

Tratamiento de Aguas Contaminadas con Aceite por Flotación no Convencional.

Mario E. Santander¹ y Jorge Rubio²

Resumen

Este trabajo presenta resultados de un nuevo proceso de separación de emulsiones aceite/agua, basado en el concepto de flotación transportadora. En este proceso, el aceite emulsificado se adhiere o es sorbido(*) por un sólido transportador ("carrier") que es sometido al proceso de levitación-flotación con burbujas de aire. Se realizaron estudios comparativos de separación aceite/agua por flotación con macroburbujas, flotación por aire inducido (FAI), utilizados diversos sólidos sorbentes ("carrier") del aceite, agentes desestabilizantes y diversas variables a nivel de laboratorio. Los resultados indican que el relave piritoso es sólidos sorbente más eficientes para la remoción/separación del aceite (>98%) debido a un contacto efectivo entre el sólido sorbente y el aceite emulsificado. La eficiencia de separación es función de la razón masa de sorbente/masa de aceite, de la granulometría del sólido sorbente.

Abstract

This work presents a new basis for the separation of oil-in-water emulsions based on the concept of carrier flotation. Herein, the emulsified oil droplets adhere onto the surface of the solid carrier and both are separated attached to rising bubbles. Comparative studies of separation by induced air flotation, IAF (bubbles > 0.6 mm), with different carrier were conducted. Results showed that a coal cleaning (pyritic) tailings was the best carrier yielding oil removal values higher than 98%. Mechanisms involved in the separation are the hydrophobic sorption of the oil by the carrier, and the better amenability among bubbles and the solid particles. Process efficiency was found to be a function of the carrier/oil mass ratio, size distribution of the carrier and emulsified oil droplets and system hydrodynamics.

I INTRODUCCION

La reducción de los índices de polución en el mundo es hoy motivo de preocupación de las organizaciones de control ambiental y de la industria. Esta preocupación ha dado origen al desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de efluentes líquidos contaminados con solutos poluentes orgánicos y aceites emulsificados o no. Esos son principalmente desechos de la industria del petróleo y petroquímica, industria minero-metalúrgica-mecánica, industria de procesos químicos y alimenticia, y otras fuentes. En la área minero-metalúrgica, las aguas contaminadas con aceites (residuos orgánicos)

están relacionadas con el uso de diferentes reactivos de flotación, solventes orgánicos y aceites (Pushkarev et al., 1983).

El aceite y/o compuestos orgánicos pueden estar presentes en los efluentes líquidos en las siguientes formas disperso, emulsificado o solubilizado y en concentraciones de hasta 1000 ppm [Gopalratnam et al., 1988]. En el caso del aceite emulsificado, el diámetro de las gotas normalmente es menor que 50 μm , lo que dificulta su separación por procesos gravitacionales. Frecuentemente, el tratamiento de aceite emulsificado requiere la utilización de otros procesos tales como flotación asociada a la adición

(*) El término sorción es aplicado para caracterizar procesos de absorción y adsorción.

Palabras Claves:

¹Universidad de Atacama- Copiapó, Chile, msantand@demet.uda.cl, ²Universidad Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, Brasil, jrubio@vortex.ufrgs.br.

de productos químicos [De Oliveira, 1995].

La separación de aceites por flotación, requiere de burbujas finas y condiciones hidrodinámicas relativamente tranquilas especialmente en la zona de separación de la celda de flotación, debido a los siguientes factores: las gotas de aceite presentes en la agua son muy finas (2-30 μm), la densidad del aceite es menor que la del agua y el aceite es naturalmente hidrofóbico [Gutkowski, et al., 1981].

La flotación por aire inducido (FAI) y disolvido (FAD) han sido usadas extensivamente para la remoción de aceites emulsificados [Strickland, 1980; Bennett, 1988; Belhateche, 1995]. La FAI utiliza macroburbujas (400-1000 μm), condiciones hidrodinámicas turbulentas y tiempos de retención bajos (< 5 min). En contraposición, la FAD emplea microburbujas (50-100 μm) y condiciones hidrodinámicas relativamente tranquilas, sin embargo, el tiempo de retención es alto, del orden de 30 a 60 minutos. El tiempo de retención es una variable de proceso importante, especialmente en tratamientos de efluentes, donde normalmente los volúmenes a ser tratados son grandes.

