Tratamiento Biológico en SBR de efluentes producto de la extracción de petróleo mediano

Altamira Díaz¹, Nancy Rincón¹, Franklin López¹, Nola Fernández¹, Elsa Chacín¹ y Hubert Debellefontaine²

¹Departamento de Ingeniería Sanitaria, Escuela de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Aparatado postal 526. Maracaibo, Venezuela. E-mail: adiaz@luz.ve. ²INSA, Déparment GPI. Laboratoire d'Ingénierie des Procédés de l'Environnement 135. Avenue de Rangeil 31077. Toulouse, France. E-mail: debelle@insa-tise.fr

Resumen

Durante la producción petrolera, algunos efluentes líquidos son también producidos, los cuales son referidos como "aguas de producción". Investigaciones han demostrado que el Reactor por carga secuencial (SBR) da excelentes resultados cuando degrada inhibidores de efluentes industriales, siendo también económicos. El tratamiento biológico utilizado SBR fue aplicado dentro de esta investigación con el propósito de evaluar la degradación de componentes hidrocarbonatazos de los efluentes, de la extracción de la producción de petróleo mediano. Concentraciones de compuestos orgánicos (COD), total de hidrocarburos y total de fenoles fueron medidas como pruebas de parámetros. Un 65% de eficiencia fue obtenidos por la remoción de COD, y COD a nivel del efluente del reactor fue de 280 mg/L a la 15 H., también como a las 24 h de tiempo de retención (YRH). Estos resultados prueban que el decrecimiento de los parámetros característicos tales como Tasa de lodo orgánico (OLR) no afecta el resultado. La concentración promedio de fenol a nivel del efluente del reactor de 15 y 24 h TRH fue $ron 0.16 \pm 0.08 \, mg/L \, y \, 0.15 \pm 0.09 \, mg/L$; la eficiencia de remoción fue de $87.5 \, y \, 92\%$. Es importante notar que el incrementar el TRH por 15 a 24 h, no mejora los resultados. La eficiencia de remoción para los hidrocarburos totales estuvo entre 77 y 79,5% a 15-24 h TRH. Y la concentración de valores en el efluente del reactor fueron 25 mg/L y 26 mg/L, respectivamente. Una mejor adaptación de la biomasa fue observada al final del período de prueba; sin embargo, la concentración máxima de hidrocarburos obtenidas en la salida del reactor, no satisfizo las especificaciones e normas en Venezuela.

Palabras clave: Aguas de producción, reactor por carga secuencial, fenoles.

Recibido: 09-03-2005 / Aceptado: 20-09-2005

The Biological Treatment in Sequencing Batch Reactor (SBR) of Effluents from the Extraction of Medium Oil Production

Abstract

During the oil production some liquid effluents are also produced which are referred to as "wastewater production". Investigations have demonstrated the Sequencing Batch Reactor (SBR) give excellent results when it degrades industrial effluent inhibitors, while also being inexpensive. The biological treatment using Sequencing Batch Reactor (SBR) was applied within this investigation with the purpose of evaluating the degradation of hydrocarbon compounds of effluents from the extraction of medium oil production. COD concentrations, total hydrocarbons, and total phenols were measurement as testing parameters. A 65% efficiency was obtained by the COD removal and COD at the reactor effluent was 280mg/L to 15 hours as to 24 hours as well of retention time (TRH). These results prove that the decrease of the characteristic parameter such as Organic Load Rate (OLR) does not affect the result. The average concentration of phenol at the reactor effluent of a 15 and 24 hour TRH were 0.16±0.08 mg/L and 0.15 ± 0.09 mg/L and the removal efficiency were 87.5% and 92%. It is important to note that increasing the TRH for 15 to 24h did not improve the results. The removal efficiency for total hydrocarbons was between 77% and 79.5% to a 15 to 24 h TRH and the values concentration the reactor effluent 25 mg/L and 26 mg/L respectively. A better biomass adaptation was observed at the end of the testing period; nevertheless, the maximum concentration of hydrocarbons obtained to the exit of the reactor did not satisfy the Venezuelan norm specifications.

