizada por medio de la tecnología UMWELTEK. Los materiales tóxicos orgánicos como fenoles y aromáticos son destruidos en su totalidad.

Los radicales libres actúan también sobre los compuestos inorgánicos oxidándolos hasta convertirlos en compuestos inertes y estables (ej. sales).

Tecnología a utilizarse

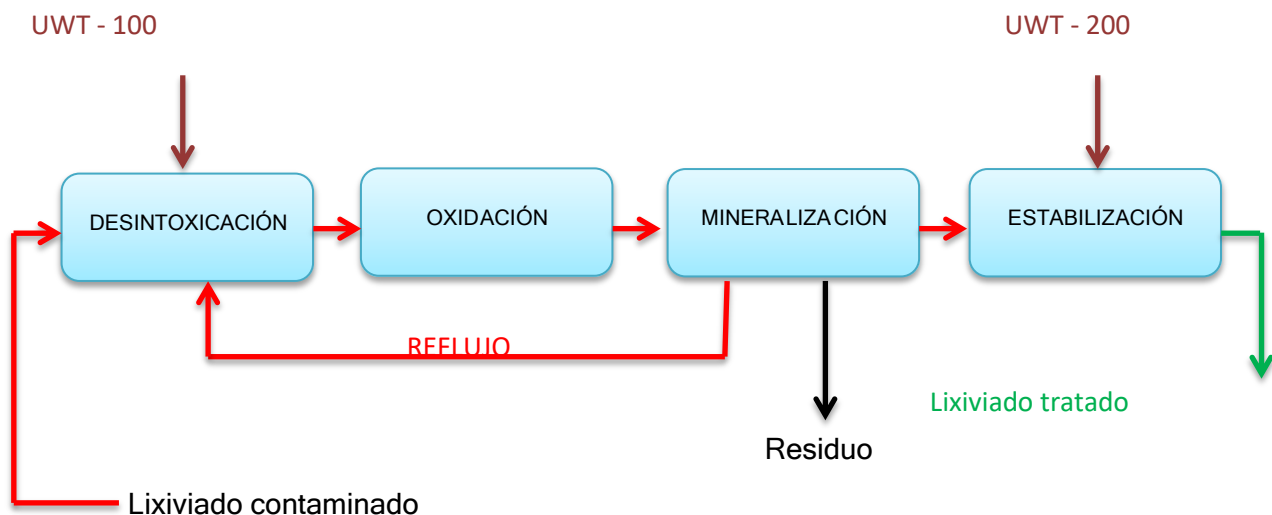
Del análisis de los tipos de contaminantes que están presentes en las aguas residuales se puede deducir que a pesar de que su concentración es relativamente baja (menor al 10% en peso), la diversidad y los tipos de contaminantes existentes requiere de tecnologías que sean muy eficientes, que sean económicamente competitivas y que no produzcan efectos dañinos al medio ambiente y a la salud humana.

El tratamiento más apropiado de oxidación avanzada para aguas de efluentes de refinerías, debe incluir los siguientes procesos:

- Desintoxicación;
- Oxidación;
- Mineralización; y
- Estabilización

Este proceso no requiere de sistemas de almacenamiento o de tratamiento al aire libre, como piscinas de aireación, sino que el tratamiento se realiza en recipientes cerrados sin ningún tipo de emisiones al ambiente durante su operación. Además, el proceso de descontaminación requiere un tiempo total de aproximadamente 1 hora. El Diagrama de Flujo del proceso es el siguiente:

Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de oxidación húmeda avanzada.



Desintoxicación

Los principales contaminantes contenidos en las aguas residuales, industriales o lixiviados presentan una alta toxicidad para la salud humana y para el medio ambiente; por lo cual se requiere desintoxicarlo para disminuir sus efectos tóxicos y también para evitar que se formen compuestos altamente tóxicos durante el proceso de tratamiento.

La desintoxicación consiste en mantener bajo control y en ciertos rangos de operación varios parámetros como: pH, temperatura, potencial de óxido-reducción y concentración de catalizadores.

Oxidación/Mineralización

La Oxidación/Mineralización son los procesos de descomposición o mineralización, mediante el cual las moléculas de los contaminantes son convertidas en compuestos simples como agua, anhídrido carbónico, carbono orgánico y nitrógeno molecular. Otras moléculas como el azufre y los metales existentes son convertidas en compuestos no-tóxicos y estables.

Estabilización

Previo a la deposición de las aguas residuales o lixiviados en el medio ambiente, este producto debe ser tratado para que sus propiedades físicas, químicas y biológicas no afecten negativamente a los ecosistemas circundantes. Además, sus componentes no deben sufrir alteraciones al ser depositados en el medio ambiente.

Calidad del agua residual tratada

Luego del tratamiento de descontaminación el líquido resultante es inodoro, de color transparente y no es tóxico para la vegetación, los animales y la salud humana.

Descripción del proceso de oxidación húmeda avanzada

El proceso de oxidación húmeda avanzada consta de varios equipos, los cuales son:

- Reactor 1
- Reactor 2
- Agitadores
- Condensador
- Fuente de calor

En el reactor 1 (UWT-100) se carga el efluente contaminado, al igual que el grupo de catalizadores compuestos por sales acéticas, sales de hierro, y un fuerte oxidante como el agua oxigenada, la reacción se realiza a 90 °C aproximadamente y 1 atmósfera de presión, con agitación constante, el tiempo de retención de la masa reaccionante es aproximadamente 45 minutos.

El reactor 1 comprende las etapas de Desintoxicación, Oxidación y Mineralización, parte del líquido resultante es retornado como reflujo hacia UWT-100, con el fin de enriquecer las reacciones de desdoblamiento de las cadenas largas. La otra parte de producto es enviado al reactor 2 (UWT-200), en donde se realiza el proceso de estabilización de los productos.

Dentro del proceso de mineralización existe la formación de residuos sólidos compuestos por todas las sustancias contaminantes que no se desdoblaron en el reactor 1. El porcentaje de residuos es pequeño y de aproximadamente 0,1 % del volumen total de alimentación.

Estos residuos sólidos se encuentran de forma mineral, totalmente inertes, y en su disposición final se pueden usar como rellenos en construcciones civiles.

El producto saliente del UWT-200 es enfriado mediante un condensador, quedando un efluente de gran calidad, que puede ser descargado a las fuentes hídricas cercanas, o en su defecto podrían ser reutilizadas.

Metodología

La Refinería Esmeraldas (RE), se encuentra ubicada en la Región del Litoral, Provincia de Esmeraldas a siete kilómetros de la ciudad del mismo nombre en dirección suroeste junto a la vía que conduce al Cantón Atacames.

Las instalaciones se encuentran a 300 m de Río Teaone, a 3 km del Río Esmeraldas y a 3.8 km del Océano Pacífico en línea recta y abarcan un área de 136 hectáreas.

Fue construida por el consorcio japonés Sumitomo Chiyoda e inaugurada en marzo de 1977 con capacidad para procesar 55000 barriles de petróleo diarios, procedentes de la Región Amazónica.