Las tecnologías de flotación a chorro ("JET") y en columnas las que utilizan macroburbujas (100 a 1000 μm), condiciones hidrodinámicas relativamente tranquilas en la zona de separación de la celda y bajos tiempos de retención (< 3 min), aparecen como alternativas potencialmente viables para el tratamiento de grandes volúmenes de efluentes contaminados con aceites emulsificados.

Este trabajo describe una metodología de generación de aguas aceitosas con énfasis en efluentes provenientes de plataformas de petróleo del alta mar, se presentan resultados de estudios de tratamiento (separación aceite/agua) por flotación con macroburbujas, FAI, utilizando diversos sólidos sorbentes ("carrier") del aceite y diversas variables a nivel de laboratorio.

II FASE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Las emulsiones aceite/agua fueron preparadas, en medio salino (NaCl), utilizando petróleo bruto con

una densidad de 0,866 g/cm^3 . Para los estudios de flotación transportadora se usaron los siguientes sólidos sorbentes del aceite: (a) carbón mineral con 18% de cenizas y peso específico 1,4 g/cm^3 (b) xisto crudo, peso específico 2,2 g/cm^3 , (c) xisto retornado, peso específico 2,5 g/cm^3 , (d) relave piritoso (sulfuro de hierro), peso específico 2,5 g/cm^3 , (e) barita, peso específico 4,1 g/cm^3 , (f) zeolitas, peso específico 2,1 g/cm^3 , (g) tierras diatomáceas, peso específico 1,9 g/cm^3 . Estos estudios se compararon con otro estudio de flotación realizado sin sólidos sorbentes (blanco).

2.2 Preparación y caracterización de las emulsiones

Las emulsiones aceite/agua se prepararon agitando durante 5 min, 1,4 L de solución aceitosa, con un mezclador a 13000 rpm en un vaso de 2 L con cuatro baffles. Después de la agitación las emulsiones permanecieron en reposo durante 1 h para la eliminación del aceite libre.

Las emulsiones fueron caracterizadas determinando los siguientes valores: la concentración de aceite, mediante absorvancia molecular ultravioleta-visible; la distribución de tamaño de gotas, medidas con un analizador de tamaño de partículas Malvern modelo System 3601 y la movilidad electroforética de las gotas de aceite, medidas con un medidor de potencial zeta de la Rank Brothers modelo LTD.

2.3 Estudios de separación aceite/agua

Los estudios FAI se realizaron en una celda tipo Denver D-12, de 1 L. Para ello, 0,8 L de emulsión se acondicionaron en la propia celda de flotación, a 1450 rpm durante 1 minuto, con el sólido sorbente y espumante o floculantes, según el caso, para la formación de agregados de aceite (o agregados sorbente-aceite) los que posteriormente se flotaron, adicionando 15 L/min de aire, durante 2 minutos, manteniendo el mismo nivel de agitación. Finalmente, el sistema permaneció en reposo durante 5 minutos, coleccionándose la muestra por la parte inferior de la celda con auxilio de una pipeta,

III RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Caracterización de emulsiones

La metodología de generación de aguas aceitosas utilizada permitió obtener emulsiones con concentraciones de aceite del orden de 400-600 ppm, con gotas de tamaño medio (d_{50}) entre 16 y 12 μm ($70\% < 20 \mu\text{m}$).

La determinación de las movilidades electroforéticas de las gotas de aceite en función del pH, muestra que el punto isoeléctrico (p.i.e) ocurre en $\text{pH}=4$. Como el pH natural de las emulsiones es 6, las gotas presentan una carga negativa.

3.2 Estudios de flotación

Selección de sólidos sorbentes: En la Tabla 1 son presentados los resultados de los estudios de flotación por aire inducido con diferentes sólidos sorbentes del aceite. Para los estudios de flotación la concentración de los diferentes sólidos sorbentes fue 625 ppm y la granulometría 100 % menor que 74 μm .

Los resultados presentados en la tabla muestran que, dentro de todos los sólidos sorbentes estudiados y en ausencia de agentes espumantes, el carbón, es el más eficiente en la remoción/separación del aceite ($>96\%$), produciendo una agua aceitosa tratada con concentraciones de aceite de 19 ppm. El relave piritoso, sin adición de espumante, presenta una eficiencia de remoción de 94%, resultando en una solución tratada con 26 ppm de aceite. Sin embargo, observaciones experimentales evidenciaron la necesidad de formación de una camada de espuma en función de que una pequeña cantidad de partículas de relave, cubiertas totalmente o parcialmente por una delgada capa de aceite, permanecen suspendidas en la solución tratada y en la muestra para análisis. La adición de espumante, 16 ppm "Dowfroth 1012", incrementa la eficiencia de remoción hasta 98% y reduce la concentración de aceite en la solución tratada para 10 ppm.

