Prueba industrial de tratamiento con dióxido de cloro para validar su aplicación como solución transitoria para el cumplimiento de la resolución 631 de 2015 en los parámetros con brecha de calidad en el efluente de PTAR al río Magdalena.

William Javier Suarez Gonzalez

Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero de Procesos de Refinacion y Petroquimica.

Director

Luis Javier López Giraldo

Ingeniero Químico. Ph.D Química, bioquímica y ciencia de alimentos

Universidad Industrial de Santander

facultad de Ingenierías Fisicoquímicas.

Escuela de Ingeniería Química.

Programa de ingeniería en procesos de Refinacion y Petroquimica.

Bucaramanga

2022

Dedicatoria

Después de haber terminado con satisfacción mi formación académica como ingeniero, quiero dedicar este logro a DIOS todo poderoso por haberme dado tanto en el transcurso de mi vida.

A mi padre LUIS ANTONIO SUAREZ MARTINEZ y a mi señora madre LUZ HELENA GONZALEZ GARCIA, por siempre estar a mi lado apoyándome.

Muy especialmente a mi esposa MARLYN PORTALA AMARIZ a mis hijos MARIA ALEJANADRA, ANGEL DE JESUS Y EVALUNA ya que esto es un ejemplo para que ellos se den cuenta que con esfuerzo se pueden lograr los sueños.

Por otra parte, también quiero dedicar a todos los profesores especialmente al profesor LUIS JAVIER LOPEZ GIRALDO que fue una persona que siempre me estuvo animando y apoyándome en este largo camino.

A la ingeniera ALIX ROCIO OSUNA quien fue la que inicialmente me impulso a tomar la decisión de iniciar mis estudios universitarios.

Por último, quiero dedicarle este logro a un ser humano inigualable que lastimosamente no se encuentra con nosotros, partió al encuentro con nuestro señor. Ese ser es mi padrastro señor ARMANDO GARCIA CASADIEGO, sé que donde estes estarás muy orgullo de tu hijo.

Agradecimientos.

A la Universidad Industrial de Santander por permitirme haber logrado este título y por ser parte de esta grandiosa universidad.

A las ingenieras GLADYS MONSALVE y CARINA SANDOVAL por darme el impulso y el apoyo para cumplir con mis metas.

Un agradecimiento especial a todos mis jefes que durante estos años siempre estuvieron colaborándome con los permisos para poder asistir a mis clases, de todo corazón muchas gracias.

A mis compañeros de estudio que día a día pudimos compartir nuestros conocimientos y logramos crear unos lazos de hermandad muy fuertes.

A todo el personal que trabaja con la universidad, celadores, aseadores, encargados del refrigerio, mil y mil gracias.

Tabla de contenido

Introducción 14

1. Objetivos 15

1.1 Objetivo general 15

1.2 Objetivos específicos 15

2. Descripción del problema 16

3. Marco teórico 20

3.1 Parámetros de control 20

3.1.1 Flujo influente 20

3.1.2 Acidez (pH) 20

3.1.3 Alcalinidad 20

3.1.4 Temperatura 21

3.1.5 Sólidos Suspendidos (TSS) 21

3.1.6 Mezcla de sólidos suspendidos en licor (MLSS) 22

3.1.7 Mezcla de licor de sólidos suspendidos de carbono (MLCSS) 22

3.1.8 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO5) 23

3.1.9 Demanda Química de Oxígeno (DQO) 23

3.1.10 Fenoles 24

3.1.11 Grasas y aceites 24

3.1.12 Fosforo 25

3.1.13 Nitrógeno amoniacal 25

3.2 Dióxido de cloro 27

3.3 Prueba industrial 29

4. Breve descripción del equipo y sus componentes 32

4.1 Listado de partes de la planta generadora de (ClO_2). 34

5. Metodología 35

5.1 Puntos de aplicación 35

5.2 Área de ubicación del equipo 37

5.3 Dimensiones reales de la planta piloto 39

5.4 Condiciones de diseño para la prueba piloto 40

5.4.1 Contenedores IBC para aguas de alimento 40

5.*4.2 Tanques de aireación* 40

5.*4.3 Bombas de alimentación* 41

5.*4.4 Sistema de aireación y oxígeno disuelto (OD)* 41

5.*4.5 Control de pH* 41

5.*4.6 Nutrientes (S)* 42

5.4.7 Adición de carbono 42

5.4.8 Clarificador 42

5.4.9 Bomba de recirculación 43

6. Costos de la aplicación del dióxido de cloro 44

7. Desarrollo y resultado de las pruebas 45

8. Comportamiento del fenol durante el periodo de prueba. 54

8.1 Comportamiento de la DQO durante el periodo de prueba. 55

9. Conclusiones 57

10. Recomendaciones 58

Referencias bibliográficas 60

Lista de figuras

Figura 1. *Diagrama PTAR fase I.* 26

Figura 2. *Diagrama equipo Bello Zon®CD* 33

Figura 3. *Punto de aplicación 1. Descarga de los CL-4080 A/B/C.* 36

Figura 4. *Punto de aplicación 2. Zona de alta turbulencia* 36

Figura 5. *Vista aerea de la ubicación elegida para instalar la planta piloto de generación de dióxido de cloro (ClO_2).* 38

Figura 6. *CDKc 7500, versión totalmente equipada - dimensiones en mm..* 39

Figura 7. *Segundo punto de inyeccion de ClO_2.* 46

Figura 8. *Punto de inyeccion deClO_2.* 48

Figura 9. *Muestreo y preservacion* 50

Figura 10. *Contenido de fenol.* 54

Figura 11. *Contenido DQO.Demanda quimica de oxigeno.* 55

Figura 12. *Cuadro de DQO*. 56

Lista de tablas

Tabla 1. *Calidad de efluente de vertimiento vs parámetros resolución 631.* 17

Tabla 2. *Calidad del efluente de vertimiento vs parámetros resolución 631.* 18

Tabla 3. *Resultados de las pruebas.* 45

Tabla 4. *Resultados de las pruebas.* 46

Tabla 5. *Resultado de las pruebas.* 47

Tabla 6. *Resultado de las pruebas.* 49

Tabla 7. *Resultados de analisis de laboratorio UT FERNANDO VEGA* 51

Tabla 8. *Resultado de las pruebas* 52

Glosario

Aguas agrias: son aguas residuales industriales procedentes de los procesos de refinación y petroquímica de la GRB, están conformadas esencialmente por una solución de amonio u sulfuro de hidrogeno en agua que contiene fenoles, mercaptanos y clororuros cuya concentración depende tanta de la carga de hidrocarburo tratado como de la operación y eficiencia del despojo.

API: American Petroleum Institute.

BA: Piscina.

CAS: Corporación autónoma de Santander.

CL: Clarificador.

(ClO_2): Dióxido de cloro

DBO: Demanda Biológica de Oxígeno.

DQO: Demanda Química De Oxígeno.

Fenol: El fenol es un **sólido incoloro a blanco cuando ocurre en forma pura**. La preparación comercial es un líquido que se evapora más lentamente que el agua.

DNF: Flotación de nitrógeno disuelto.

G&A: Grasas y Aceites.

GRB: Gerencia Refinería Barrancabermeja.

HAP: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.

HT: Hidrocarburos totales.

MADS: Ministerio de medio ambiente y desarrollo sostenible.

MLCSS: Mezcla de licor de sólidos suspendidos de carbono.

MLSS: Mezcla de sólidos suspendidos en licor.

N: Nitrógeno Total.

PRTL: Plan de reconvención de tecnologías limpias.

PTAR: Planta de tratamiento de aguas residuales.

PURATE. Es una tecnología de vanguardia por ser "ECF – Elemental Chlorine Free", es decir, completamente libre de cloro libre.

Resolución 631 del 2015: Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones.

Sodas Gastadas: Sodas provenientes de los procesos de lavado de las naftas vírgenes, naftas crackeadas, lavado al jet y lavado de gases, provenientes de las plantas orthoflow, modelo IV, aromáticos, etileno II, UOPI, UPOII. y planta de sodas.

SST: Sólidos suspendido-totales.

Resumen

Titulo: Prueba industrial de tratamiento con dióxido de cloro para validar su aplicación como solución transitoria para el cumplimiento de la resolución 631 de 2015 en los parámetros con brecha de calidad en el efluente de PTAR al río Magdalena.*

Autor: William Javier Suarez González**

Palabras claves: Tratamientos ambientales, Refinería, Fenol, Agua Residual, Vertimientos de agua.

Descripción

El trabajo desarrollado en este proyecto, se enfoca el apasionamiento que tengo por la parte ambiental. He tenido el privilegio de trabajar por mas de 15 años en la coordinación de tratamientos Ambientales de la Refinería en Barrancabermeja. De antemano soy conocedor del gran impacto que podemos causar a toda la biota acuática y a toda la población que vive a las riveras del RIO MAGDALENA.

Por eso nos centramos en disminuir las brechas existentes para alcanzar los parámetros de control exigidos por la resolución 631 del 2015, especialmente en dos parámetros que son el Fenol y la DQO. Mediante las pruebas e implementación de una nueva tecnología patentada por NALCO S.A. que es la empresa que esta encargada del suministro de los insumos químicos de Barrancabermeja, para el tratamiento del agua residual de la refinería antes de ser vertida al RIO MAGDALENA. Para lograr este cierre de brechas trabajamos en conjunto con el personal de NALCO y pudimos establecer con datos reales cuales son las limitantes que encontramos en el proceso para establecer las acciones correctivas y así garantizar un vertimiento de agua cumpliendo todos los parámetros establecidos por la ley. Después del desarrollo de las pruebas hemos obtenido un porcentaje de remoción de Fenol cercano al 95 % y en la DQO un porcentaje cercano al 90 %.

Por último, tenemos la satisfacción del deber cumplido ya que estamos siendo ambientalmente sostenibles, garantizando a las generaciones futuras, la dicha y el privilegio de poder gozar del RIO MAGDALENA y de sus frutos. La producción debe ir de la mano con el medio ambiente.

---

* Trabajo de grado

** Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingenierías Químicas Ingeniería Procesos de Refinación y Petroquímica. Director. Luis Javier López Giraldo. Ingeniero Químico. Ph.D Química, bioquímica y ciencia de alimentos

Abstract

Title: Industrial test of treatment with chlorine dioxide to validate its application as a temporary solution for compliance with resolution 631 of 2015 in the parameters with a quality gap in the effluent from the PTAR to the Magdalena River.*

Author: William Javier Suarez González**

Keywords: Environmental treatments, Refinery, Phenol, Residual Water, Water discharges.

Description

The work developed in this project focuses on the passion I have for the environmental part. I have had the privilege of working for more than 15 years in the coordination of environmental treatments of the Refinery in Barrancabermeja. In advance I am aware of the great impact that we can cause to the entire aquatic biota and to the entire population that lives on the banks of the MAGDALENA RIVER.