En 1987, se realizó la primera ampliación con la que se logró procesar 90000 barriles diarios. Para 1997, se concluyó la segunda ampliación, incrementando la capacidad de procesamiento en 20000 barriles por día.

Actualmente, la refinería está equipada con instrumentación electrónica de punta y funciona en base a un cerebro automatizado conocido como Sistema de Control Distribuido Master (DCS), el cual fue creado para el control y monitoreo automático de los procesos de refinación de petróleo.

Para la obtención de sus productos, la Refinería Esmeraldas, está conformada por las siguientes Unidades de Proceso, las mismas que están agrupadas de manera lógica de acuerdo a la secuencia que sigue el petróleo en el proceso de refinación e industrialización. Estas son:

Unidad no catalíticas 1: Destilación Atmosférica 1, Destilación al Vacío 1, Reductora de Viscosidad 1, Oxidación de Asfaltos.

Unidad no catalíticas 2: Destilación Atmosférica 2, Destilación al Vacío 2, Reductora de Viscosidad 2.

Unidad catalíticas 1: Cracking Catalítico Fluido (FCC), Concentración de Gases (GASCON), Merox LPG y Merox Gasolina

Unidad catalíticas 2: Merox Jet-Fuel, Isomerizadora, Hidrodesulfuradora de Naftas (HDT) y Reformadora Reg. Continua de Catalizador (CCR).

Unidad catalíticas 3: Hidrodesulfurizadora de Diesel (HDS), Tratamiento de Gas Combustible 1 y 2, Tratamiento de Aguas Amargas 1 y 2 y Recuperación de Azufre 1 y 2.

Unidad terminales: Almacenamiento y Transferencias, Llenaderas.

Unidad de utilidades: Generación de vapor, Generación Eléctrica, Sistema de distribución de combustibles y Sistema de Aire.

Unidad de tratamiento de aguas: Agua cruda, Agua Clarificada, Agua Filtrada, Agua Desmineralizada, Agua de Enfriamiento y Efluentes.

Sistema de TEAS

En la Refinería de Esmeraldas sus principales productos son: Gas licuado de petróleo (LPG), Gasolinas de 80 y 89 octanos (extra y super), Diesel 1 y 2, Jet fuel, Fuel Oil (N° 4, consumo nacional, N° 6 para exportación), Asfaltos y Azufre.

Descarga de efluentes líquidos

La industria de refinación de petróleo emplea una serie de procesos altamente tecnológicos, que requieren de un alto consumo del recurso hídrico. Las instalaciones de la Refinería Estatal de Esmeraldas permiten reutilizar el agua, pero hay una fracción que se descarga como efluente líquido. Previa a esta descarga el agua se procesa en la planta de tratamiento de efluentes, y luego es descargada en el río Teaone, para lo cual deben cumplir las exigencias ambientales expedidas en el reglamento ambiental vigente, mediante una válvula manual se controla el vertido del efluente hacia el canal que lo conduce finalmente al río Teaone.

La Refinería Estatal de Esmeraldas, responsable, social y ambiental implementa una política ambiental que garantice una mejor calidad de vida para sus trabajadores y los habitantes de la ciudad de Esmeraldas, y conforme a lo estipulado en la reglamentación ambiental vigente, comienza a dar prioridad a este aspecto de crucial importancia para mantener el equilibrio entre los procesos productivos y el ambiente circundante.

Para dar cumplimiento a su política ambiental la REE en el 2001 realiza una Auditoria Ambiental a cargo de la Unidad de Protección Ambiental y Seguridad Industrial.

En el año 2002 en el seno del Consejo de Administración de Petroecuador se da a conocer el "Programa de Cumplimiento de Recomendaciones de la Auditoria Ambiental a la REE", documento elaborado y presentado por Petroindustrial. Con el propósito de alcanzar el cumplimiento cabal de las recomendaciones, este consejo dispone el cumplimiento obligatorio e inmediato de las recomendaciones.

Las recomendaciones de la Auditoria Ambiental abarcan medidas encaminadas a controlar los efectos de los efluentes industriales sobre la atmósfera, cuerpos hídricos circundantes, suelo y aguas subterráneas.

Los parámetros de estas aguas de descarga, en la actualidad se encuentran fuera de los límites permisibles, razón por la cual es necesario repotenciar los procesos establecidos, o plantear alternativas que sean de óptimo rendimiento.

Entorno de la investigación

Las muestras fueron tomadas en la Unidad de Efluentes en el tratamiento secundario del lazo de agua salada en las piscinas de: Homogenización (Y-ME4012T1), Fangos Activos (Y-ME4013T1) y Clarificador (Y-ME4013T2), como punto de referencia se consideró la piscina de estabilización (Y-ME4145), para conocer los resultados del tratamiento, que irá previos a descarga al río Teaone.

MATERIALES Y EQUIPOS

Materiales

- Mandil
- Guantes
- Mascarilla de protección
- Lentes de seguridad
- Botellas de vidrio
- Cooler
- Etiquetas
- Equipos

- PHmetro
- Conductímetro
- TPH Analizador

Muestreo de las aguas de la unidad de tratamiento de Efluentes en el lazo secundario

Selección de los puntos de muestreo

Las muestras fueron tomadas en las piscinas debido al difícil acceso en los drenes considerando que: en homogenización la descarga de la bomba queda cerca al piso siendo imposible de colocar un recipiente para toma de muestras, en fango activo y clarificador la tubería es subterránea,

Se trabajó con 8 muestras en el Laboratorio de Calidad de aguas, así mismo las muestras que fueron tomadas en producto también fue alimentado al proceso de oxidación húmeda avanzada en la planta piloto, los datos de caracterización de este efluente los encontramos en el capítulo III, al igual que la caracterización de las aguas tratadas en ambos procesos.

Método de recolección de muestra

Las muestras fueron tomadas en base a la Norma INEN 2176:1998 de Calidad del agua-Muestreo-Técnicas de Muestreo. Dónde indica que los recipientes deben ser de vidrio o de plástico de la mejor calidad y estar libres de sustancias tóxicas. Para análisis de rutina es suficiente que tengan una capacidad de 300 cm³. Los recipientes se deben tapar con tapas de vidrio esmerilado o tapas de tornillo, y si es necesario con bandas elásticas de silicona, que resistan esterilizaciones repetidas a 160°C, en esta investigación se realizó la toma de 1 litro de muestra.

Preservación de las muestras

Basados en la Norma INEN 2169:98 Agua-Calidad del Agua-Muestreo-Manejo y Conservación de Muestras. Nos dice que las muestras se deben guardar a temperaturas más bajas que la temperatura a la cual se recolectó, los recipientes se deben llenar casi pero no completamente. Mediante un cooler las muestras fueron transportadas a la planta piloto ubicada en Santo Domingo.