Los resultados de la Tabla 1 muestran que con barita la eficiencia de remoción es 94 %, en ambos ensayos, con y sin espumante. De la misma forma

que los ensayos con relaves piritoso, fue necesario la formación de una capa de espuma para mantener los agregados barita/aceite, con densidad mayor que la del agua, suspendidos.

Tabla 1. Resultados de los estudios de flotación por aire inducido con diferentes sólidos sorbentes del aceite, pH 6-6,5. $[\text{Aceite}]_i$ y $[\text{Aceite}]_f$, concentración inicial y final de aceite, respectivamente; $R = \text{Remoción} = \left\{ \frac{1 - [\text{Aceite}]_f}{[\text{Aceite}]_i} \cdot 100 \right\}$.

Sólidos sorbentes	$[\text{Aceite}]_i$ (ppm)	$[\text{Aceite}]_f$ (ppm)	R (%)
Blanco	445	105	76
carbón	440	19	96
xisto crudo	478	40	92
xisto retortado	476	40	92
relaves piritosos	438	26	94
relaves piritosos (*)	493	10	98
barita	474	29	94
barita (*)	447	29	94
zeolitas	507	137	73
zeolitas (*)	31	169	68
tierras diatomeas	486	224	54
tierras diatomeas(*)	434	93	79

(*) Fueron adicionado 16 ppm de espumante ("Dowfroth 1012").

La tabla también muestra que 625 ppm de xisto crudo o xisto retortado no son suficientes para producir una solución tratada con concentraciones menores que la permitida por la legislación actual, según la norma brasileña, CONAMA 20/86, los efluentes aceitosos descartado en el mar no deben exceder 20 ppm de aceites y grasas. Las zeolitas y tierras diatomeas presentan baja eficiencia de remoción, en las condiciones experimentales escogidas. Observaciones experimentales permitieron constatar una alta proporción de partículas coloidales suspendidas en la muestra para análisis.

Efecto de la razón masa de sorbente/masa total de aceite: La Figura 1 muestra la influencia de la razón masa de sorbente/ masa total de aceite en la emulsión (M_s/M_a) en la concentración final de aceite en

la solución tratada por FAI. En la figura se observa en general que, para los tres sólidos sorbentes que están siendo estudiados: relave piritoso, carbón mineral y barita, conforme aumenta la razón M_s/M_a , la concentración residual de aceite en la emulsión disminuye y el porcentaje de remoción aumenta. Este incremento en la eficiencia de separación se debe al aumento en la área disponible para la sorción de las gotas de aceite, por efecto del aumento en la masa de sólido sorbente.

La figura también muestra que, el relave piritoso es el sólido sorbente que presenta mayor eficiencia en la separación aceite/agua, una razón M_s/M_a igual a 0,5, es suficiente para producir un efluente tratado con concentración final de aceite menor que 20 ppm. Masa mayores de carbón mineral y barita, M_s/M_a del orden de 1 y 2 respectivamente, son necesarias para producir aguas aceitosas tratadas con concentraciones finales de aceites del mismo orden a las obtenidas con relave piritoso.

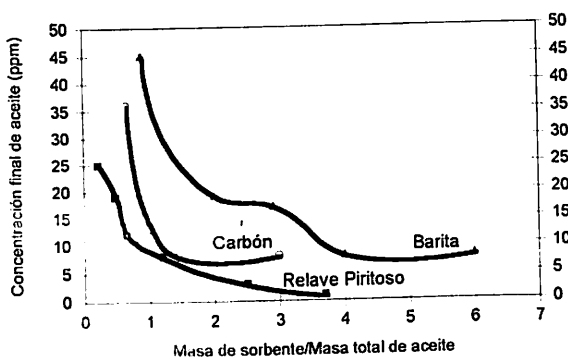


Figura 1. Efecto de la razón masa de sorbente/masa total de aceite en la emulsión en la concentración final de aceite en la solución tratada por FAI.