That is why we focus on reducing the existing gaps to achieve the control parameters required by resolution 631 of 2015, especially in two parameters that are Phenol and DQO. Through the testing and implementation of a new technology patented by NALCO S.A. which is the company that is in charge of supplying chemical inputs for the treatment of wastewater from the refinery before being discharged into the MAGDALENA RIVER. To achieve this closure of gaps, we worked together with NALCO personnel and were able to establish with real data what are the limitations that we found in the process to establish corrective actions and thus guarantee a discharge of water that complies with all the parameters established by law. After the development of the test we have obtained a Phenol removal percentage close to 95 % and the DQO a percentage close to 90%.

Finally, we have the satisfaction of fulfilling our duty since we are being environmentally sustainable, guaranteeing future generations the joy and privilege of being able to enjoy the MAGDALENA RIVER and its fruits. Production must go hand in hand with the environment.

---

* Degree work

** industrial University of Santander. School of Chemical Engineering. Faculty of Chemical Engineering Refining and Petrochemical Process Engineering. Director. Luis Javier Lopez Giraldo. Chemical engineer. Ph.D Chemistry, biochemistry and food science.

Introducción

Durante el transcurso de la historia de nuestro país hemos visto como la normatividad ambiental ha ido tomando mayor importancia para poder garantizar un crecimiento industrial de la mano con la preservación del medio ambiente para que las generaciones futuras puedan disfrutar del medio ambiente que los rodea.

Es por eso por lo que en el desarrollo de este trabajo nos dimos a la tarea de poner nuestro granito de arena para poder cumplir con los parámetros establecidos por la resolución 631 del 2015, Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones, y así contribuir con nuestro esfuerzo y nuestro trabajo a mantener la biodiversidad existente en nuestro gran RIO MAGDALENA.

Los resultados obtenidos durante el periodo de pruebas en campo no son los últimos y definitivos, ya que en el transcurso de los días vamos a seguir haciendo pruebas en diferentes puntos de aplicación hasta encontrar el punto de mejor eficiencia de la prueba.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Validar la eficiencia de la aplicación de dióxido de cloro como solución transitoria para alcanzar el cumplimiento de la resolución 631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, apuntándole especialmente a dos parámetros de control en los cuales se presentan brechas (DQO; Fenoles) y así cumplir con los estándares de seguridad de procesos, ambientales, de seguridad industrial y salud ocupacional.

1.2 Objetivos específicos

- Identificar el punto de inyección para la aplicación a nivel industrial de dióxido de cloro. Inicialmente se tienen dos posibles puntos de inyección.
- Determinar las cantidades y requerimientos logísticos de infraestructura para la aplicación del dióxido de cloro, que permitan alcanzar valores de vertimiento máximos permitidos por la resolución 631 de 2015.
- Generar la información necesaria para establecer los costos del escalamiento a nivel industrial de la aplicación en la PTAR-GRB para el tratamiento del contaminante criterio.

2. Descripción del problema

La Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Industriales (PTAR) entró en operación en 1982 tratando las aguas residuales aceitosas, sodas gastadas de los tratamientos de lavados de la nafta y el Jet y aguas agrias despojadas. Estas aguas industriales tratadas son vertidas al Rio Magdalena.

La planta de Aguas residuales PTAR (U4000) maneja los efluentes de los separadores API de la GRB, las aguas agrias despojadas y las sodas gastadas tratadas. Los procesos llevados a cabo en la planta PTAR comprenden: neutralización, flotación-clarificación. Floculación, y flotación; los cuales son importantes para la clarificación del flujo. Además, cuenta con un tratamiento de lodos activados que se aplica a los lodos de flotación, etapas de estabilización de los procesos biológicos y aireación natural del agua.

Por su parte la GRB tuvo permiso de vertimientos vigentes renovado en 2015 con resolución N°1316 y mediante acto recurso resuelto número 1073 de 2016 hasta el 4 de octubre de 2021. En 2016 entró en vigor la Resolución 0631 del Ministerio de medio ambiente y desarrollo sostenible (MADS) que establece los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales, con lo cual la reglamentación se extendió a 27 parámetros con valor límite y obliga a cumplir con un valor puntual de calidad en la salida del vertimiento.

Para el cumplimiento de la resolución 631 de 2015 la refinería presentó a la corporación autónoma de Santander (CAS) el plan de reconversión a tecnologías limpias (PRTL), que fue aprobado con la resolución DG0448 de 2018 con recurso de resolución 569 de 2018 que concede un periodo de transición de 5 años para el cumplimiento de la resolución, a partir del primero de

enero de 2021. Este plan de reconversión incluye dentro de sus estrategias, mejorar el tratamiento de aguas efluentes de la PTAR, así como otras iniciativas que están en desarrollo.

Para reducir las brechas en las desviaciones de calidad del punto de vertimiento de PTAR en 9 parámetros; Demanda Química de Oxigeno (DQO), Demanda Biológica de Oxigeno (DBO), Grasas y Aceites (G&A), Hidrocarburos totales (HT), Sólidos suspendido totales (SST), Nitrógeno Total (N), Fenoles, Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP), Sulfuros Y Temperatura; se propone este trabajo en el que se evaluará el efecto que tiene el tratamiento químico con dióxido de cloro sobre los parámetros que se acaban de mencionar.

En la tabla 1 se aprecian los valores obtenidos durante los monitoreos efectuados en el 2018 y 2019. La mayoría de los parámetros superaron los valores máximos permitidos de descarga contemplados en la resolución 0631 de 2015. Por lo tanto, para cerrar las brechas de calidad se planteó evaluar el efecto que tiene el tratamiento con dióxido de cloro sobre dichos parámetros.

Tabla 1.

Calidad de efluente de vertimiento vs parámetros resolución 631.

Calidad del efluente de vertimiento vs parámetros de control de la resolución 631 de 2015			
Parámetro de control.	Resolución 631 del 2015.	Monitoreo año 2018 (ppm). Promedio año 2018	Monitoreo año 2019 (ppm). Promedio año 2018
GyA (ppm)	15	83.4	143.5
Fenol (ppm)	0.2	19.1	4.2
RSH (ppm)	N/A	N/A	N/A
H2S (ppm)	1	0.14	0.11

Calidad del efluente de vertimiento vs parámetros de control de la resolución 631 de 2015			
SS Totales (ppm)	50	88.5	57.8
NH3 (ppm)	40	7.5	6.1
ST (ppm)	N/A	88.5	57.8
DQO (ppm)	400	1231.6	2413

Adicional a estos datos también adjuntamos los datos de calidad promedio para los años 2020 y 2021, donde podemos observar igual que no se esta cumpliendo con los para metros estipulados por la normatividad ambiental exigida con la resolución 631 del 2015.

Tabla 2.

Calidad del efluente de vertimiento vs parámetros resolución 631.

Calidad del efluente de vertimiento vs parámetros de control de la resolución 631 de 2015.			
Parámetro de control.	Resolución 631 del 2015.	Monitoreo año 2020 (ppm). Promedio año 2018	Monitoreo año 2021 (ppm). Promedio año 2018
GyA (ppm)	15	28.22	24.08
Fenol (ppm)	0.2	8.9	15.8
RSH (ppm)	N/A	9.1	8.3
H2S (ppm)	1	9.1	5.9
SS Totales (ppm)	50	73.6	71
NH3 (ppm)	40	7.2	5.6
ST (ppm)	N/A	750	788
DQO (ppm)	400	587	852

Se requiere el cumplimiento de todas las especificaciones de vertimiento definidas en la resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, como se puede observar en las tablas 1 y 2, con el anterior diseño de la planta se presentaron brechas en los parámetros respecto a los valores admitidos. La implementación de tecnología moderna en la nueva planta PTAR permitirán ceñirse a la resolución vigente.

La instalación de la nueva planta PTAR se lleva a cabo en dos fases. Con la puesta en servicio de la primera fase comprende la instalación de las unidades de flotación de nitrógeno disuelto (DNF) de aguas aceitosas e instalación de un reactor tipo lodos activados en la BA-4009B; se hará una prueba piloto con el fin de validar la aplicación de dióxido de cloro (ClO_2) como solución transitoria en el caso de que durante esta fase no se evidencie un cierre de la brecha en los parámetros de vertimientos del efluente de la planta. La segunda fase corresponde a la instalación total del diseño de la nueva planta con un montaje definitivo para la operación y el debido proceso.

Con la instalación de la primera fase de la nueva planta PTAR se logró cerrar las brechas que se tenían con algunos parámetros de control; sin embargo, los parámetros para DQO y Fenol están por encima de los máximos permitidos en la resolución 631; por lo tanto, se propuso validar, a nivel piloto, la aplicación de dióxido de cloro como solución transitoria a implementar

3. Marco teórico

3.1 Parámetros de control

3.1.1 Flujo influente

El sistema piloto FBBR - PACT está diseñado para procesar un volumen fijo de aguas residuales. Con caudales inferiores al diseño, normalmente no hay cambios en la calidad del efluente. Si las tasas de flujo son mucho mayores que el diseño, podría haber una disminución en la calidad del efluente.

3.1.2 Acidez (pH)

El pH es la medida de cuán ácida o básica es una solución. Se debe mantener un rango de pH de 7,4 a 8,0 para mantener un óptimo rendimiento del tratamiento. El pH se controla en la piscina de carga de la PTAR (BA-4001). Normalmente el Ph del afluente es básico y se utiliza acido sulfúrico para su neutralización.

3.1.3 Alcalinidad

La alcalinidad proporciona una medida de la resistencia de las aguas residuales al cambio de pH. La alcalinidad del bicarbonato (HCO_3^-) y la alcalinidad del carbonato ($CO_3^=$) proporcionan la capacidad para resistir el cambio de pH debido a la adición ácida o cáustica.

Durante la nitrificación, se produce ácido carbónico y se consume alcalinidad. Si el pH del lodo activado cae por debajo de 6,5, la nitrificación cesará. Como regla general, se debe mantener una concentración de alcalinidad del efluente de 50 a 100 mg / L para asegurar una adecuada alcalinidad y un control del pH disponible para la nitrificación.

3.1.4 Temperatura

Las bacterias responsables de la reducción de los compuestos orgánicos y el amoníaco son sensibles a la temperatura y el operador debe tener en cuenta cuando la temperatura en los biorreactores alcanza niveles que podrían deteriorar el rendimiento del sistema FBBR - PACT.

Las bacterias responsables de la nitrificación (autótrofos) son mucho más sensibles a la temperatura que las bacterias responsables de la reducción orgánica (heterótrofos). El rango de temperatura permitido del biorreactor es de 15 ° C mínimo a 40 ° C máximo. Este control de temperatura se llevará a cabo en la torre enfriadora TE-4010 la cual consta de dos celdas de tipo inducido cada una con su respectivo ventilador para mejorar el intercambio de calor.