Definición de los parámetros a analizar

Los parámetros de análisis que se realizaron en el Laboratorio de Control de Calidad de Aguas, en la Refinería de Esmeraldas con sus respectivos métodos son los siguientes:

- pH, método utilizado SM 4500+HB
- Temperatura
- Aceite, método utilizado SM 5520-F
- Conductividad, método utilizado SM 2510-B
- Sólidos totales disueltos, SM 2540-C
- DQO, SM 5220-B
- Fenoles, SM 5530-B
- Cloruros, ASTM D-512

Determinación de pH (SM 4500+HB)

Es una medida de la concentración de iones de hidrógeno, acida o alcalina de la solución acuosa que puede afectar a los usos específicos del agua. La mayoría de las aguas naturales tiene un pH entre 6 y 8. Su medición se realiza fácilmente con un pHmetro bien calibrado, aunque también se dispone de papeles especiales que por coloración indican el pH, se debe considerar la temperatura debido a que esta fuerza electromotriz afecta el pH (Miguel Rigola Lapeña, 1990).

Determinación de Temperatura

La temperatura del agua tiene una gran importancia en el desarrollo de los diversos procesos que en ella se realizan, de forma que un aumento de la temperatura modifica la solubilidad de las sustancias, aumentando la de los sólidos disueltos y disminuyendo la de los gases. La actividad biológica aproximadamente se duplica cada diez grados (ley del Q10), aunque superado un cierto valor característico de cada especie viva, tiene efectos letales para los organismos, la temperatura está relacionada con el pH y conductividad (Aznar Jiménez).

Aceite (SM 5520 F)

Son de baja o nula biodegradabilidad, poseen características especiales: baja densidad y poca solubilidad en el agua. Por ello tienden a separarse en la fase acuosa, ocupan la superficie del líquido que las contiene y forman "natas", estas "natas", pueden llegar a impedir el intercambio gaseoso entre el agua y la atmósfera; con ello disminuye la cantidad de oxígeno que recibe el agua y aumenta el CO₂. Esto se puede traducir en una acidificación del agua y baja en los niveles de oxígeno; al mismo tiempo se disminuye la penetración de la luz, lo que incide directamente sobre la vida vegetal y animal del agua (Arce, Calderón, et al., 2011).

Principio: La alúmina activada tiene la habilidad de adsorber los materiales polares, si una solución de grasa disuelta en hexano se pasa a través de una columna de alúmina activada, se adsorbe la grasa en la superficie de la alúmina. El paso posterior del disolvente puro a través de la columna es capaz de extraer las sustancias no polares que hayan quedado retenidas. Como los petróleos se componen, principalmente, de hidrocarburos no polares y como los ácidos grasos y los ésteres son polares, se pueden separar por este procedimiento.

Aparatos: Bomba de vacío, embudo buchner, aparato extractor Soxhlet.

Reactivos: Ácido clorhídrico concentrado, n-Hexano comercial con punto de ebullición entre 65°C y 67°C, Papel filtro Whatman número 40, Discos de tela de muselina, Suspensión de auxiliar de filtración de sílice de diatomeas, alúmina de adsorción.

Procedimiento:

1. Al terminar el procedimiento de determinación de grasas, se disuelve el contenido de grasa del matraz en 10 ml de hexano y se pasa a través de la columna de adsorción, recibiendo el disolvente en un matraz tarado.

2. Se extrae el material no polar de la columna con siete porciones de 10 ml de hexano y se recoge el extracto en el matraz tarado. Cada porción sucesiva de hexano se agrega cuando el nivel de la porción precedente desciende hasta justamente dejar de cubrir la alúmina.

3. Se destila el hexano del matraz en baño María a 85°C. Se seca en baño de vapor y se hace circular aire por el matraz, por medio de un vacío que se aplica durante 15 minutos.

4. Se enfría el matraz en el desecador por 30 minutos y se pesa.

Cálculo:

$$\% \text{ de hidrocarburos} = \frac{\text{mg de aumento en peso del matraz}}{\text{mg de grasa total}} \times 100$$

$$\% \text{ de materia grasa} = 100 - \% \text{ de hidrocarburos}$$

Conductividad (SM 2510-B)

Es la medida de la capacidad del agua para conducir la electricidad. Es indicativa de la materia ionizable total presente en el agua. El agua pura contribuye mínimamente a la conductividad, y en su casi totalidad es el resultado del movimiento de los iones de las impurezas presentes (Rigola Lapeña, 1990)

Sólidos totales disueltos (SM 2540-C)

Los TDS (Total dissolved solids) son la suma de los minerales, sales, metales, cationes o aniones disueltos en el agua. Esto incluye cualquier elemento presente en el agua que no sea (H₂O) molécula de agua pura y sólidos en suspensión. (Sólidos en suspensión son partículas / sustancias que ni se disuelven ni se asientan en el agua, tales como pulpa de madera.)

En general, la concentración de sólidos disueltos totales es la suma de los cationes (carga positiva) y aniones (cargado negativamente) iones en el agua. Partes por millón (ppm) es la relación peso-a-peso de cualquier ion al agua (carbotecnia, 2014).

Este parámetro tiene relación directa con la conductividad eléctrica, se expresa en ppm, y es un valor calculado:

$$TDS = \frac{CE}{2}$$

En donde:

TDS= sólidos totales disueltos (ppm)

CE= conductividad eléctrica (micromhos/cm)

Demanda química de oxígeno (DQO) (SM 5220-B)

Es la cantidad de oxígeno consumido por las materias existentes en el agua, que son oxidables en condiciones operatorias definidas. La medida corresponde a una estimación, de las materias oxidables presentes en el agua ya sea su origen orgánico o inorgánico.

La determinación de DQO debe realizarse rápidamente después de la toma de muestra, para evitar la oxidación natural (Jesús Fernández y Dolores Curt).

Principio: Muchos tipos de materia orgánica se destruyen por la mezcla en ebullición de ácidos crómico y sulfúrico, se somete a reflujo una muestra con cantidades conocidas de bicromato de potasio y de ácido sulfúrico, y el exceso de bicromato se titula con sulfato ferroso amoniacal. La cantidad de materia orgánica oxidable es proporcional al bicromato de potasio que se consume.

Interferencias: No se oxidan en un grado apreciable los compuestos alifáticos de cadena abierta, los hidrocarburos aromáticos y la piridina, aunque este método conduce a una oxidación más completa que el método del permanganato. Los compuestos de cadena abierta se oxidan con mayor efectividad si se agrega sulfato de plata como catalizador, sin embargo, el sulfato de plata reacciona con los cloruros, bromuros o yoduros para producir precipitados que solo se oxidan parcialmente.

Aparatos: Aparato de reflujo, que consiste en un matraz esférico de 300 ml con cuello esmerilado, y un refrigerante Friedrichs.

Reactivos: Solución de bicromato de potasio 0.25 N, ácido sulfúrico concentrado, Solución de sulfato ferroso amoniacal 0.25 N, indicador de ferroína, y sulfato de plata en cristales.