La Figura 1 también muestra que, cuando la razón M_s/M_a es mayor que 1,5 en el caso del carbón y mayor que 4 en el caso de la barita, la concentración de aceite permanece constante, del orden de 8 ppm. Esto se debe al hecho de que las gotas de esta masa residual de aceite son bastante pequeñas (menores que $7 \mu\text{m}$). El análisis de la agua aceitosa separada por flotación empleando carbón mineral, M_s/M_a igual a 1, mostro que todas las gotas que componen la masa residual de aceite son 100% menores que $7 \mu\text{m}$ (vide Figura 2).

La baja eficiencia en la remoción de esta fracción de tamaño de gotas se debe al hecho de que ellas presentan los mismos problemas que las partículas finas de mineral: pequeña masa y gran área superficial. La pequeña masa trae como consecuencia una baja probabilidad de colisión con el sólido sorbente debido a la dificultad para vencer las líneas de corriente generadas por las partículas de carbón y las burbujas de aire. La gran área superficial hace necesario una mayor cantidad de material transportador.

Por lo tanto es posible afirmar que la no remoción de las gotas menores que $7 \mu\text{m}$ se debe a su pequeña masa y las dificultades del contacto gota de aceite-carbón.

La necesidad de masas mayores de barita que de relave piritoso y carbón mineral, posiblemente se debe a:

- (a) Diferencias en el mecanismos de sorción del aceite: En el caso del relave piritoso y carbón mineral, probablemente el mecanismo de sorción sea por efecto hidrofóbico y en el caso de la barita por adsorción química o electrostática, entre posibles grupos superficiales de ésta y grupos aniónicos del aceites;
- (b) Distintas áreas superficiales disponibles para la sorción;
- (c) Variaciones de la cinética de sorción.

La menor eficiencia de remoción del carbón mineral respecto al relave piritoso probablemente se debe a que este último presenta un mayor grado hidrofobicidad y un peso específico cercano al del agua. Al ser adicionado a la emulsión (en la etapa de acondicionamiento) sorbe rápidamente las gotas de aceite con tamaños mayores, formando agregados carbón mineral/aceite con una densidad menor que la del agua los que flotan y, como consecuencia, la probabilidad de contacto con las gotas de aceite de tamaño menor disminuye.

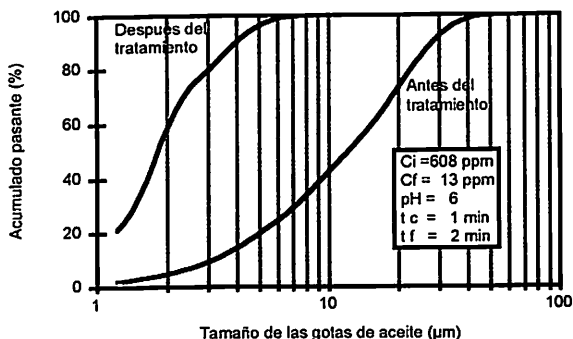


Figura 2. Distribución de tamaño de las gotas en el agua aceitosa antes y después del tratamiento por FAI.

Efecto de la granulometría del sólido sorbente:

La Figura 3 presenta los resultados del efecto del tamaño del sólido sorbente (barita) en la remoción por flotación FAI. En esta figura se observa que una disminución en el tamaño de las partículas de barita produce un aumento en la eficiencia de separación.

El menor contenido de aceite en el efluente tratado se debe a la mayor área superficial para la sorción de las gotas de aceite por efecto de la disminución del tamaño de las partículas de barita.

También, con una reducción del tamaño del sólido sorbente, aumenta la probabilidad de colisión-adhesión de las gotas de aceite menores. Aproximadamente 70% de las gotas de la emulsión preparadas en las condiciones estandar tienen un tamaño menor que 20 µm (ver Figura 2).

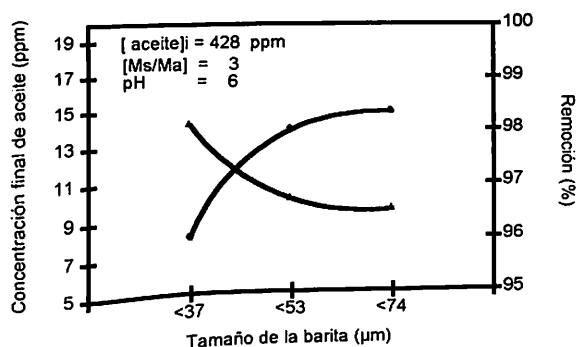


Figura 3. Efecto del tamaño de la barita sobre la eficiencia de separación aceite/agua por FAI.