3.1.5 Sólidos Suspendidos (SST)

Los sólidos suspendidos son los sólidos filtrables (los sólidos disueltos no son medidos) contenidos en la corriente de residuos afluentes y efluentes. Estos incluyen biomasa, carbón en polvo, arena y cenizas. La concentración de sólidos se expresa en mg / L (miligramos por litro). El retiro de estos solidos se llevará a cabo en los clarificadores BA-4005 A/B/C/D y se mejora el tratamiento en los DNF (flotación por nitrógeno disuelto) (SE-4030 A/B/C/D).

3.1.6 Mezcla de sólidos suspendidos en licor (MLSS)

En un proceso de tratamiento biológico de crecimiento que se refieren específicamente al contenido de sólidos suspendidos de la cubeta de aireación. El MLSS consiste en sólidos suspendidos desprendidos del medio portador y cualquier sólido devuelto por el clarificador secundario cuando se opera en el modo integrado de lodo activado de película fija (IFAS). Esto se llevará a cabo en el biorreactor (BA-4009 B).

3.1.7 Mezcla de licor de sólidos suspendidos de carbono (MLCSS)

Los sólidos en suspensión de carbono de licor mixto son la fracción de carbono volátil de los sólidos en suspensión contenidos en el tanque de aireación. Como esto es solo una fracción de los sólidos en suspensión, su concentración (miligramos por litro) será menor que la concentración de los sólidos en suspensión de licor mezclado (MLSS). Por lo tanto, es importante mantener la dosis adecuada de carbono para asegurar la calidad deseada del efluente

La dosis de carbono por día es igual a la cantidad de carbono agregada a cada litro de flujo influente y se expresa en mg / L. Por ejemplo, una dosis de carbono de 500 mg / L significa que por cada litro de flujo influyente se agregan 500 mg de carbono. El carbono se concentra en el sistema más allá de la tasa de dosis porque no pasa directamente a través del sistema con el flujo de líquido. El carbono que se deposita en el clarificador con la biomasa se reciclará de regreso al tanque de aireación.

3.1.8 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO5)

El término demanda bioquímica de oxígeno se refiere a la cantidad de oxígeno que los microorganismos requieren para que la materia orgánica contenida en las aguas residuales se convierta en una forma más estable (asimilación) o en una forma mineral (CO_2 y agua). Los resultados del procedimiento analítico que determina la DBO se expresan en miligramos por litro. Para el cumplimiento de este parámetro se tiene el biorreactor (BA-4009 B).

3.1.9 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

El término demanda química de oxígeno se refiere a la cantidad de oxígeno requerido para oxidar químicamente la materia orgánica e inorgánica presente en una muestra de aguas residuales. Los resultados del procedimiento analítico que determina que la DQO se expresa en miligramos de oxígeno por litro de solución dado que los resultados están disponibles en un intervalo corto. Los datos DQO son particularmente útiles para el monitoreo y control de la unidad piloto FBBR – PACT. Para el cumplimiento de este parámetro se tiene el biorreactor (BA-4009 B). En Ecopetrol se hace este análisis en el laboratorio industrial siguiendo el (MÉTODO DE ENSAYO ESTÁNDAR PARA DETERMINAR LA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGENO EN AGUA (DEMANDA DE OXÍGENO DICROMATO) instructivo RFN-I-28091.

3.1.10 Fenoles

Los fenoles son contaminantes orgánicos peligrosos que se encuentran en las aguas residuales de las refinerías. Se consideran refractarios al tratamiento biológico convencional y permanecen como contaminación en las aguas residuales tratadas. La naturaleza recalcitrante de la toxicidad actual del compuesto se refiere a bajas concentraciones. La presencia de compuestos fenólicos en el efluente de las aguas residuales se puede medir rápidamente con el método de 4 aminoantipirina. Para el cumplimiento de este parámetro se tiene el biorreactor (BA-4009 B). En Ecopetrol se hace este análisis en el laboratorio industrial siguiendo el (MÉTODO DE ENSAYO ESTÁNDAR PARA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS EN AGUAS) instructivo RFN-I-2795.

3.1.11 Grasas y aceites

Las aguas residuales de refinería que se suministran al sistema piloto deben contener <30,0 mg / L de aceite y grasa. El sistema piloto no posee un mecanismo para remover el aceite antes de ingresar al biorreactor. El petróleo, es decir grasas y aceites, presenta dificultades para el sistema de tratamiento en forma de aumento de la carga de DQO y la inhibición de la nitrificación. El control de este parámetro se llevará a cabo en los DNF (SE-4030 A/B/C/D).

3.1.12 Fosforo

Las aguas residuales de las refinerías generalmente contienen muy poco fósforo. El fósforo es un nutriente esencial requerido para apoyar el crecimiento de nueva biomasa. Debe agregarse a las aguas residuales entrantes en forma de solución preparada.

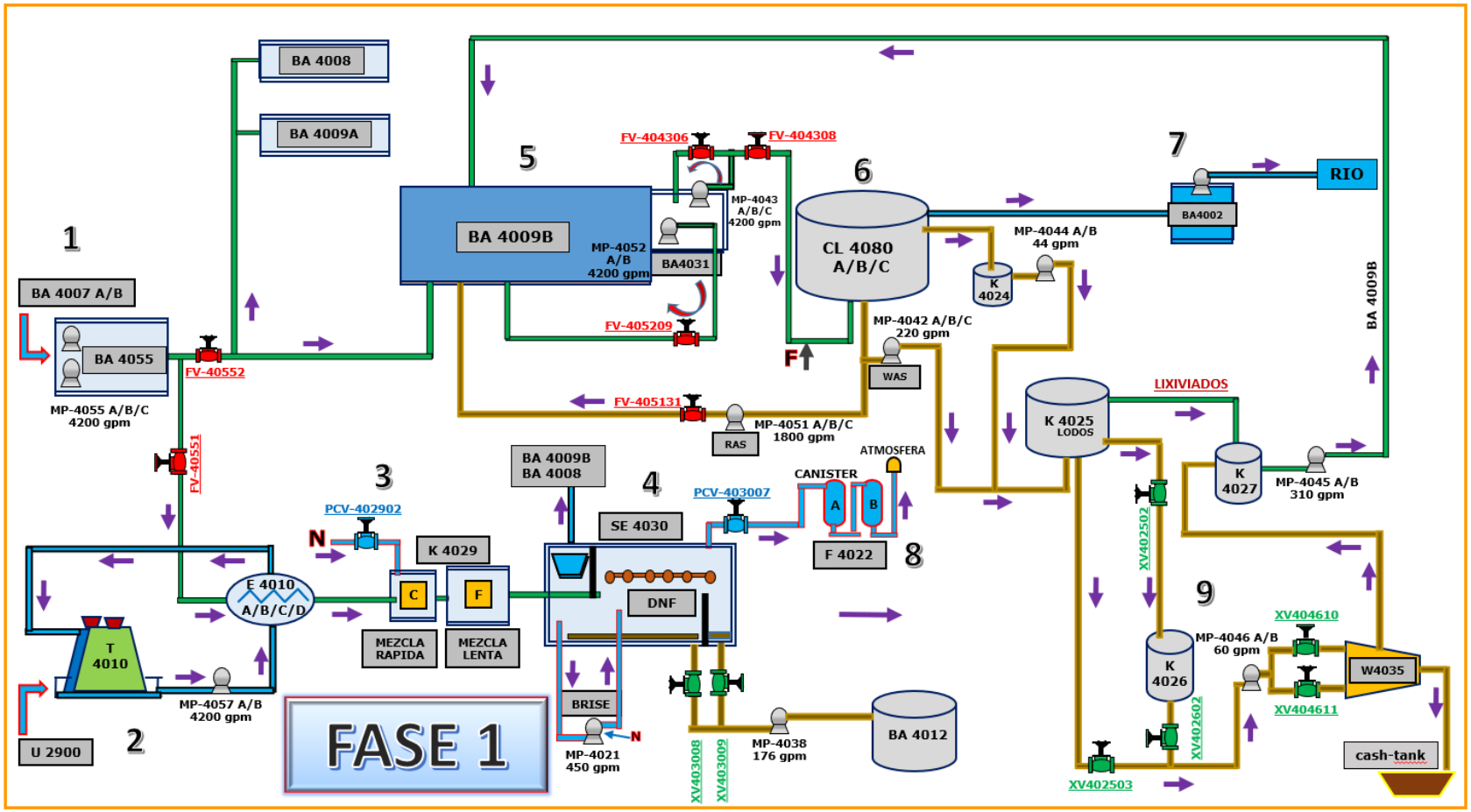
3.1.13 Nitrógeno amoniacal

Son compuestos que contienen nitrógeno. El nitrógeno es un nutriente requerido para el crecimiento de nueva biomasa. Si la cantidad de nitrógeno en el desperdicio de alimentación excede la cantidad requerida para formar nuevas bacterias, el exceso de nitrógeno debe eliminarse de las aguas residuales. Las bacterias autótrofas eliminan el exceso de nitrógeno convirtiendo TKN y amoníaco en nitrito (NO_2 y nitrato (NO_3)). El proceso de eliminación de TKN y amoníaco usando bacterias se conoce como nitrificación. La nitrificación consume alcalinidad y reduce el pH del MLSS en el biorreactor, por lo que se requiere una adición cáustica al tanque de aireación para mantener el pH entre 7,4 y 7,8 para un rendimiento óptimo de nitrificación. Para el cumplimiento de este parámetro se tiene el biorreactor (BA-4009 B).

En la siguiente figura podemos observar cada uno de los procesos que se llevaran a cabo para lograr el cumplimiento de los parámetros de calidad exigidos por la resolución 631 del 2015.

Figura 1.

Diagrama PTAR fase I.



Descripción del diagrama.

1. sección de recibo de la carga tratada en la antigua PTAR.
2. Sección de acondicionamiento térmico de la carga.
3. Sección de tratamiento por coagulación y floculación.
4. Sección de DNF.
5. Tratamiento biológico en biorreactor de lecho fijo
6. Sección de clarificación y sedimentación.
7. Descarga del agua tratada al rio.
8. Unidad SKID de carbón activado.
9. Sección de tratamiento de lodos biológicos.

3.2 Dióxido de cloro

El dióxido de cloro (ClO_2) es un gas excepcionalmente reactivo, debido a su inestabilidad este no se almacena, sino que es aplicado justo después de su fabricación de acuerdo con los requerimientos del proceso. Este compuesto actúa como un potente agente oxidante que se añade al agua potable para desinfectarla y para mejorar su sabor y olor, o en el caso de aguas residuales, para oxidar compuestos orgánicos que estén presentes en ellas. En este último caso, no permanece en el medioambiente durante un período de tiempo sustancial debido a su elevada reactividad. Una vez en el agua, el dióxido de cloro se descompone rápidamente en clorito, cloruro y clorato.