Key words: Wastewater production, sequencing batch reactor, phenols.

Introducción

La actividad petrolera es la principal industria de Venezuela. Durante la producción de crudo, se coproduce una cierta cantidad de efluentes líquidos, conocidos como "aguas de producción" [1]. Estas aguas consisten en aguas de formación, asociadas al crudo que se extraen junto con él, más las aguas que se han inyectado previamente en la formación, en aquellos casos en que es necesario mantener la presión del yacimiento. Actualmente más del 90% del petróleo producido en el mundo viene asociado con agua y gas. El agua representa, generalmente, la corriente de desecho de mayor volumen, en la producción de petróleo.

Las características de las aguas de producción varían ampliamente según la formación geológica de origen y aún dentro de diferentes pozos en una misma formación. Aunque en general, puede decirse que las aguas de producción contienen crudo, tanto libre como emulsionado, elevada salinidad y algunos metales. Así como, sólidos suspendidos constituidos por arena, arcilla, productos de corrosión o de precipitación de las sales presentes, bacterias, etc. [2, 3].

En Venezuela, si la disposición final de las aguas de producción es el medio ambiente, deben ser tratadas para cumplir con las disposiciones legales establecidas según el Decreto n°883, (1995), "Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos". Gaceta Oficial de la República de Venezuela, 5.021 Extraordinaria. En el caso del contenido de hidrocarburos, la concentración máxima permisible es de 20 mg/L [4].

Los procesos ampliamente utilizados para el tratamiento de efluentes petroleros son los físicos y químicos, comúnmente separadores por gravedad API y sistemas por aeroflotación. Estas segregaciones se tratan químicamente para facilitar su deshidratación en los diferentes tanques de reposo encontrados en el patio de tanques, siendo este tratamiento en algunos casos insuficiente [5]. No obstante estudios reali-

zados han demostrado que el Reactor Sequencing Batch (SBR), el cual consiste en un tanque en el cual se suceden en forma secuencial con el tiempo, diferentes procesos de ecualización, aireación, sedimentación y clarificación, arroja excelentes resultados al degradar la materia orgánica y compuestos tóxicos presentes en efluentes industriales inhibidores, además de ser económico [6, 7, 8].

Dentro de esta investigación el tratamiento biológico usando reactores aeróbicos por carga secuencial (SBR) se aplicó, con el propósito de evaluar la degradación de compuestos hidrocarbonados en efluentes provenientes de la extracción de petróleo mediano.

Metodología

Para la realización de este estudio se utilizaron aguas producto de la explotación de petróleo mediano, provenientes del Patio de Tanques Ulé de Petróleos de Venezuela, SA. (PDVSA), ubicado en el municipio Tía Juana del estado Zulia.

La muestra se caracterizó a la entrada del reactor. La Tabla 1 contempla el promedio de los valores obtenidos de los principales parámetros físico-químicos del efluente seleccionado, igualmente se evaluó, la remoción de los contaminantes por medio de la medición de parámetros globales directamente relacionados a la concentración de compuestos orgánicos: DQO (Demanda Química de Oxígeno), fenol e hidrocarburos totales, además se midieron pH, alcalinidad, SSV y SST los cuales se analizaron con la

finalidad de evaluar la concentración de la biomasa dentro del reactor. Todos los parámetros se midieron por triplicado y para el estudio de la data se aplicó el programa de análisis estadístico SPSS, igualmente se siguió la metodología presentada en el Standard Methods for the examination of water and wastewater [9] (Tabla 2).

Descripción de la Unidad de laboratorio

Se utilizó un reactor aeróbico por carga secuencial SBR bajo condiciones mesofílicas para tratar aguas de producción provenientes de la extracción de petróleo mediano, Región Occidente (Patio Ulé). Éste fue construido a escala de laboratorio con un material plástico (PVC), y un volumen de operación de 2 litros en el cual se adicionaron 600 mL de lodo con 1,4 litros de aguas de producción (FIG. 1). El oxígeno fue suministrado al reactor por medio de un compresor, el cual tiene conectado a un difusor de aire de tal manera que la distribución del oxígeno fuese uniforme en el reactor para llevar a cabo las reacciones bioquímicas. El reactor fue inoculado con un lodo aeróbico proveniente de una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas, a una concentración de 8,33 g/L para obtener una concentración dentro del reactor de 2,5 g/L, (Tabla 3).