Efecto de la etapa de acondicionamiento: La Tabla 2 muestra el efecto de la etapa de acondicionamiento en la flotación de emulsiones utilizando carbón mineral como sólido sorbente.

Este acondicionamiento fue realizado sobre agitación turbulenta en la misma celda de flotación, durante 1 minuto.

Los resultados obtenidos muestran lo siguiente:

- (a) La mayor parte del aceite es removido en la etapa de acondicionamiento a través de la levitación de los agregados carbón mineral-aceite.
- (b) La etapa de flotación sólo incrementa en 2 puntos porcentuales la remoción.
- (c) Para remover de forma eficiente las gotas de aceite emulsificado, o incrementar la probabilidad de contacto entre éstas y el sólido transportador, son necesarias condiciones hidrodinámicas de alta turbulencia.

Una conclusión importante de este estudio es que adicionando carbón mineral como elemento sorbente del aceite y, condicionando la emulsión en régimen hidrodinámico turbulento, los agregados aceite-carbón, levitan (poseen densidad menor de que el fluido) sin la necesidad de burbujas de aire. Este fenómeno permite:

- (a) Optimizar operaciones de separación aceite-agua que ocurren en sistemas estáticos, tales como separadores API y PPI o dinámicos, como ciclones o centrifugas;
- (b) Separar emulsiones en unidades de acondicionamiento en alta intensidad, misturadores estáticos.

Tabla 2. Efecto del acondicionamiento en la flotación FAI transportadora, de aceite emulsificado: ensayo 1; solamente acondicionamiento; ensayo 2; acondicionamiento + flotación.

Ensayo	[Aceite] _i (ppm)	[Aceite] _r (ppm)	R (%)
1	577	31	95
2	625	21	97

IV CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permiten establecer lo siguiente:

El concepto de flotación transportadora, aplicado en la remoción de aceites contenidos en efluentes líquidos, es basado en la separación de un sólido sorbente del aceite utilizando burbujas de aire. Las etapas involucradas en el proceso son la sorción del aceite en partículas (transportadoras) y la separación de estas en un equipo de flotación adecuado. Esta nueva técnica, que transforma el tratamiento de aguas aceitosas de un proceso de separación líquido-líquido para uno sólido-líquido, presenta dos ventajas fundamentales: resuelve parcialmente el problema de adhesión entre burbujas de aire y gotas pequeñas (<10 μm) y, permite la separación empleando macroburbujas y equipos de flotación de alta capacidad. Por estos motivos, los resultados muestran una alta eficiencia de separación de aceites emulsificados en agua, especialmente en el tratamiento de gotas muy pequeñas.

V AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de todas las instituciones que apoyan a la investigación en Chile y en Brasil. Agradecimientos especiales a los Ingenieros Solange Amaral, Alexandre Fensterseifer, Rafael Rodrigues, Bruno Zazzali y Isabel Olivares, por

el apoyo en la realización de la parte experimental y construcción de equipos.

VI REFERENCIAS

- Belhateche, D. **Choose appropriate Wastewater treatment Technologies**, Chemical Engineering Progress. (1995), p. 32-51.
- Bennett, G.F **The removal of oil from wastewater by flotation: A Review**. Issue. (1988) v.18, p.189-253.
- De Oliveira R.C.G. **Estudo de variáveis operacionais e interfaciais na flotação de óleo por gás dissolvido**. Rio de Janeiro (1995), Tesis de M.Sc., Universidade Federal de Rio de Janeiro, p. 120.
- Gutkowski, B., Hupka, J. and Miller, D.J., **Flotation of oil droplets from water**, Engineering Foundation conference: Interfacial Phenomena in Mineral Processing, Franklin Pierce College. Rindge, New Hampshire, August 2-7 (1981). Proceedings 287-301. Pushkarev, V.V., A.G. Yuzhaninov and Men, S.K. **Treatment of Oil-containing Wastewater**, Allerton Press, Inc./ New York (1983), 213p.
- Strickland, W.T. **Laboratory results of cleaning produced water by gas flotation**, Soc. of Pet. Ing. J. (1980), v.20, p. 175-190.