A diferencia del cloro gaseoso (Cl_2), el dióxido de cloro tiene la ventaja de que su efecto de desinfección no se reduce al aumentar el pH, es decir que se mantiene constante en todos los rangos de pH. Así mismo, no forma cloro fenoles ni trihalometanos; siendo estos últimos sospechosos de ser sustancias cancerígenas. Tampoco tiene pérdidas como las que presenta el cloro gaseoso a causa del amoniaco y el amonio, por el contrario, el ClO_2 permanece constante y disponible.

El 1 de julio de 2022 se puso en funcionamiento la FASE I del tratamiento en la PTAR; sin embargo, con esta implementación algunos parámetros aún siguen teniendo brechas sobrepasando los valores máximos permitidos por la resolución 631 del 2015. Por lo tanto, se hizo evidente que se requiere de una solución transitoria para cumplir con dichos requerimientos, mientras que se finaliza todo el proyecto de actualización, el cual se tiene previsto para marzo del 2023, que es la fecha estipulada para que entre en funcionamiento la FASE II de la actualización de la PTAR.

A partir de la revisión bibliográfica del estado del arte e interacción con el contratista a cargo del tratamiento químico actual de PTAR y el ICP, se identificó como alternativa la aplicación de un tratamiento químico de oxidación con dióxido de cloro, que para su validación requiere el desarrollo de una prueba industrial.

El dióxido de cloro en comparación con otros agentes oxidantes entrega el mayor potencial de oxidación posible considerando el balance de las implicaciones de subproductos y costos de otras sustancias reactivas. La revisión de casos de aplicación de este producto permitió establecer altas eficiencias de remoción principalmente en los parámetros de DQO y fenol.

El desarrollo de la prueba industrial de tratamiento con dióxido de cloro (ClO_2) se proyecta para validar su aplicación como solución transitoria para el cierre de brechas de los

parámetros de calidad en el efluente de la PTAR-GRB y el cumplimiento de la resolución 631 de 2015. La expectativa de valor está enmarcada en eliminar los riesgos asociados con el vertimiento de aguas al río Magdalena con parámetros de calidad superiores a los permitidos por la resolución, lo cual traería sanciones de tipo económico como multas diarias de hasta por 5.000 SMLV (MUS$1,3 día); cierre temporal o definitivo, revocatoria o caducidad de la licencia ambiental, entre otros establecidos en la ley 1333 de 2009.

El ClO_2 también es usado en diferentes niveles industriales para aprovechar sus propiedades oxidantes en otro tipo de aguas residuales como podemos evidenciar a continuación.

- Como agente oxidante para la remoción de grasas en aguas provenientes de la industria de beneficio de pollos.

- Como agente oxidante de fenol en soluciones acuosas sintéticas.

Debemos tener en cuenta que el ClO_2 se va a utilizar como pulimento a la corriente de descarga proveniente de los clarificadores C-4080 A/B/C, el centro del proceso lo tenemos en el biorreactor que es el encargado de disminuir la cantidad de fenol y mejorar la DQO del agua vertida al rio magdalena.

3.3 Prueba industrial

Se recomienda el desarrollo de una prueba industrial con ClO_2; para obtener los parámetros de control exigidos en la resolución 631 tales como demanda química de oxígeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO), grasas y aceites (G&A), hidrocarburos totales (HT), sólidos suspendido totales (SST), nitrógeno total (N), fenoles, hidrocarburos aromáticos

policíclicos (HAP) y sulfuros con respecto a lo establecido en la resolución 631 de 2015 del ministerio de ambiente y desarrollo sostenible, cumpliendo los estándares de seguridad de procesos, ambiental, seguridad industrial y salud ocupacional. La prueba se hará para cerrar las brechas para la obtención de los parámetros de calidad en los valores de DQO y FENOL.

Para evaluar la viabilidad de realizar la prueba industrial se consultó a NALCO Colombia, quienes propusieron un sistema de generación de dióxido de cloro a partir de la aplicación de la tecnología PURATE. La tecnología PURATE es una tecnología de vanguardia por ser "ECF – Elemental Chlorine Free", es decir, completamente libre de cloro libre. Las principales características de esta tecnología de generación son la reacción rápida y eficaz, libre de la formación de subproductos del cloro y por lo tanto, se considera más saludable y ecológico.

Para producir 1 kg de dióxido de cloro mediante esta tecnología se consumen 5.2 kg de ácido sulfúrico al 78% y 4.15 kg de PURATE para lograr un rendimiento igual o superior al 95%.

$$\underbrace{NaClO_3 + \tfrac{1}{2} H_2O_2}_{\textbf{PURATE}} + \tfrac{1}{2} H_2SO_4 \rightarrow ClO_2 + \tfrac{1}{2} Na_2SO_4 + H_2O + \tfrac{1}{2} O_2 \quad \textbf{(Ecuación 1)}$$

El PURATE es un producto obtenido de la mezcla de clorato de sodio con peróxido de hidrogeno, este producto es suministrado por NALCO para aplicarse durante las pruebas de generación de dióxido de cloro.

4.15 Kg (Purate™) + 5.2Kg (ácido sulfúrico al 78%) → 1 Kg de ClO_2

En solución acuosa el ClO_2 permanece estable y soluble, debido a esta razón el agente oxidante propuesto, para la prueba industrial, será producido *in situ* mediante el equipo de generación de dióxido de cloro Bello Zon® tipo CDKc. (Figura 2). Además, no es conveniente almacenar el dióxido de cloro porque a concentraciones superiores al 10/ p/p podría generar atmósferas explosivas.

Por confidencialidad de la información, no fue posible saber las concentraciones que se manejan para la generación del dióxido de cloro, se maneja una tabla por parte del aliado y es de total privacidad.

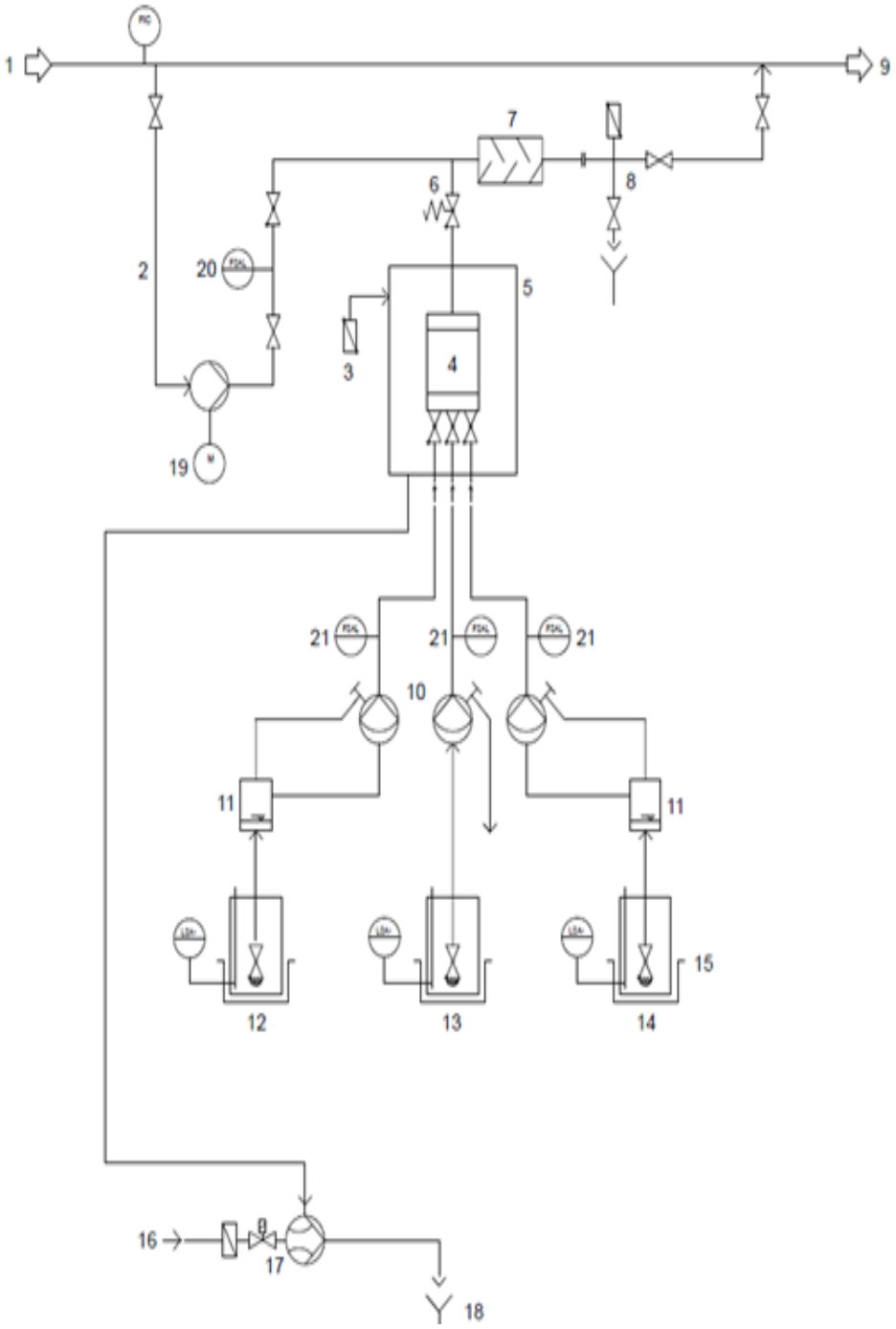
4. Breve descripción del equipo y sus componentes

La aplicación del Tratamiento químico de pulimento del efluente de la PTAR-GRB se realizó en el cabezal de salida del efluente de los Clarificadores-sedimentadores de PTAR, Cl-4080A/B/C y en la zona turbulenta de la BA4010 (Bombas BA4002). La línea de derivación (2) se alimenta desde el suministro de agua principal o por separado (agua potable). El propósito de la línea de derivación es diluir la solución de dióxido de cloro del reactor de aproximadamente 20 g / l (20,000 ppm) a aproximadamente 0,1 - 1 g / l (100 – 1,000 ppm) y transportar esta solución hasta el punto de inyección.

Tres bombas dosificadoras adicionan el ácido clorhídrico (12), el agua (13) y el clorito de sodio (14) en el reactor (4), el control de flujo se ajusta mediante de calibradores (11). Aquí los componentes reaccionan estequiométricamente según la reacción química mostrada en la ecuación 1. Las bombas dosificadoras se utilizan simultáneamente para transportar la disolución de la mezcla de dióxido de cloro y agua a través de la válvula (6) de salida del reactor a la línea de bypass o línea de derivación (2). Se conecta un mezclador (7) aguas abajo de la válvula de salida del reactor que mezcla la solución de ClO_2 homogéneamente con el agua de derivación o Bypass. En el punto de inyección, el ClO_2 diluido alcanza el flujo de agua principal y se diluye aún más hasta la concentración efectiva final que se aplica al proceso. Los reactivos se dosifican al reactor en concentraciones del 33% para el caso del ácido clorhídrico (HCl) y 24 % para el clorito de sodio ($NaClO_2$).