Proceso de Aclimatación

Durante el tratamiento de las aguas de producción [8] es recomendable darle la mayor atención a la fase de aclimatación, por lo cual se decidió utilizar un procedimiento de acli-

TABLA 1. Caracterización físico-química del agua de producción producto de la extracción de petróleo mediano.

| Parámetros | рН | Alcalinidad | DQO | Nitrógeno NTK | Fósforo | Fenol | Hidrocarburos Totales |
|------------|------|-------------|--------|------------------|---------|---------------|--------------------------|
| (mg/L) | 8,00 | 2215±308 | 799±84 | $28,8\pm4,5$ | 1,0 | $1,73\pm0,20$ | 91±75 |

^{*}Adimensional.

TABLA 2. Métodos de análisis utilizados durante el estudio.

| Parámetro | Método de análisis | Nº Norma ASTM |
|--|--|---------------|
| pН | Titulación Amperométrica | 4500-I C. |
| Fósforo total | Ácido colorimétrico vanadomolibdifosfórico | 4500-P C |
| SSV - SST | Sólidos suspendidos totales a 103-105ºC | 2540 D |
| DQO | Reflujo Cerrado | 5220 C |
| Nitrógeno (N-NTK) | Kjeldahl | 4500-N B |
| Fenoles | Método directo fotométrico | 5530-D |
| Aceites y Grasas e Hidrocarburos Totales | Método de partición gravimétrico | 5520-B |

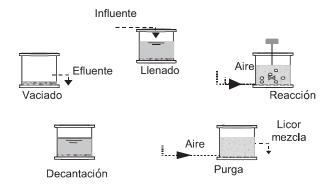


Figura 1. Descripción de las secuencias de funcionamiento de un SBR.

matación reforzada utilizando glucosa como fuente de carbono. Los resultados se muestran en la FIG. 2 y en la Tabla 5, la cual incluye una fase de aclimatación que se desarrolla durante 32 días. Durante los primeros 15 días se utilizó una mezcla con un 50% de efluente y 50% de glucosa para obtener una DQO de 1.500 mg/L y durante los siguientes 17 días se utilizó una proporción 70% de efluente y 30% de glucosa para obtener una DQO final de 1.000 mg/L, a partir del día 32 el sistema se consideró estabilizado y aclimatado y fue alimentado con efluente de petróleo mediano puro.

Una vez aclimatado el lodo, se utilizaron muestras cuyas concentraciones de DQO oscilaron entre 881 y 707 mg/L se adicionaron nutrientes como MgCl₂.4H₂O, NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄, K₂HPO₄, como fuente de nitrógeno y fósforo y trazas de algunos metales, con el propósito de mantener una relación DQO:N:P aproximada de 100:5:1, relación conveniente para satisfacer los requerimientos microbiológicos del cultivo.

En la primera etapa el reactor tuvo un tiempo de retención hidráulica TRH de 15 horas y un tiempo de retención celular de Èc 15-20 días. La secuencia del proceso fue de 14 horas, durante las cuales se lleva a efecto la reacción de mezclado, ½ h de reposo para la separación de sólidos por sedimentación y media hora para la descarga y carga del reactor, (Tabla 3), a una temperatura de 37°C.

Durante una segunda etapa se fijó un tiempo de retención hidráulico de 24 horas, 23 horas para la reacción de mezclado que incluye mezclado y aireación y una hora que incluye la carga y descarga del reactor (Tabla 4), los ensayos se realizaron por triplicado y se realizó el estudio estadístico de la data aplicando el programa SPSS.