Procedimiento:

1. Se vierte una muestra de 50 ml o una porción alícuota diluida a 50 ml con agua destilada en el matraz esférico, y se agregan 25 ml de solución de bicromato, luego con mucho cuidado 75 ml de ácido sulfúrico concentrado. Se fija el matraz al refrigerante y se somete a reflujo por 2 horas. Se añaden perlas de vidrio para prevenir ebullición violenta, luego enfría y se lava el refrigerante con 25 ml de agua destilada.
2. Se pasa el contenido a un matraz cónico de 500 ml y se lava el matraz de reflujo 4 a 5 veces con agua destilada. Se diluye la mezcla a unos 350 ml y se titula el exceso de bicromato después de enfriarse a la temperatura ambiente, con sulfato ferroso amoniacal 0.25 N usando indicador de ferroína, añadiendo 2 a 3 gotas. El cambio de color es preciso variando del azul verde al azul rojizo.
3. Se somete a reflujo en la misma forma, un testigo de 50 ml de agua destilada, en lugar de la muestra, junto con todos los reactivos.
4. Se puede obtener una oxidación más completa de muchos compuestos orgánicos, tales como alcoholes y ácidos de cadena abierta si se usa el sulfato de plata como catalizador; se agrega directamente a la mezcla, antes del reflujo 1 gramo de Ag_2SO_4 .
5. Para muestras diluidas, la solución de bicromato se diluye a 0.025 N. Para la re titulación se usa una solución diluida de sulfato ferroso amoniacal 0.025 N.
6. Para superar la interferencia del cloruro con los desechos carbonosos, se lleva a ebullición por 20 minutos la mezcla de la muestra, con el bicromato y con el ácido, sin nada de sulfato de plata como catalizador.

Cálculo:

$$ppm \text{ de DQO} = \frac{(a - b) \times c \times 8000}{ml \text{ de muestra}} - d$$

Siendo:

DQO = demanda química de oxígeno al bicromato a= ml de sulfato ferroso amoniacal usado para el testigo b= ml de sulfato ferroso amoniacal usado para la muestra c= normalidad del sulfato ferroso amoniacal d= corrección por cloruro = ppm de cloruro X 0.23

Fenoles (SM 5530-B)

Son compuestos aromáticos fácilmente oxidados y como resultado causan un detrimento en la calidad del cuerpo de agua receptor y directamente en los organismos vivos. Por su toxicidad pueden inhibir los procesos biológicos de tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, con una aclimatación gradual de los sistemas biológicos, los fenoles pueden degradarse aun en concentraciones muy altas (Arce Velásquez, Calderón Mólgora, Tomasini Ortiz, 2011).

Método de la aminoantipirina

Principio: Los fenoles purificados a excepción del paracresol y fenoles similares para substituidos, reaccionan con amino-antipirina a un pH de 10 ± 0.2 en presencia de ferricianuro, para formar una anilina de antipirina. La anilina se extrae de la solución acuosa con cloroformo y se lee la absorbancia a 460 m μ . El pequeño volumen que obtiene por extracción permite la determinación en soluciones que no contengan más de 0.05 mg de fenoles, expresadas como fenol. Si se usa en la determinación todo el destilado de 500 ml, no debe contener más de 0.1 mg/l de fenol.

Interferencias: Todas las interferencias se eliminan o se reducen al mínimo usando el extracto del procedimiento preliminar de separación.

Aparatos: pipetas volumétricas 3 ml y 10 ml, espectrofotómetro para usarse a 460 m μ , con un trayecto de luz de un centímetro o más. Embudos Buchner, medidor de pH, embudos de separación de 750 ml, tubos de Nessler de 50 ml.

Reactivos: Soluciones de Fenol: madre, intermedia y patrón, solución de bromatobromuro, ácido clorhídrico concentrado, yoduro de potasio en cristales, solución valorada de tiosulfato de sodio 0.025 N; solución de almidón; solución de cloruro de amonio, hidróxido de amonio concentrado; solución de amino antipirina, solución de ferricianuro de potasio; cloroformo, sulfato de sodio anhidro granular.

Procedimiento:

1. Se purifica una porción de 500 ml de la muestra de desecho industrial, en la forma que se indica en el procedimiento preliminar de separación.
2. Se determina, por un tanteo preliminar, la porción alícuota del destilado que resulte adecuada para la determinación final.
3. La porción alícuota que se seleccione se diluye a 500 ml con agua destilada y se vierte en un vaso de 1 litro. En forma similar se preparan un testigo y una serie de patrones de fenol, de 500 ml, que contengan 5, 10, 20, 30, 40 y 50 μ g de fenol.
4. Se tratan la muestra, el testigo y los patrones en la forma siguiente: se agregan 10 ml de solución de NH₄Cl y se ajusta con NH₄OH a pH de 10 ± 0.2 lo que demanda de 3.5 a 5 ml de NH₄OH. Se pasan a embudos de separación y se agregan 3 ml de la solución de aminoantipirina, se mezcla inmediatamente, se agregan 3 ml de solución de ferricianuro de potasio, y de nuevo se mezcla inmediatamente. Se deja reposar por 3 minutos y se extrae en seguida con cloroformo, empleando porciones de 25 ml para una celda de 5 cm y de 50 ml para una celda de 10 cm. Se filtra cada uno de los extractos de cloroformo a través de embudos de disco poroso, que contengan una capa de 5 gramos de sulfato de sodio, y se recogen los extractos secos en vasos secos.
5. Se lee la absorbancia de la muestra y de los patrones contra el testigo en un equipo fotométrico a una longitud de onda de 460 m μ , empleando la celda de 5 cm para el extracto de 25 ml y la celda de 10 cm para el extracto de 50 ml.

Cálculo:

$$\frac{\mu\text{g}}{\text{l}} \text{ de fenol} = \frac{\mu\text{g de fenol} \times 1000}{\text{ml de la muestra original que corresponden a la muestra colorida}}$$

Cloruros (ASTM D 512)

Los cloruros son una de las sales que están presentes en mayor cantidad en todas las fuentes de abastecimiento de agua y de drenaje. El sabor salado del agua, producido por los cloruros, es variable y dependiente de la composición química del agua. Cuando el cloruro está en forma de sodio, el sabor salado es detectable a una concentración de 250 ppm de NaCl.

Cuando el cloruro está presente como una sal de calcio o de magnesio, el típico sabor salado de los cloruros puede estar ausente aun a concentraciones de 1000ppm (Carme Arnedo Franco, 2007).

Método de Mohr

Si la muestra contiene sulfuro, se acidula con H₂SO₄ un volumen apropiado de muestra, diluida si fuere necesario a 50 ml, y se oxida el sulfuro por calentamiento con H₂O₂ por unos cuantos minutos, se enfría, se neutraliza con NaHCO₃, se diluye al volumen original, y se determina el cloruro, como se detalla a continuación:

Principio: En una solución neutra o ligeramente alcalina, se puede usar el cromato de potasio para indicar el vire en la titulación de cloruros con nitrato de plata. Se precipita cuantitativamente el cloruro de plata antes de que se forme el cromato de plata rojo.

Interferencia: No interfieren las sustancias que comúnmente se encuentran en aguas potables. Los bromuros, yoduros y cianuros se registran en concentraciones equivalentes al cloruro. Interfieren los iones sulfuro, tiosulfato y sulfito.