Figura 2.

Diagrama equipo Bello Zon®CD0



4.1 Listado de partes de la planta generadora de (ClO_2).

1. Agua a tratar

2. Bypass (derivación)

3. Venteo (opcional)

4. Reactor

5. Carcasa del reactor

6. Válvula de salida del reactor

7. Mezclador

8. Equipo de lavado con válvula de alivio de vacío.

9. Agua a tratar.

10. Bomba dosificadora.

11. Equipo de calibración.

12. Ácido Clorhídrico

13. Agua

14. Clorito de Sodio

15. Dique de seguridad

16. Agua potable

5. Metodología

5.1 Puntos de aplicación

En la PTAR-GRB se realizará un modelo a escala piloto para validar la aplicación de dióxido de cloro (ClO_2) como solución transitoria para el cierre de brechas de calidad en los parámetros con desviación en el punto de vertimiento de la planta de tratamiento de aguas residuales PTAR. En este momento se cuenta con un doble tratamiento para retiro de solidos en suspensión y parte del hidrocarburo que pueda arrastrar el afluente hacia el tratamiento en la PTAR. Antes de cargar la fase I del tratamiento, ya el afluente a pasado por unas fases de tratamiento como neutralización, coagulación, floculación y retiro de lodo por medio de la inyección de microburbujas de aire.

Para tal fin se evaluarán dos puntos de dosificación de la solución de dióxido de cloro generada en el equipo Bello Zon® tipo CDKc. La aplicación del Tratamiento químico de pulimento del efluente de la PTAR-GRB se realizó en el cabezal de salida del efluente de los Clarificadores-sedimentadores de PTAR, Cl-4080A/B/C y en la zona turbulenta de la BA4010 (Bombas BA4002).

Con el fin de evaluar en cual de los dos puntos tendremos los mejores resultados al final de las pruebas y la recolección y la consolidación de los resultados.

Figura 3.

Punto de aplicación 1. Descarga de los CL-4080 A/B/C.

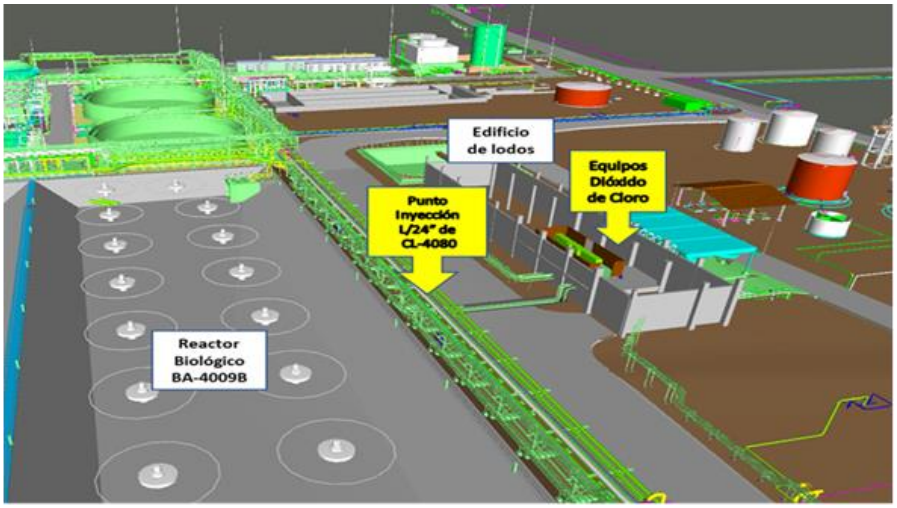


Figura 4.

Punto de aplicación 2. Zona de alta turbulencia

BA-4010.

El segundo punto de dosificación de dióxido de cloro seleccionado se encuentra en la corriente de salida de la piscina BA-4010 hacia el RIO MAGDALENA, Figura 5, esta corriente

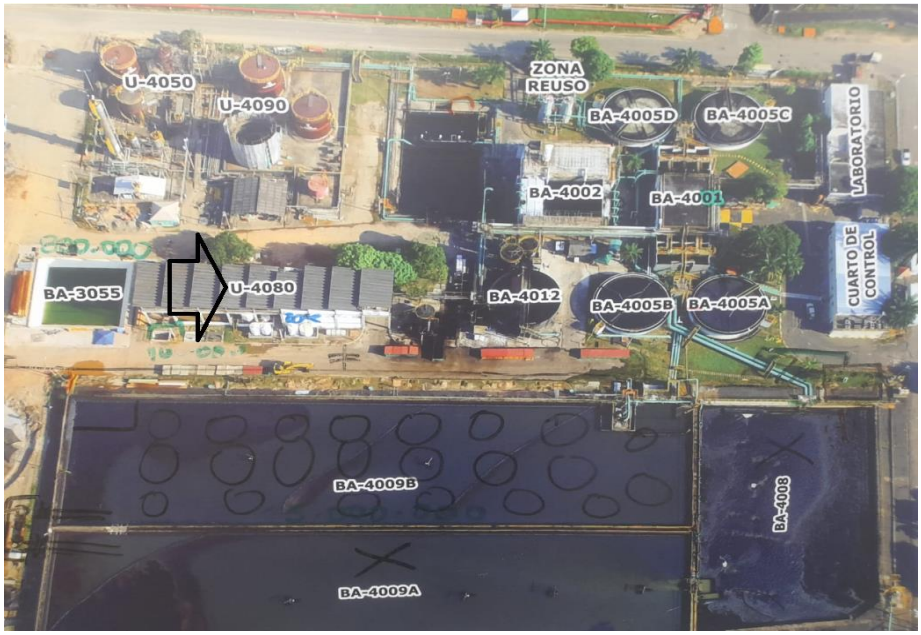
proviene de la descarga de los CL-4080 A/B/C y es el último punto de control antes de ser vertida al rio y se ubica a 1.60 metros de profundidad.

5.2 Área de ubicación del equipo

El área para la generación in situ es el área del edificio de caldos bacterianos de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de la Refinería de Barrancabermeja PTAR-GRB, con su respectiva tubería de suministro hacia el punto de inyección (esquina suroriental del reactor biológico BA-4009B – Zona oriental de la BA-4009B - Zona turbulenta de la BA4010) lugar que fue indicado por el interventor técnico del contrato y el ingeniero de Procesos de Coordinación de Tratamientos Ambientales según lo indicado en la visita de campo. Con base en esto se decidió que la planta piloto de generación de dióxido de cloro (ClO_2) y los reactivos promotores de este se ubicarán en el edificio del CCM (centro de control de motores) del área de lodos, o antigua unidad U-4080, figura 6. El área actual disponible en este para la ubicación de equipos y sistemas requeridos es aproximadamente de 23,5 m^2. Se recomienda habilitar este espacio para el desarrollo de las pruebas piloto ya que se requiere que el área despejada este al cubierto de la luz solar y el calor para evitar descomposición explosiva del dióxido de cloro.

Figura 5.

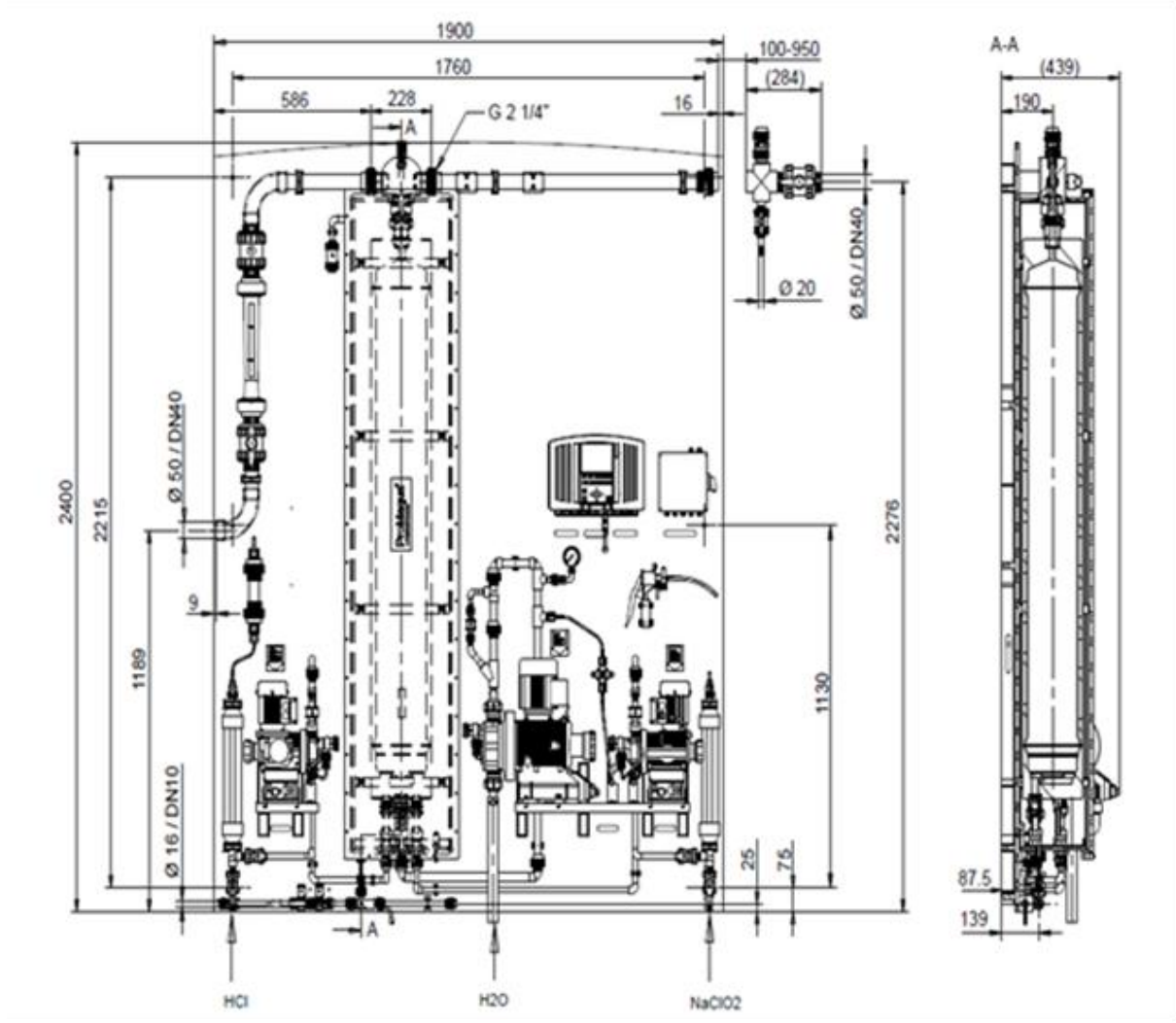
Vista aerea de la ubicación elegida para instalar la planta piloto de generación de dióxido de cloro (ClO_2).