TABLA 3. Parámetros principales de funcionamiento del reactor SBR.

| Valor |
|--------------------------|
| 2L |
| 1,4L/d - 2,2L/d |
| 24 a 15 hr |
| $\approx 2.5 \text{g/L}$ |
| 10 - 15d |
| 0.13 - 0.20L/d |
| 0,30 |
| 0.3 - 1.2 g DCO/L/d |
| $23 \pm 1,5$ °C |
| |

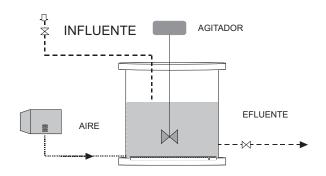


Figura 2. Reactor SBR y equipo de funcionamiento.

Resultados y Discusión

La eficiencia de remoción de la DQO fue de 71,94% durante la fase de aclimatación. Posteriormente los ensayos fueron conducidos durante 38 días para un tiempo de retención hidráulico de 15 horas. Estos resultados son presentados en la FIG. 2 y en la Tabla 5.

Sin embargo, durante la primera etapa de funcionamiento del reactor, con el efluente puro sólo se alcanza un promedio de 65% de eficiencia de remoción de la DQO. La DQO a la salida se sitúa entre 274 ± 57 mg/L lo cual cumple con la norma de descarga venezolana.

Los ensayos fueron prolongados durante 8 días (Etapa II) para un tiempo de retención de 24 horas. La eficiencia de remoción de la DQO alcanza aproximadamente 61% y la DQO a la salida un valor de 284mg/L. Es importante resaltar que prolongar el tiempo de retención hidráulico de 15 a 24 horas no mejoró el resultado. Por lo cual una dismi-

| Etapa | Período (dias) | CVA (g DCO/L/d) | TRH (h) |
|--------------|----------------|-----------------|---------|
| Aclimatación | 1 a 32 | / | 24 |
| 1 | 33 a 71 | 0,89 | 15 |
| 2 | 72 a 78 | 0,51 | 24 |

TABLA 4. Condiciones de operación del reactor SBR para el efluente de petróleo mediano.

TABLA 5. Resultados obtenidos utilizando reactores SBR para el efluente de petróleo mediano.

| Parámetro | Aclimatación con glucosa | Etapa I TRH = 15h | Etapa II TRH = 24h |
|--------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------|
| pH entrada | 8,1 | 7,9 | 8,3 |
| pH salida | 9,0 | 9,2 | 9,2 |
| DCO entrada (mg/L) | 1500-1000 | 794 ± 87 | 727 |
| CVA (gDCO/L/d) | / | 0,89 | 0,51 |
| DCO salida (mg/L) | 306 ± 41 | 274 ±57 | 284 ± 20 |
| Remoción DCO (%) | $71,4 \pm 6,2$ | $65,1 \pm 7,1$ | 60.9 ± 2.7 |
| MVS salida (mg/L) | 3836 | 2053 | 1777 |
| MES salida (mg/L) | 5275 | 2883 | 2188 |
| MVS / MES (%) | 73 | 71 | 81 |

nución del parámetro característico carga orgánica aplicada CO, no influyó sobre el resultado.

Mishbahuddin y Farooq [7], reportaron en un reactor SBR para el tratamiento de efluentes de producción petrolera, resultados análogos y atribuyen este fenómeno a la respiración endógena. Es probable que la degradación de los compuestos orgánicos se realiza durante una sola fracción del ciclo, es decir a lo largo de las primeras 10 o 12 horas. Como se ha establecido la falta de sustrato durante las últimas horas de un ciclo muy largo provoca la aparición de mecanismos de respiración endógenos y la lisis de las células.

La concentración de SSV y SST durante el ciclo de operación es un fenómeno dinámico, después de haber obtenido una concentración máxima de biomasa, al final de crecimiento, como no existe sustrato disponible los microorganismos utilizan fuentes endógenas de carbono. Por ejemplo, ciertas enzimas anteriormente utilizadas para metabolizar el sustrato se inactivan, las cuales pueden transformarse en fuente de carbono. La consecuencia de este fenómeno es una disminución de la concentración de la biomasa y por lo tanto de su actividad. La disminución de los valores de SSV y SST obtenidos durante este último período, evidentemente por debajo del valor esperado a pesar de la supresión de la purga de la biomasa explica la existencia de este fenómeno.