Reactivos: Agua exenta de cloruro, indicador de cromato de potasio, solución valorada de nitrato de plata 0.0141 N,

solución valorada de cloruro de sodio 0.0141 N, suspensión de hidróxido de aluminio, indicador de fenolftaleína, solución de hidróxido de sodio 1N, solución de ácido sulfúrico 1N, peróxido de hidrógeno al 30%.

Procedimiento:

1. Se usa una muestra de 100 ml, o una alícuota apropiada, diluida a 100 ml.
2. Si la muestra se encuentra altamente colorida, se agregan 3 ml de suspensión de hidróxido de aluminio, se mezcla, se deja sedimentar, se filtra y se lava, combinando el filtrado y los lavados.
3. Si la muestra contiene sulfuro o tiosulfato, se alcaliza a la fenolftaleína con solución de hidróxido de sodio. Se agrega 1 ml de H₂O₂ y se agita. Se neutraliza con ácido sulfúrico.
4. En la titulación se pueden titular las muestras con un pH en el ámbito 7-10. Las muestras que no se encuentran dentro de estos límites se ajustan con solución de ácido sulfúrico o de hidróxido de sodio. Se agregan 1 ml del indicador K₂CrO₄. Se titula con la solución valorada de nitrato de plata hasta un vire amarillo rojizo.

Cálculo:

$$\frac{mg}{l} \text{ de Cl} \\ = \frac{ml \text{ de AgNO}_3 \text{ para muestra} - ml \text{ de AgNO}_3 \text{ para el testigo} \times \text{Normalidad del AgNO}_3 \times 35460}{ml \text{ de muestra}}$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados del agua de la unidad de efluentes en el tratamiento secundario (agua salada)

Tabla 1. Resultados del agua de la Unidad de Efluentes en el tratamiento secundario (Muestreo 1)

Parámetro	Unidad	Método	Homogenización	Fangos Activos	Clarificador	Piscina estabilización
pH		SM-4500+HB	6,79	7,74	7,88	7,93
Temperatura	°C		20,40	20,50	20,7	20,70
Aceite	mg/l	SM-5520-F	6,75			0,56
Conductividad	µS/cm	SM-2510-B	1818,00	2160,00	2170,00	2160,00
STD	mg/l	SM-2540-C	909,00	1080,00	1085,00	1080,00
Cloruros	mg/l	ASTM D-512	180,00	218,00	199,00	219,00
Fenoles	mg/l	SM-5530-B	2	0,20	0,1	0,07
DQO	mg/l	SM-5220-B	25000,00	60,00	56,00	72,00

Tabla 2. Resultados del agua de la Unidad de Efluentes en el tratamiento secundario (Muestreo 2)

Parámetro	Unidad	Método	Homogenización	Fangos Activos	Clarificador	Piscina estabilización
pH		SM-4500+HB	7,15	8,28	8,09	8,07
Temperatura	°C		19,80	19,90	19,80	19,70
Aceite	mg/l	SM-5520-F	8,60			5,18
Conductividad	µS/cm	SM-2510-B	7740,00	1027,00	1001,00	1185,00
STD	mg/l	SM-2540-C	3870,00	514,00	501,00	593,00
Cloruros	mg/l	ASTM D-512	397,00	200,00	168,00	177,00
Fenoles	mg/l	SM-5530-B	3,5	0,4	0,11	0,05
DQO	mg/l	SM-5220-B	1200,00	2600,00	40,00	200,00

Tabla 3. Resultados del agua de la Unidad de Efluentes en el tratamiento secundario (Muestreo 3)

Parámetro	Unidad	Método	Homogenización	Fangos Activos	Clarificador	Piscina estabilización
pH		SM-4500+HB	7,94	7,95	7,95	8,14
Temperatura	°C		19,90	20,20	20,20	20,10
Aceite	mg/l	SM-5520-F	16,79			2,14
Conductividad	µS/cm	SM-2510-B	1506,00	1098,00	1094,00	1476,00
STD	mg/l	SM-2540-C	753,00	549,00	547,00	738,00
Cloruros	mg/l	ASTM D-512	622,00	209,00	211,00	212,00
Fenoles	mg/l	SM-5530-B	2,2	0,08	0,17	0,02
DQO	mg/l	SM-5220-B	6760,00	2540,00	68,00	116,00

Tabla 4. Resultados del agua de la Unidad de Efluentes en el tratamiento secundario (Muestreo 4)

Parámetro	Unidad	Método	Homogenización	Fangos Activos	Clarificador	Piscina estabilización
pH		SM-4500+HB	7,50	7,76	7,80	8,02
Temperatura	°C		19,10	19,40	19,50	19,70
Aceite	mg/l	SM-5520-F	16,27			0,32
Conductividad	μS/cm	SM-2510-B	1260,00	1124,00	1127,00	1598,00
STD	mg/l	SM-2540-C	630,00	562,00	564,00	799,00
Cloruros	mg/l	ASTM D-512	361,00	211,00	190,00	204,00
Fenoles	mg/l	SM-5530-B	3,3	0,15	0,05	0,01
DQO	mg/l	SM-5220-B	44800,00	2220,00	48,00	48,00

Tabla 5. Resultados del agua de la Unidad de Efluentes en el tratamiento secundario (Muestreo 5)

Parámetro	Unidad	Método	Homogenización	Fangos Activos	Clarificador	Piscina estabilización
pH		SM-4500+HB	6,63	7,51	7,69	7,91
Temperatura	°C		18,80	18,70	18,80	18,80
Aceite	mg/l	SM-5520-F	15,46			0,22
Conductividad	μS/cm	SM-2510-B	1871,00	1572,00	1536,00	1075,00
STD	mg/l	SM-2540-C	936,00	786,00	768,00	538,00
Cloruros	mg/l	ASTM D-512	372,00	286,00	245,00	172,00
Fenoles	mg/l	SM-5530-B	2,7	0,21	0,14	0,03
DQO	mg/l	SM-5220-B	19100,00	308,00	48,00	20,00

Tabla 6. Resultados del agua de la Unidad de Efluentes en el tratamiento secundario (Muestreo 6)

Parámetro	Unidad	Método	Homogenización	Fangos Activos	Salida clarificador	Piscina estabilización
pH		SM-4500+HB	7,29	7,30	7,23	7,70
Temperatura	°C		20,90	20,90	20,80	21,10
Aceite	mg/l	SM-5520-F	10,07			0,17
Conductividad	μS/cm	SM-2510-B	1354,00	1004,00	1016,00	1916,00
STD	mg/l	SM-2540-C	677,00	502,00	508,00	958,00
Cloruros	mg/l	ASTM D-512	306,00	172,00	163,00	191,00
Fenoles	mg/l	SM-5530-B	2,1	1,44	0,52	0,11
DQO	mg/l	SM-5220-B	23500,00	320,00	68,00	28,00

Tabla 7. Resultados del agua de la Unidad de Efluentes en el tratamiento secundario (Muestreo 7)