5.3 Dimensiones reales de la planta piloto

Figura 6.

CDKc 7500, versión totalmente equipada - dimensiones en mm..



5.4 Condiciones de diseño para la prueba piloto

5.4.1 Contenedores IBC para aguas de alimento

Se deberán suministrar dos contenedores a granel intermedios (IBC) de 1 m^3 cada uno para el almacenamiento de aguas de alimento, que corresponden a las aguas aceitosas clarificadas del proceso y las aguas agrias despojadas.

5.4.2 Tanques de aireación

La unidad piloto constará de dos tanques de aireación en serie.

El tanque de aireación "1" recibirá el flujo de aguas residuales del tanque de alimentación "1" a través de la bomba de alimentación "1". El tanque "1" es un recipiente acrílico con paredes de ½ " que mide 13" x 13" x24". Tendrá una capacidad total de 66,5 L, con el volumen operativo diseñado a 55,4 L (nivel controlado por la salida del clarificador). El tanque estará equipado con un drenaje primario en el fondo del recipiente y las tuberías de interconexión que se conectarán al tanque "2".

El tanque de aireación “2” recibirá el flujo de aguas residuales tratadas del tanque “1” y las aguas residuales sin tratar del tanque de alimentación “2” a través de la bomba de alimentación “2”. El tanque "2" es un recipiente acrílico con paredes de ½" que mide 13" x 23" x 24". Tiene una capacidad total de 116 L, con el volumen operativo diseñado a 98,0 L (nivel controlado por la salida del clarificador). El tanque estará equipado con un clarificador de 3,5L

para recolectar efluentes y controlar el nivel, un drenaje primario en el fondo del recipiente y las tuberías de interconexión que se conectarán al tanque "1".

5.4.3 Bombas de alimentación

La bomba de alimentación "1" suministrará agua residual desde el tanque de alimentación "1" y la enviará al tanque de aireación "1" a través de un tubo de bomba biocompatible. La bomba de alimentación "2" suministrará agua residual desde el tanque de alimentación "2" y la entregará al tanque de aireación "2" a través de un tubo de bomba biocompatible. Ambas bombas estarán equipadas con un control de flujo variable, esta unidad controlará la velocidad y el flujo de la bomba. La calibración manual de las unidades debe realizarse a intervalos frecuentes para monitorear los flujos promedio.

5.4.4 Sistema de aireación y oxígeno disuelto (OD)

El sistema de aireación estará compuesto por una conexión de desconexión rápida, válvulas, medidor de flujo y tubería de distribución para dirigir el aire a una serie de difusores ubicados en el fondo de cada tanque de aireación.

5.4.5 Control de pH

El sistema de control de pH se utilizará para mantener el pH en el rango operativo óptimo. La mayoría de los microorganismos prefieren un entorno de pH entre 6.0 y 9.0. Las

condiciones ácidas (pH bajo) o alcalinas (pH alto) pueden afectar negativamente el crecimiento y la supervivencia de los microorganismos.

5.4.6 Nutrientes (S)

Los microorganismos que ocupan el tanque de aireación requieren un suministro adecuado de nutrientes esenciales (principalmente nitrógeno y fósforo) y micronutrientes para asegurar un ambiente de vida saludable. Para el caso de los nutrientes es posible que sea necesario agregarlos al tanque de almacenamiento de alimento para compensar cualquier deficiencia de nutrientes esenciales no contenidos en la corriente de flujo de influentes.

5.4.7 Adición de carbono

Se agrega carbón activado en polvo (PAC) al biorreactor para adsorber orgánicos no biodegradables y eliminarlos del sistema. El carbón activado es agregado manualmente a los tanques de aireación cada día para lograr un efluente predeterminado de calidad, a esto se le conoce como la dosis de carbono (DC).

5.4.8 Clarificador

El clarificador es un tanque superior cuadrado y abierto, unido al costado del recipiente de aireación, que proporciona una zona de reposo para la separación sólido-líquido.

5.4.9 Bomba de recirculación

La zona de succión de una bomba peristáltica se conectará a la parte inferior del clarificador y estará equipada con un control de flujo variable de interfase. Esta unidad controlará la velocidad de la bomba y está configurada para regular el volumen entregado en % del flujo máximo a los tanques de aireación.

6. Costos de la aplicación del dióxido de cloro

Esta prueba tiene los 6. Siguientes costos y la siguiente logística de generación y aplicación en campo:

- Los equipos de generación de CLO2 inician operación a las 6:00AM finalizando a las 3:00PM (Inyección de CLO2 en el cabezal salida de los clarificadores 4080)

- 440mL/min de Ácido Sulfúrico al 78% + 433,4 mL/min de PURATE producen 20LB/HR de CLO2

Por las nueve horas de puesta en marcha el equipo (producción de 20lb/h) se consumen 314 kg de PURATE y 404 kg de ácido sulfúrico

PURATE $ KG 15.208 (Costo del kg).

Acido $ KG 7.632 (costo del kg).

Servicio de generación de clo2 (alquiler de equipo-mantenimiento-disponibilidad-personal técnico) $843.400/día.

En ese orden de ideas tendremos los siguientes costos.

INSUMOS	COSTO KG $	HORAS DIA	CANTIDAD KG	COSTO DIARIO $	COSTO 30 DIAS $
PURATE	15.208	9	314	4.775.312	143.259.360
H_2SO_4	7632	9	404	3.083.329	92.499.840
GENERACION				843.400	25.302.000
TOTAL, MES				$ 235.784.502	

7. Desarrollo y resultado de las pruebas

Se desarrollan unas pruebas piloto para determinar cuánto CO_2 se requiere para hacer el pulimento del efluente al rio magdalena. En estas pruebas se determinó que eran necesarias 20 lb/h para estas concentraciones de fenol presentes en la corriente del efluente de la PTAR al rio. Luego de cumplir con el hito del comisionamiento de los dos equipos generadores de ClO_2 y sistemas de distribución el 1 de julio de 2022 inicia la inyección de 20lb/h de la solución de ClO_2 a una concentración en promedio de < a 1 ppm para un flujo de carga de 3.600 gpm, en el cabezal de salida del efluente de los Clarificadores-sedimentadores de PTAR, Cl-4080A/B/C (punto de inyección 1) donde se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 3.

Resultados de las pruebas.

Fecha	Ph		Fenol		% DE	DQO		% DE
	IN	OUT	IN	OUT	REMOCION	IN	OUT	REMOCION
1/07/2022	7.0	6.9	0.28	0.28	0	430	430	0
2/07/2022	7.7	7.5	0.321	0.296	20	523	523	0
3/07/2022	6.8	6.5	0.297	0.19	4	520	520	0

Durante el periodo evaluado del 1 al 3 de julio de 2022 los resultados de remoción de fenol (< 20%) y DQO (0%) no son los esperados, luego de reunión operacional con interventor técnico del contrato personal de NALCO y el ingeniero de Procesos de Coordinación de Tratamientos Ambientales se decide reubicar el punto de inyección a un lugar donde tenga mayor contacto, por esta razón de decide aplicar la solución de ClO_2 a 1,6 metros de profundidad

en la zona turbulenta de la BA4010 (succión de las Bombas BA4002). La profundidad la determinamos por ensayo en campo, al verificar que no hubiera desorción del CO_2 producido. Iniciamos con una profundidad de 50 cm, luego 1.6 metros y por último 2.6 metros en el punto de inyección 2. (punto de inyección 2).

Figura 7.

Segundo punto de aplicación (2) de ClO_2.

Luego de este nuevo redireccionamiento los resultados de los parámetros de fenol, DQO, pH y TSS fueron los siguientes:

Tabla 4.

Resultados de las pruebas.

Fecha	Ph		Fenol		% DE	DQO		% DE
	IN	OUT	IN	OUT	REMOCION	IN	OUT	REMOCION
4/07/2022	6.6	6.5	0.269	0.189	30	600	595	1
5/07/2022	7.0	7.0	0.38	0.307	19	497	623	-2.5

Fecha	Ph		Fenol		% DE	DQO		% DE
6/07/2022	7.1	7.1	2.68	1.74	35	434	430	1
7/07/2022	7.3	7	0.628	0.392	38	394	389	1

Se aumenta el porcentaje de remoción de fenol, pero se sigue evaluando el por qué no se obtienen remociones mayores del 40%, luego de realizar un seguimiento a los corrientes efluentes del proceso de primera fase de la PTAR se observa que en la BA4010 llegan corrientes con concentración de fenol proveniente de la BA4008 dato que no se tenía proyectado y que su influencia estaba alterando el porcentaje de remoción de fenoles a la salida del proceso.

Se decide profundizar aún mas el inyector de ClO_2 (2,6mts) en la zona turbulenta de la BA4010 con el propósito de evitar cualquier perdida por despojo de ClO_2 y tomar las muestras en la zona turbulenta ubicada en la succión de las bombas BA4002 evitando con esto tener contacto con la corriente de la BA 4008 que está aportando concentración de fenol a la salida del proceso.

Tabla 5.

Resultado de las pruebas.

Fecha	Ph		Fenol		% DE	DQO		% DE
	IN	OUT	IN	OUT	REMOCION	IN	OUT	REMOCION
8/07/2022	7.0	6.7	0.424	0.145	66	616	548	11
9/07/2022	7.0	6.6	0.23	0.06	74	435	451	-4
10/07/2022	6.9	6.7	0.43	0.14	67	310	294	5
11/07/2022	6.9	6.6	4.3	3.5	19	336	326	3

En el periodo evaluado del 8 al 11 de julio se mejora la remoción de fenol con los cambios efectuados en el proceso, pero se presentan oscilaciones en los porcentajes de remoción (19 al 74%). Se decide cambiar el punto de inyección al cabezal del efluente de los clarificadores exactamente a la zona sur oriental del biorreactor 4009B (punto de inyección 1) con el fin de darle más tiempo de contacto al tratamiento químico de pulimento.

Figura 8.

Punto de aplicacion (1) deClO_2.

En el periodo del 12 al 24 de julio se obtiene un promedio de remoción de fenol del 53% el cual aún no satisface la necesidad de pulimento debido a que la literatura nos enseña que se puede alcanzar mayores porcentajes de remoción, por esta razón a partir del 25 de julio se aumentan los parámetros a evaluar para determinar que tipos de metales – iones están siendo oxidados por parte del ClO_2 que no permite alcanzar remociones cerca al 90%.

Tabla 6.

Resultado de las pruebas.