La evaluación de los parámetros fenoles, hidrocarburos, aceites y grasas, se efectuó tanto para un tiempo de retención de 15 horas como de 24 horas, los efluentes provenientes de petróleo mediano para este ensayo contenían entre 0,98 y 1,77 mg/L de fenol, 150 mg/L de aceites y grasas y 100 mg/L de hidrocarburos totales aproximadamente. Estos valores son presentados en la Tabla 6 y 7, en la FIG. 4. El período de observación corresponde a 17 días de la etapa I y 8 días de la etapa II .

Para la concentración de fenoles a la salida del sistema de tratamiento, se obtuvo una importante variabilidad en los resultados con respecto al tiempo, tanto para un tiempo de retención de 15 horas como de 24 horas, lo cual fue constatado con el programa de análisis estadístico aplicado. La concentración media a la salida para TRH de 15 horas fue 0,16±0,08 mg/L y la eficiencia de eliminación fue aproximadamente 87,5%. Para un TRH de 24 horas, la eficiencia de remoción de fenoles fue 92% y la concentración de fenoles a la salida del reactor resultó en 0,15±0,09 mg/L. En ambos casos la concentración obtenida es menor que la máxima permisible de 0,05mg/L. Durante la fase de observación ningún valor excede la Norma Venezolana y no existe diferencia notable en el compartimiento para los dos tiempos de retención hidráulico estudiados.

TABLA 6. Valores promedios de los parámetros fenoles, hidrocarburos totales y aceites y grasas utilizando reactores SBR, para el TRH= 15h.

| Parámetros | Fenol (mg/L) | HG (mg/L) | HT (mg/L) |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Entrada (mg/L) | $1,47 \pm 0,4$ | $148,0 \pm 6,4$ | 104 ± 31 |
| Salida (mg/L) | 0.16 ± 0.08 | 67.0 ± 8.6 | $25,4 \pm 8,6$ |
| Remoción (%) | $87,5 \pm 9,8$ | $55,5 \pm 4,0$ | $76, 8 \pm 1,5$ |

TABLA 7. Valores promedios de los parámetros fenoles, hidrocarburos totales y aceites y grasas utilizando reactores SBR, para el TRH= 24h.

| Parámetros | Fenol (mg/L) | HG (mg/L) | HT (mg/L) |
|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| Entrada (mg/L) | 1,77 | 143,2 | 80,7 |
| Salida (mg/L) | 0.15 ± 0.09 | 53.9 ± 1.2 | $16,5 \pm 0,9$ |
| Remoción (%) | 92 ± 4.0 | $62,4 \pm 0,8$ | $79,5 \pm 1,2$ |

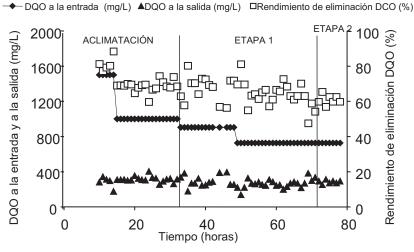


Figura 3. Evolución de la DQO en función del tiempo de tratamiento en el reactor SBR.

Se puede citar el trabajo de Woolard e Irvine [8] quienes reportaron una eficiencia de eliminación de fenoles de 99,5% para una concentración a la entrada de 105 mg/L utilizando un reactor SBR, por esta razón a lo largo y durante el período de observación utilizado en este estudio, se puede afirmar que las especies que degradan el fenol se adaptaron al efluente en estudio [10, 11].

En relación a los análisis de aceites grasas e hidrocarburos totales mostrados en las Tablas 6 y 7 indican una concentración promedio a la salida de 66 mg/L de aceites y grasas para un tiempo de retención de 15 h y de 23 mg/L para un tiempo de retención de 24 h, se obtuvo una eficiencia promedio de remoción entre 55 y 63%. Bajo estas condiciones no se observó ningún efecto adverso sobre la decantación del lodo.