Parámetro	Unidad	Método	Homogenización	Fangos Activos	Clarificador	Piscina estabilización
pH		SM-4500+HB	6,91	7,44	7,51	7,98
Temperatura	°C		19,50	19,50	19,70	20,00
Aceite/TPH	mg/l	SM-5520-F	10,17			0,21
Conductividad	μS/cm	SM-2510-B	1477,00	1103,00	1068,00	1211,00
STD	mg/l	SM-2540-C	739,00	552,00	534,00	606,00
Cloruros	mg/l	ASTM D-512	388,00	291,00	235,00	198,00

Fenoles	mg/l	SM-5530-B	3,7	0,6	0,15	0,08
DQO	mg/l	SM-5220-B	21900,00	2760,00	120,00	52,00

Tabla 8. Resultados del agua de la Unidad de Efluentes en el tratamiento secundario (Muestreo 8)

Parámetro	Unidad	Método	Homogenización	Fangos Activos	Clarificador	Piscina estabilización
pH		SM-4500+HB	6,78	7,19	6,95	6,21
Temperatura	°C		20,20	20,20	20,20	20,40
Aceite	mg/l	SM-5520-F	17,67			0,22
Conductividad	μS/cm	SM-2510-B	1642,00	1166,00	1063,00	1071,00
STD	mg/l	SM-2540-C	821,00	583,00	532,00	536,00
Cloruros	mg/l	ASTM D-512	302,00	276,00	244,00	223,00
Fenoles	mg/l	SM-5530-B	3,8	0,46	0,14	0,05
DQO	mg/l	SM-5220-B	22400,00	2980,00	32,00	12,00

Resultados del agua de la unidad de efluentes con oxidación húmeda (planta piloto)

Tabla 9. Resultados del agua de la Unidad de Efluentes con Oxidación Húmeda (Muestreo 1)

Parámetro	Unidad	Método	Alimentación al reactor 1	Producto Corrida 1	Producto Corrida 2
pH		SM-4500+HB	6,78	7,43	7,15
Temperatura	°C		20,20	25,00	24,30
Aceite	mg/l	SM-5520-F	17,67	0,02	0,00
Conductividad	μS/cm	SM-2510-B	1642,00	230,00	250,00
STD	mg/l	SM-2540-C	821,00	115,00	125,00
Cloruros	mg/l	ASTM D-512	302,00	4,00	0,50
Fenoles	mg/l	SM-5530-B	6,87	0,10	0,03
DQO	mg/l	SM-5220-B	22400,00	150,00	15,00

Tabla 10. Resultados del agua de la Unidad de Efluentes con Oxidación Húmeda (Muestreo 2)

Parámetro	Unidad	Método	Alimentación al reactor 1	Producto Corrida 1	Producto Corrida 2
pH		SM-4500+HB	12,17	7,12	7,32
Temperatura	°C		19,80	23,00	26,00
Aceite	mg/l	SM-5520-F	8,60	0,05	0,01
Conductividad	μS/cm	SM-2510-B	7740,00	210,00	180,00
STD	mg/l	SM-2540-C	3870,00	105,00	90,00
Cloruros	mg/l	ASTM D-512	397,00	11,00	1,22
Fenoles	mg/l	SM-5530-B	7,31	0,15	0,01
DQO	mg/l	SM-5220-B	1200,00	80,00	25,00

Tabla 11. Resultados del agua de la Unidad de Efluentes con Oxidación Húmeda (Muestreo 3)

Parámetro	Unidad	Método	Alimentación al reactor 1	Producto Corrida 1	Producto Corrida 2
pH		SM-4500+HB	7,94	6,94	7,05
Temperatura	°C		19,90	20,00	22,00
Aceite	mg/l	SM-5520-F	16,79	0,08	0,00
Conductividad	μS/cm	SM-2510-B	1506,00	510,00	220,00
STD	mg/l	SM-2540-C	753,00	255,00	110,00
Cloruros	mg/l	ASTM D-512	622,00	23,00	2,54
Fenoles	mg/l	SM-5530-B	6,75	0,10	0,05
DQO	mg/l	SM-5220-B	6760,00	50,00	16,00

Tabla 12. Resultados del agua de la Unidad de Efluentes con Oxidación Húmeda (Muestreo 4)

Parámetro	Unidad	Método	Alimentación al reactor 1	Producto Corrida 1	Producto Corrida 2
pH		SM-4500+HB	7,50	7,00	7,85
Temperatura	°C		19,10	21,00	20,00
Aceite	mg/l	SM-5520-F	16,27	0,06	0,01
Conductividad	μS/cm	SM-2510-B	1260,00	320,00	270,00
STD	mg/l	SM-2540-C	630,00	160,00	135,00
Cloruros	mg/l	ASTM D-512	361,00	15,00	2,10
Fenoles	mg/l	SM-5530-B	7,83	0,12	0,02
DQO	mg/l	SM-5220-B	44800,00	45,00	10,00

Tabla 13. Resultados del agua de la Unidad de Efluentes con Oxidación Húmeda (Muestreo 5)

Parámetro	Unidad	Método	Alimentación al reactor 1	Producto Corrida 1	Producto Corrida 2
pH		SM-4500+HB	6,63	7,63	7,08
Temperatura	°C		18,80	21,00	22,00
Aceite	mg/l	SM-5520-F	15,46	0,06	0,01
Conductividad	μS/cm	SM-2510-B	1871,00	280,00	180,00
STD	mg/l	SM-2540-C	936,00	140,00	90,00
Cloruros	mg/l	ASTM D-512	372,00	12,00	1,20
Fenoles	mg/l	SM-5530-B	6,54	0,13	0,00
DQO	mg/l	SM-5220-B	19100,00	250,00	43,00

Tabla 14. Resultados del agua de la Unidad de Efluentes con Oxidación Húmeda (Muestreo 6)

Parámetro	Unidad	Método	Alimentación al reactor 1	Producto Corrida 1	Producto Corrida 2
pH		SM-4500+HB	7,29	7,10	6,87
Temperatura	°C		20,90	24,00	23,00
Aceite	mg/l	SM-5520-F	10,07	0,10	0,03
Conductividad	μS/cm	SM-2510-B	1354,00	320,00	240,00
STD	mg/l	SM-2540-C	677,00	160,00	120,00
Cloruros	mg/l	ASTM D-512	306,00	17,00	3,50

Fenoles	mg/l	SM-5530-B	7,82	0,11	0,01
DQO	mg/l	SM-5220-B	23500,00	180,00	20,00

Tabla 15. Resultados del agua de la Unidad de Efluentes con Oxidación Húmeda (Muestreo 7)

Parámetro	Unidad	Método	Alimentación al reactor 1	Producto Corrida 1	Producto Corrida 2
pH		SM-4500+HB	6,91	7,20	6,95
Temperatura	°C		19,50	21,00	24,00
Aceite	mg/l	SM-5520-F	10,17	0,10	0,02
Conductividad	μS/cm	SM-2510-B	1477,00	380,00	230,00
STD	mg/l	SM-2540-C	739,00	190,00	115,00
Cloruros	mg/l	ASTM D-512	388,00	8,00	2,40
Fenoles	mg/l	SM-5530-B	5,46	0,08	0,00
DQO	mg/l	SM-5220-B	21900,00	150,00	30,00

Tabla 16. Resultados del agua de la Unidad de Efluentes con Oxidación Húmeda (Muestreo 8)

Parámetro	Unidad	Método	Alimentación al reactor 1	Producto Corrida 1	Producto Corrida 2
pH		SM-4500+HB	6,78	7,00	7,20
Temperatura	°C		20,20	23,00	25,00
Aceite	mg/l	SM-5520-F	17,67	0,14	0,01
Conductividad	μS/cm	SM-2510-B	1642,00	420,00	318,00
STD	mg/l	SM-2540-C	821,00	210,00	159,00
Cloruros	mg/l	ASTM D-512	302,00	15,00	3,80
Fenoles	mg/l	SM-5530-B	7,80	0,16	0,01
DQO	mg/l	SM-5220-B	22400,00	300,00	25,00

Nota: En la corrida 1 se utilizó una mezcla de 0,5 a 1,0 % de catalizador en relación a reactivos.