Fecha	Ph		Fenol		% DE	DQO		% DE
	IN	OUT	IN	OUT	REMOCION	IN	OUT	REMOCION
12/07/2022	7.0	6.8	0.31	0.1	55	362	320	7,25
13/07/2022	7.0	6.6	0.63	0.34	46	328	596	5,99
14/07/2022	7.3	7.0	7.9	4.92	38	804	840	6,04
15/07/2022	7.0	6.6	3.47	2.64	24	680	518	10,84
16/07/2022	7.4	7.0	0.63	0.31	51	360	486	8,13
17/07/2022	7.3	6.9	0.64	0.43	33	622	464	2,11
18/07/2022	7.3	7	0.78	0.41	47	338	551	0,54
19/07/2022	7.0	6.6	1.06	0.4	62	348	520	1,70
20/07/2022	7.3	6.8	1.25	0.49	61	752	710	0.75
21/07/2022	7.1	6.8	0.01	0.34	47	948	879	2.48
22/07/2022	7.5	7.3	1.0	0.4	60	612	609	0,49
23/07/2022	7.3	7.1	1.36	0.052	96	381	572	1,55
24/07/2022	7.0	6.7	1.190.1	0.34	71	394	523	1,88

Del 12 al 30 de julio 2022 se tomaron muestras puntuales a la salida de los clarificadores BA4080, (figura 12), zona sur oriental del biorreactor 4009B y en el punto de vertimiento – Rio.

Estas muestras fueron preservadas y enviadas al laboratorio LASERTEC SA, el cual se encuentra ACREDITADO POR EL IDEAM SEGÚN RESOLUCIÓN 0789 del 27 de abril de 2016, dedicado a la prestación de servicios de análisis de laboratorio fisicoquímico y microbiológico para AGUAS, SUELOS E HIDROCARBUROS.

Figura 9.

Muestreo y preservacion

Se evidencia un porcentaje de remoción de fenol del 49% para estas muestras evaluadas en el laboratorio externo certificado y una reducción de este parámetro al tener mayor tiempo de contacto, los resultados en la muestra que se tomaron en la salida al RIO nos registran un porcentaje de remoción 20% mayor a la tomada en la BA4010. Lo que Nos indica que ha mayor homogenización y tiempo de contacto mejora la remoción.

Tabla 7.

Resultados de analisis de laboratorio UT FERNANDO VEGA

ECOLAB (LABORATORIO EXTERNO LASERTEC)								
FECHA	FENOL (ppm) 3 pm				DQO (ppm) 3 pm			
	IN	OUT (4010 TURBU)	OUT (RIO)	% REMOCION FENOL	IN	OUT (4010 TURBU)	OUT (RIO)	% REMOCION DQO
12/07/2022	0,31	0,14	0,07	54,84	345	320	320	7,25
13/07/2022	0,63	0,34		46,03	634	596		5,99
14/07/2022	7,90	4,92	4,35	37,72	894	840	878	6,04
15/07/2022	3,47	2,64		23,92	581	518		10,84
16/07/2022	0,63	0,31		50,794	529	486		8,13
17/07/2022	0,64	0,43		32,813	474	464		2,11
18/07/2022	0,78	0,41	0,35	47,436	554	551	560,000	0,54
19/07/2022	1,06	0,40		62,264	529	520		1,70
20/07/2022	1,25	0,49		60,800	752	710		5,59
21/07/2022	1,01	0,54		46,535	948	879		7,28
22/07/2022	1,00	0,40		60,000	612	609		0,49
23/07/2022	1,36	0,05		96,176	581	572		1,55
24/07/2022	1,19	0,34		71,429	533	523		1,88
25/07/2022	0,60	0,04		92,833	639	596		6,73
26/07/2022	3,540	2,110		40,395	540	452		16,30
27/07/2022	1,830	1,320		27,869	393	371		5,60
28/07/2022	4,200	2,800		33,333	220	202		8,18
29/07/2022	4,800	3,500		27,083	679	686		-1,03
30/07/2022	8,700	6,900		20,690	679	643		5,30

Se evidencia una mínima diferencia de los resultados obtenidos por laboratorio Ecopetrol vs Laboratorio UT FERNANDO VEGA. Ver resultados plasmados en la tabla 6 vs resultados plasmados en la tabla 7.

Continuamos con las pruebas y obtuvimos los siguientes datos:

Tabla 8.

Resultado de las pruebas

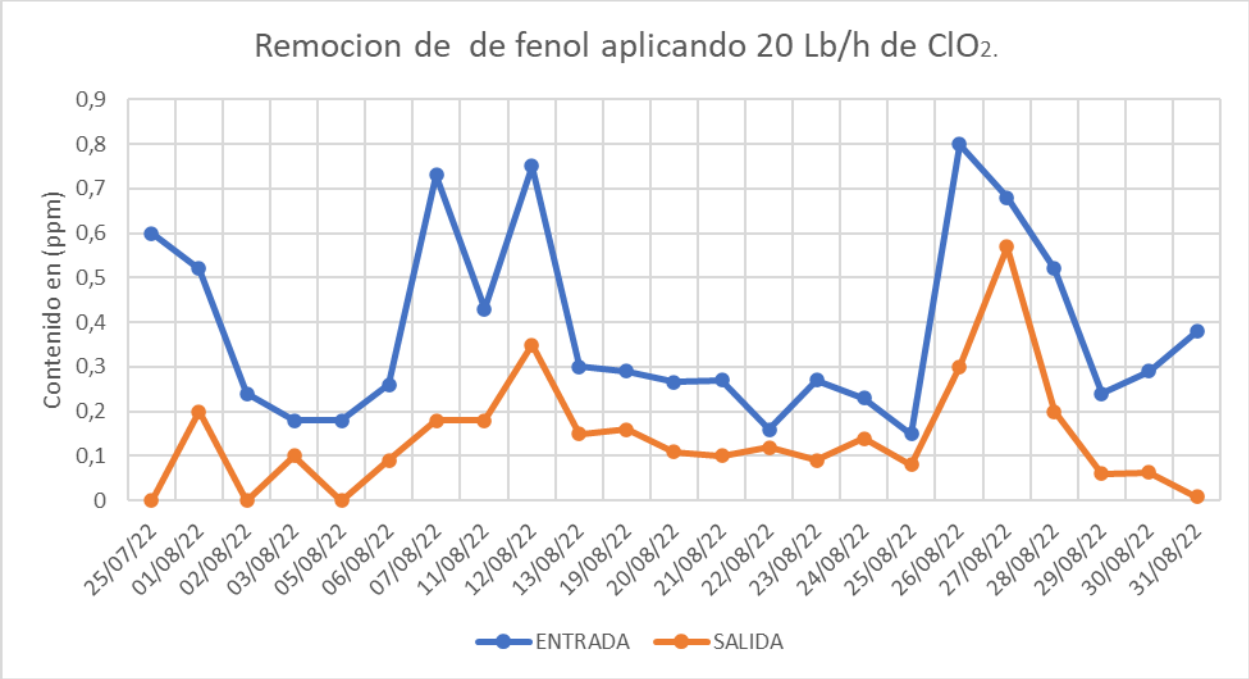
Fecha	Ph		Fenol		% DE	DQO		% DE
	IN	OUT	IN	OUT	REMOCION	IN	OUT	REMOCION
25/07/2022	7.0	6.5	0,60	0,0	92,833	639	596	6,73
26/07/2022	7.6	6.7	3,540	2,1	40,395	540	452	16,30
27/07/2022	7.1	6.4	1,83	1,3	27,869	393	371	5,60
28/07/2022	7.1	6.9	4,20	2,8	33,333	220	202	8,18
29/07/2022	6.9	6.5	4,80	3,5	27,083	679	686	-1,03
30/07/2022	6.7	6.6	8,70	6,9	20,690	679	643	5,30
31/07/2022	7.3	6.1	2,60	2,5	3,846	688	722	-4,94
1/08/2022	6.4	6.8	0,52	0,2	57,692	518	520	-0,39
2/08/2022	6.9	6.3	0,24	0,0	91,667	474	472	0,42
3/08/2022	6.8	6.4	0,18	0,1	44,444	421	380	9,74
4/08/2022	6.8	6.6	0.41	0.2	51,22	-	-	-
5/08/2022	7.3	6.6	0,18	0,0	100,000	548	559	-2,01
6/08/2022	6,4	6,4	0,26	0,09	65,385	448	437	2,455
7/08/2022	6,5	6,5	0,73	0,18	75,342	431	428	0,696
8/08/2022	6,2	6,2	1,71	0,72	57,895	471	461	2,123
9/08/2022	6,5	6,5	3,41	1,8	47,214	377	388	-2,918
10/08/2022	6,6	6,6	2,9	0,9	68,966	503	501	0,398
11/08/2022	6,4	6,4	0,43	0,18	58,140	482	472	2,075
12/08/2022	7,0	7,0	0,75	0,35	53,333	521	515	1,152
13/08/2022	6,6	6,6	0,3	0,15	50,000	586	546	6,826

Fecha	Ph		Fenol		% DE	DQO		% DE
14/08/2022	6,9	6,9	5,46	5,4	1,099	587	560	4,600
15/08/2022	6,6	6,6	22,9	12,8	44,105	505	481	4,752
16/08/2022	6.9	6.4	25	23	8,00	619	601	2,91
17/08/2022	7.2	6.6	7,5	6,1	18,667	388	380	2,062
18/08/2022	7.1	6.8	1,9	1,2	36,842	466	452	3,004
19/08/2022	6.8	6.7	0,29	0,16	44,828	402	375	6,716
20/08/2022	7.3	7.0	0,266	0,11	58,647	489	470	3,885
21/08/2022	6.8	6.4	0,27	0,1	62,963	494	436	11,741
22/08/2022	6.7	6.5	0,16	0,12	25,000	467	448	4,069
23/08/2022	6.4	6.3	0,27	0,09	66,667	573	388	32,286
24/08/2022	6.9	6.4	0,23	0,14	39,130	573	495	13,613
25/08/2022	7.1	6.7	0,15	0,08	46,667	592	578	2,365
26/08/2022	7.5	6.5	0,8	0,3	62,500	787	765	2,795
27/08/2022	7.4	6.7	0,68	0,57	16,176	868	837	3,571
28/08/2022	7.2	6.2	0,52	0,2	61,538	881	864	1,930
29/08/2022	7.0	6.3	0,24	0,06	75,000	420	418	0,476
30/08/2022	7.1	6.7	0,29	0,063	78,276	353	327	7,365
31/08/2022	7.3	6.9	0,38	0,0085	97,763	667	631	5,397
1/09/2022	7.4	6.8	0.59	0.39	33,898	704	676	3,977

8. Comportamiento del fenol durante el periodo de prueba.

Figura 10.

Contenido de fenol.