En lo concerniente a hidrocarburos totales se observó una diferencia de comportamiento con respecto a los fenoles, la eficiencia de remoción de hidrocarburos totales estuvo entre 77 y 79,5%, respectivamente para un tiempo de retención hidráulico de 15 y 24 horas, correspondían valores a la salida de 25 mg/L y 26 mg/L. Es difícil, con la simple observación de la FIG. 4 concluir en una influencia significativa del TRH sobre una mejor adaptación de la biomasa al efluente. Sin embargo en todos los casos la Norma Venezolana relativa al parámetro HT no se cumple con los valores obtenidos, que estuvieron muy cercanos al límite establecido (20 mg/L).

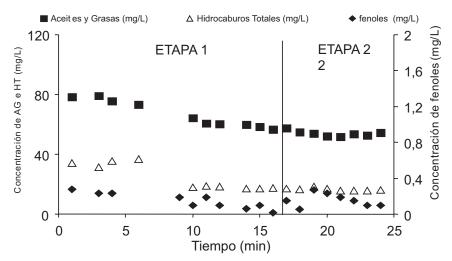


Figura 4. Evolución de los parámetros fenoles, HT y AG en función del tiempo de tratamiento en el reactor SBR.

Consideraciones Finales

Puede concluirse que en lo referente a las concentraciones de fenoles independientemente de la variabilidad mostrada la Norma Venezolana fijada en 0,5 mg/L se cumple sin adaptación complementaria, no obteniendo diferencias notables en el comportamiento para los dos valores de TRH.

Opuesto a ésto para los hidrocarburos totales, se observó una mejor adaptación para la biomasa al final del período de estudio indicando cierta sensibilidad a las perturbaciones que son siempre posibles. Sin embargo, la concentración de HT no cumple con la Normativa Venezolana de descarga relativa, lo cual sugiere la baja adaptabilidad de los reactores SBR a altas concentraciones de hidrocarburos.

Referencias Bibliográficas

RINCON N. (2002). Traitement anaérobie des eaux de production de champs pétroleiers. Thése de doctorat, institut National des Sciences Apliques de Toulouse, N° de orden 666.

MARTINEZ A. (1995). Cronología del Petróleo Venezolano 1943-1993, II, Caracas. CEPET ed.

VIELMA K. (1993). Estudio de la factibilidad de tratamiento biológico de las aguas de producción de la formación Bachaquero. Tesis de Postgrado Universidad del Zulia. (Venezuela), Julio 1993, 1-133. Decreto n°883, (1995). Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. Gaceta Oficial de la República de Venezuela, Caracas, Venezuela, Diciembre 1.995, 5.021 Extraordinaria, Sección III.

IRVINE R.; KETCHUM L. Jr. (1989). Sequencing batch reactors for biological Wastewater treatment. CRC Critical Reviews in Environmental Control, N°. 18 (4): pág: 225-294.

FREIRE D.; CAMMAROTA M.; SANTANNA G. (2001). Biological Treatment of oil field Wastewater in a sequencing batch reactor. Environmental Technology, N° 22: 1125-1135.

MISHBAHUDDIN M.; FAROOQ S. (1991). Bilogical treatment of a petrochemical wastewater using sequencing batch reactors. Environmental Technology, N° 12: 131-145.

WOOLARD C.; IRVINE R. (1995). Treatment of hypersaline Wastewater in the sequencing batch reactor. Water Research, N° 29(4): 1159-1168.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th edition. (1998) Washington (DC). Am. Public Health Association Publications. Greenberg A.E., Eaton A.D., Cleseri L.S. (Eds). ISBN 0875532357 (1998a).

YOONG E.; LANG P. (2001). Biodegradation of high strength phenolic wastewater using SBR. Wat. Sci. Technol., N° 43(3): 299-306.

VAN SCHIE P.; YOUNG L. (2000). Biodegradation of Phenol: Mechanisms and Applications. Bioremediation Journal, N° 4: 1-18.