En la corrida 2 se utilizó una mezcla de 1,1 a 1,5 % de catalizador en relación a reactivos

Se realizó una tabla para conocer la media y la desviación estándar de los resultados obtenidos en los dos tratamientos, para tener una mejor apreciación de resultados:

Tabla 17. Resultados de media y desviación estándar en los dos tratamientos

Parámetro	Unidad	Agua de la unidad de efluentes tratamiento secundario (agua salada)						Agua de la unidad de efluentes con oxidación Húmeda (planta piloto)					
		Homogenización		Fangos activos		Clarificador		Alimentación reactor 1		Producto corrido 1		Producto corrida 2	
		-	σ	-	σ	-	σ	-	σ	-	σ	-	σ
pH		7,12	0,44	7,65	0,36	7,64	0,39	7,75	1,84	7,18	0,24	7,18	0,30
Temperatura	°C	19,83	0,69	19,91	0,70	19,96	0,66	19,8	0,67	22,25	1,75	23,29	1,93
Aceite	mg/l	12,72	4,26	0	0	0	0	14,09	3,80	0,08	0,04	0,01	0,01
Conductividad	μS/cm	2333,5	2194,74	1281,75	396,70	1259,38	405,64	2311,5	2201,52	333,75	99,99	236	45,76
STD	mg/l	1166,88	1097,33	641	198,27	629,88	202,72	1155,88	1100,72	166,88	50,00	118	22,88
Cloruros	mg/l	366	124,98	232,88	44,91	206,88	32,56	381,25	104,86	13,13	5,79	2,16	1,15
Fenoles	mg/l	2,91	0,75	0,53	0,43	0,17	0,15	7,05	0,82	0,12	0,03	0,02	0,02
DQO	mg/l	20582,5	13030,15	1723,5	1257,85	60	27,30	20257,5	12936,31	150,63	92,06	23	10,34

Realizando una comparación entre los resultados del tratamiento secundario frente al proceso de Oxidación Húmeda mediante la desviación estándar (σ), se puede observar que en la salida de los tres procesos se obtiene:

En parámetros de: pH, Temperatura, Aceite y fenoles la Desviación estándar es pequeña, entre los dos procesos.

En los otros parámetros: Conductividad, Sólidos disueltos totales (STD), Cloruros, y DQO, existe mayor diferencia, encontrando en estos parámetros, una desviación estándar más pequeña en el proceso de Oxidación Húmeda.

Tabla 18. Comparación entre resultados finales

Parámetros	Resultado final de oxidación húmeda (\bar{x})	Resultado final de piscina de estabilización (\bar{x})
pH	7,18	7,75
Temperatura (°C)	23,29	20,06
Aceite (mg/l)	0,01	1,13
Conductividad (μ S/cm)	236	1461,5
STD (mg/l)	118	731
Cloruros (mg/l)	2,16	199,5
Fenoles (mg/l)	0,02	0,05
DQO (mg/l)	23	68,5

Como se indicó anteriormente el resultado final del proceso del tratamiento secundario en la Unidad de Efluentes de Refinería Esmeraldas, termina en una piscina de Estabilización, entonces se procede a comparar resultados finales de ambos procesos, indicando que en el método de Oxidación Húmeda no necesita de una piscina de estabilización, su resultado final está listo para ser descargado directamente a cualquier fuente hídrica o puede ser utilizada para otros procesos. Si observamos los resultados obtenidos en la media de los parámetros de: pH, temperatura, y fenoles, podemos apreciar valores similares, siendo poca la diferencia entre estos parámetros.

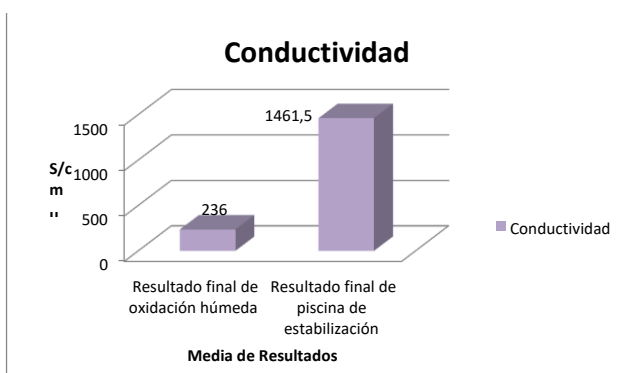
Las diferencias en la calidad del agua entre el proceso tradicional tratamiento secundario frente al proceso de Oxidación Húmeda una nueva tecnología, son evidentes, en la media de los parámetros de: aceite, conductividad, sólidos totales disueltos (STD), cloruros, y DQO, como se aprecia en las barras de los siguientes gráficos.

Gráfico 1. Comparación entre resultados finales del parámetro de Aceite



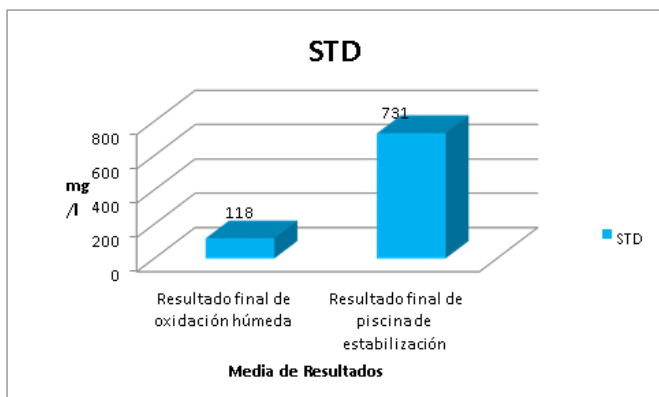
En el resultado final de la piscina de estabilización en el tratamiento secundario, frente al método de oxidación húmeda, observamos que existe mayor grado de extracción de aceite con el método de oxidación húmeda en la planta piloto, siendo factible la utilización de este método.