Durante el periodo evaluado se obtuvo una remoción de fenol en promedio del 45%, factores externos como la corriente con concentración de fenol de la BA4008 descargando a la BA4010 y toma de muestras en la misma impiden obtener un dato de remoción mucho más elevado, recordemos que a la piscina BA4010 llega el efluente de la corriente a la cual se le inyecta solución de ClO_2 proveniente de la salida de los clarificadores BA4080 y trazas de fenol que aporta la BA4008. (Estos datos fueron obtenidos del punto de inyección 1).

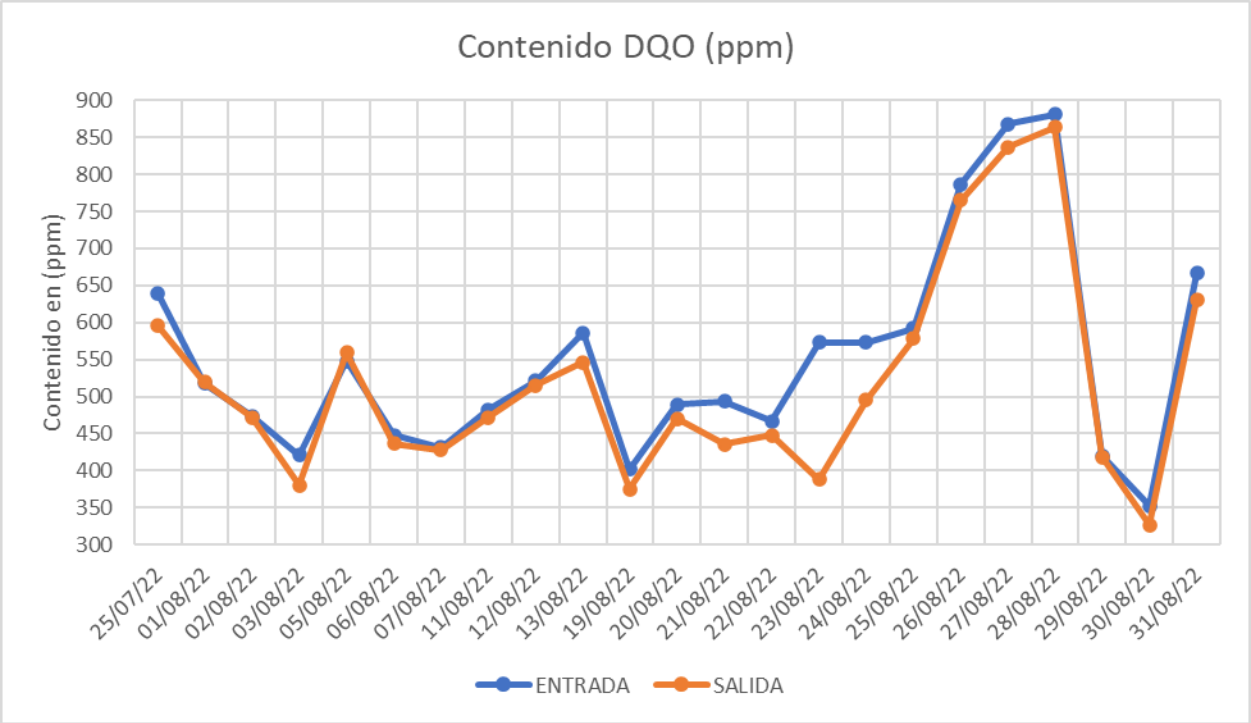
Como resultado de la aplicación del dióxido de cloro en la línea de salida al rio Magdalena (punto de inyección 1), se consigue una remoción cercana al 45 %. Como se puede observar en los resultados de la prueba, el dióxido de cloro si oxida el fenol presente en la

corriente de salida al rio, solo que a concentraciones (< 1 mg/l) se requiere aumentar el tiempo de residencia para que la oxidación del fenol sea más efectiva.

8.1 Comportamiento de la DQO durante el periodo de prueba.

Figura 11.

Contenido DQO.Demanda quimica de oxigeno.

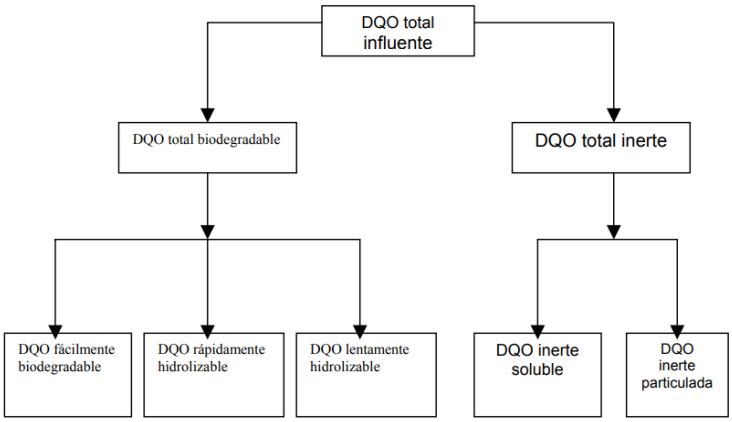


Los efluentes de la PTAR – REFINERIA BARRANCABERMEJA están conformados por componentes orgánicos con diferentes niveles de biodegradabilidad, conocer su contenido biodegradable e inerte permite seleccionar los tratamientos de depuración más adecuados. El fraccionamiento de la materia orgánica, medida como demanda química de oxígeno (DQO), permitiría cuantificar el contenido de DQO fácilmente biodegradable (DQOFB), DQO

lentamente biodegradable (DQOLB), DQO no biodegradable soluble (DQONBS), y DQO no biodegradable particulada (DQONBP).

Figura 12.

Cuadro de DQO.



El sistema de tratamiento recomendado en la fase I para el efluente de la PTAR – REFINERIA BARRANCABERMEJA, se encuentra conformado por un sistema biológico para remover un alto porcentaje de su DQO total y un postratamiento fisicoquímico que no está siendo lo suficientemente eficiente debido a la falta de homogenización y tiempo de contacto para remover la parte coloidal de la fracción no biodegradable.

9. Conclusiones

Durante el desarrollo de la prueba industrial con la aplicación de dióxido de cloro podemos llegar a las siguientes conclusiones.

Las fases de tratamiento primario, secundario y terciario de la PTAR junto con la aplicación del dióxido de cloro como agente oxidante del fenol y de la DQO, garantizan el cumplimiento de los parámetros de control exigidos por la resolución 631 del 2015.

Los resultados demuestran que el dióxido de cloro es un oxidante efectivo para la disminución de las concentraciones de fenol y de DQO oxidable.

La práctica de la medición del dióxido de cloro residual en el efluente es efectiva para garantizar la no afectación de la biota acuática en el RIO MAGDALENA y por ende tampoco afecta a las poblaciones que viven a la rivera del rio.

Se debe aumentar el tiempo de residencia para que la oxidación del dióxido de cloro al fenol presente en el efluente de la planta sea más efectiva, ya que debido a las bajas concentraciones de fenol en la corriente del vertimiento (< 1 mg/l) el dióxido tarda un poco más de tiempo para oxidar en fenol presente.

10. Recomendaciones

Se sugiere realizar pruebas de inyección (20LB/H) de CLO2 por periodos de 24 horas, se puede evidenciar que transcurridas 9 horas de aplicación mejora el porcentaje de remoción de fenol.

Se sugiere modificar uno de los puntos de inyección de la zona suroriental de la BA4009B a la zona de turbulencia de la BA4010 (Succión de Bombas BA4002).

Para mejorar los resultados de remoción de fenol se sugiere detener el funcionamiento de los aireadores ubicados cerca de la BA4010, se evidencia la transferencia de masa cuando estos están en marcha y con ello el aumento de concentración de fenol en la BA4010, solo deben estar en operación en los periodos de no inyección de ClO_2.

Se sugiere realizar un muestreo de para determinar (Cl) residual en el efluente al río magdalena, para tener seguridad que se está oxidando todo el ClO_2 generado durante el desarrollo de las pruebas.

Continuar con las pruebas de coagulante para desestabilizar las cargas de los coloides y acelerar la sedimentación de los sólidos suspendidos en los clarificadores BA4080.

Causas de la formación del floculo disperso: El flóculo disperso puede ser producido por una baja concentración de SSLM en la puesta en marcha de la planta o por una elevada purga de lodos o un "shock" de carga orgánica.

Razones comunes de una capa de lodo ascendente: Sobrecarga hidráulica o un fallo en el sistema colector.

Causas del floculo de punto central: Algunas causas posibles de este problema son trabajar con un lodo viejo, que produce flóculos con formaciones pobres, y una excesiva turbulencia (sobre aireación) que deshace las formaciones de flóculos.

Efluente Turbio: Cuando la decantabilidad del licor mezcla es baja.

La condición expuesta afecta el porcentaje de remoción de TSS, estos contaminantes disminuyen la eficiencia de remoción de fenol y DQO.

Referencias bibliográficas

Autoridad Ambiental con Alternativas de Desarrollo . (julio de 2011). *CAR.* Obtenido de https://www.car.gov.co/uploads/files/5aec916f61396.pdf

Hidroterm . (2020). *hidroterm.* Obtenido de https://www.hidroterm.com.ve/documentacion/intercambiadoresdecalor.pdf

Ingenieros SAS . (marzo de 2014). *utp* . Obtenido de https://www2.utp.edu.co/cms-utp/data/bin/UTP/web/uploads/media/contratacion/documentos/1480454882-INSTRUCTIVODEOPERACIN.pdf.pdf

Murillo Montoya , S. A., Ma lde Galvis, G., & Pacheco Gonzáles, S. I. (30 de Julio de 2020). *Sistema de Investigaciòn y desarrollo tecnologico e innovaciòn (SENNOVA)* . Obtenido de https://repositorio.sena.edu.co/bitstream/handle/11404/6813/manual_coagulantes_floculantes.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Nalco Water . (2022). *ecolab* . Obtenido de https://es-es.ecolab.com/offerings/cooling-water-bio-control/purate-chlorine-dioxide-systems/purate-chemistry

Nalco Water - Ecolab. (2022). *Ecolab.* Obtenido de https://es-mx.ecolab.com/offerings/cooling-water-bio-control/purate-chlorine-dioxide-systems

Nalco Water - Ecolab. (2022). *Ecolab.* Obtenido de https://es-la.ecolab.com/nalco-champion/offerings/cooling-water-bio-control/purate-chlorine-dioxide-systems

Ramirez Camperos , E. (2022). *fdocuments* . Obtenido de file:///D:/Nueva%20carpeta/fdocuments.co_capitulo-ii-fundamentos-teoricos-de-lodos-activados-y-47-1-fundamentos-del.pdf

Universidad de Los Llanos . (2019). *sig.unillanos* . Obtenido de https://sig.unillanos.edu.co/phocadownloadpap/MN-GCL-02%20MANUAL%20DE%20OPERACION%20Y%20MANTENIMIENTO%20DE%20LA%20PTAR.pdf