Gráfico 2. Comparación entre resultados finales del parámetro de Conductividad



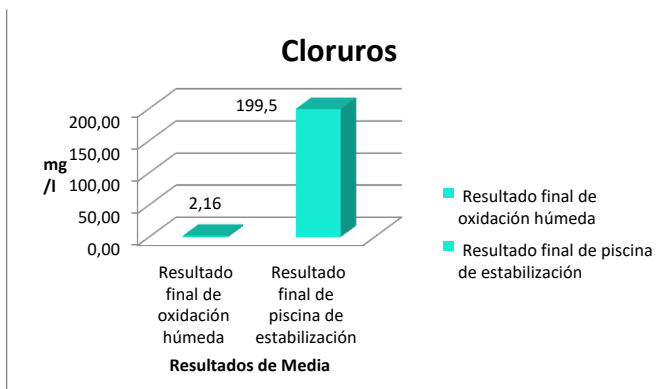
En el resultado final de la piscina de estabilización en el tratamiento secundario, frente al proceso de oxidación húmeda, observamos que existe menor conductividad en el agua con el método de oxidación húmeda en la planta piloto, siendo factible la utilización de este método.

Gráfico 3. Comparación entre resultados finales del parámetro de STD



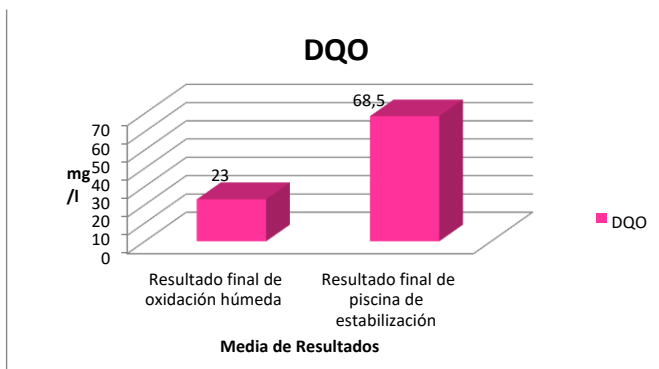
En el resultado final de la piscina de estabilización en el tratamiento secundario, frente al proceso de oxidación húmeda, observamos que existe menor cantidad de Sólidos totales disueltos (STD), con el método de oxidación húmeda en la planta piloto, siendo factible la utilización de este método.

Gráfico 4. Comparación entre resultados finales del parámetro de Cloruros



En el resultado final de la piscina de estabilización en el tratamiento secundario, frente al proceso de oxidación húmeda, observamos que existe menor cantidad de cloruros, con el método de oxidación húmeda en la planta piloto, siendo factible la utilización de este método.

Gráfico 5. Comparación entre resultados finales del parámetro de DQO



En el resultado final de la piscina de estabilización en el tratamiento secundario, frente al proceso de oxidación húmeda, observamos que existe menor cantidad de DQO, con el método de oxidación húmeda en la planta piloto, siendo factible la utilización de este método.

CONCLUSIONES

Existen nuevas tecnologías para mejorar los problemas de contaminación al ambiente causado por las industrias, pero es poca la información sobre estos métodos y es más aplicable en países Desarrollados.

La tecnología utilizada en la planta piloto se basa en el método de oxidación húmeda UMWELTEK, es una tecnología patentada a nivel internacional, y en el Ecuador está registrada como Secreto Industrial por la Empresa ENVIROMENT en Quito-Ecuador.

Por medio del método de oxidación húmeda UMWELTEK, el agua salada de la unidad de efluentes en el tratamiento secundario de la Refinería Esmeraldas, es reducido grandemente en relación a los parámetros que normalmente se encuentran en el tratamiento habitual, siendo por resultados un método factible de aplicar.

REFERENCIAS

- Aristov, Y. I., Sapienza, A., Ovoshchnikov, D. S., Freni, A., & Restuccia, G. (2012). Reallocation of adsorption and desorption times for optimisation of cooling cycles. *International journal of refrigeration*, 35(3), 525-531.
- Asociación Alemana de Saneamiento "Principios para el Diseño y la Operación de Plantas Industriales de Refinerías de Petróleo" 1era edición.
- Bauza-Ortega, J. F. (2003). *Nitrous oxide distribution, production and sea-air exchange in the eastern Caribbean basin*. University of Puerto Rico, Mayaguez (Puerto Rico).
- Biotechnology and Bioengineering Symposium N° 2. Biological Waste Treatment. Ed.1.
- Castell Xavier Elías. 2012. Nuevas Tecnologías para el tratamiento y conversión energética de residuos. Editorial Díaz de Santos. Madrid
- Chalot, M. M., Beaujard, F. F., Roussel, H. H., & Balouet, C. C. (2013, June). The use of dendrochemistry to reveal pollution history. In *14. EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment (ICCE)* (p. 107).
- Gabriel Ovejero, José L. Sotelo, Araceli Rodríguez, Ana Vallet y Juan García. Oxidación por vía húmeda catalítica de efluentes industriales empleando un catalizador de pt soportado en nanotubos de carbono de pared múltiple. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química.
- Jiménez Domingo, Federico de Lora, Rubens Sette. 2003. Tratamientos de Aguas Industriales. Editorial Reverté S.A.
- Joan Sanz Ataz, Leopoldo Guerrero Gallego y Juan Manuel Ortega Díaz. Veolia Water Systems. Tratamiento de fangos de aguas residuales Urbanas por oxidación húmeda: proceso athos. Ibérica-Francia.
- Neri, E. (2017). Application of Environmental Sustainability Assessment Methodologies to Waste Management Systems and to Energy and Material Recovery Processes.
- Neri, E. (2017). Application of Environmental Sustainability Assessment Methodologies to Waste Management Systems and to Energy and Material Recovery Processes.
- Procesos industriales para el tratamiento de aguas residuales mediante oxidación húmeda catalítica. Publicado por Remtavares el 3 diciembre, 2008.
- Ramos Castellano Pedro, Marquez Moreno. 2002. Avances en Calidad Ambiental. Editorial Universidad Salamanca.
- Raymond Canale. John Wiley and Sons (1971). Proceedings 4th European Congress on Biotechnology. Vol. 4. Ed. 0, M. Neijssel, R. vander Meer y K. Luyben Elsevier (1987).
- Restrepo Inés, Sánchez Luis, García Alberto. Avances en Investigaciones y Desarrollos en Agua y Saneamiento para el cumplimiento de las metas del Milenio. 2007. Editorial Universidad del Valle. Santiago de Cali.
- Rigola Lapeña Miguel. Tratamientos de Agua Industrial: Aguas de Procesos Residuales. 1990. Editorial Marcombo S.A... Colombia
- Rodríguez Antonio, León Pedro "Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales Industriales" 1era edición. Tratamiento de aguas de vertederos mediante oxidación electroquímica. Publicado por Remtavares el 10 junio, 2015.
- Valdovinos-García, E. M., Bravo-Sánchez, M. G., Olán-Acosta, M. D. L. Á., Barajas-Fernández, J., Guzmán-López, A., & Petriz-Prieto, M. A. (2022). Technoeconomic Evaluation of Microalgae Oil Production: Effect of Cell Disruption Method. *Fermentation*, 8(7), 301.