

OLORES-19
26-27 NOVIEMBRE 2019, SANTIAGO, CHILE

**ESTUDIO DE EFICIENCIA DE NEUTRALIZACIÓN DE OLOR DE AGUAS
DE PROCESO CON THT**

**STUDY OF EFFICIENCY OF NEUTRALIZATION OF ODOUR OF PROCESS
WATERS WITH THT**

Autores

M.A. Cid ⁽¹⁾, J.V. Martínez ⁽¹⁾, A. Segura ⁽¹⁾, R. Cerdá ⁽¹⁾, V. Bescós ⁽²⁾, L.C. Gutiérrez ⁽²⁾

¹ Labaqua S.A. Pol. Industrial Atalayas 16, 03110 Alicante (Spain)

² Enagás Autovía A-2, km. 306,4 - 50012 Zaragoza (Spain)

Palabras clave: EN 13725, olfatometría.

Keywords: EN 13725, olfactometry.

Resumen

Los estudios de olfatometría dinámica, en base a la metodología estandarizada en la norma EN-13725, se han convertido en la herramienta principal para la evaluación y control de las emisiones de olores de instalaciones con procesos y naturaleza muy variada.

En el presente estudio se ha enfocado la aplicación de esta técnica desde un punto de vista diferente, empleándola como herramienta para evaluar la eficiencia de neutralización de diferentes agentes oxidantes sobre los olores procedentes de aguas residuales de proceso.

Abstract

Dynamic olfactometry studies, based EN-13725 standard, have become the main tool for the assessment and control of odor sources from installations with very varied processes.

In the present study, the application of this methodology has been approached from a different point of view, using it as a tool to evaluate the odour neutralization efficiency coming from a wastewater for an industrial process through the application of different oxidizing agents.

1. Introducción

El presente estudio tiene por objeto la evaluación de diferentes alternativas para la neutralización del olor que desprenden las aguas resultantes del proceso de secado del gas natural extraído del almacenamiento subterráneo de Enagás, las cuales contienen una alta concentración de Tetrahidrotiofeno (THT). La elevada carga odorífera de estas aguas obliga a que sean tratadas como residuo peligroso, lo que conlleva una gestión especial y, por tanto, un sobre coste de operación.

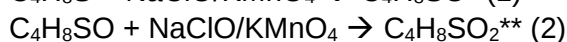
En el estudio se han considerado dos agentes neutralizantes (hipoclorito sódico y permanganato potásico), la neutralización del olor se consigue mediante adición directa sobre las aguas. Para evaluar la eficiencia de neutralización se determinará la concentración de olor inicial y final de las aguas, mediante análisis olfatométrico, así como la concentración de THT, mediante análisis cromatográfico.

La primera tanda de ensayos se ha realizado con muestras sintéticas de concentración conocida, con el objetivo de evaluar el comportamiento de cada uno de los agentes oxidantes y de ajustar la relación estequiométrica en que se deben añadir los mismos, permitiendo reducir el consumo de reactivos en la segunda tanda de ensayos.

La segunda tanda de ensayos, una vez optimizada la relación estequiométrica, se han realizado con muestras reales procedentes de diferentes fases del proceso, a las cuales se les ha añadido el agente oxidante seleccionado y se ha evaluado la eficiencia de neutralización de olor y contenido en THT.

2. Fundamentos químicos de la oxidación.

Los agentes oxidantes considerados para el estudio han sido hipoclorito sódico (NaClO), y permanganato potásico (KMnO₄). En ambos casos la reacción de oxidación sería la que se muestra a continuación, consiguiendo la oxidación del THT, en cualquiera de los casos, en un tiempo relativamente corto.



(*) Óxido de Tetrahidrotiofeno // (**) Sulfolano

La oxidación en la reacción (1) es prácticamente instantánea, en este paso el olor ha desaparecido. En cambio, la oxidación de (1) a (2) es más lenta.

Para oxidar el THT en (2), la reacción molar (estequiometría) entre oxidante/THT debe ser 10/1 como mínimo.

En el inicio de estos experimentos, se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones para cada uno de los agentes oxidantes. El hipoclorito de sodio es un producto muy aconsejable por su facilidad de uso, sin embargo, hay que tener en cuenta que la reacción de oxidación es muy exotérmica. En el caso del permanganato potásico la reacción también es exotérmica, además que su reducción genera lodos de MnO₂ difíciles de tratar.

3. Metodología del estudio.

Para determinar la eficacia de desodorización de los agentes oxidantes, se emplearán muestras sintéticas, con diferentes proporciones de THT, y muestras reales proporcionadas por Enagás. En primer lugar, se determinará la concentración de olor inicial de las muestras, según la norma EN-13725 "Determinación de la concentración de olor por olfatometría dinámica", previa adición del agente oxidante en las relaciones estequiométricas THT/oxidante iguales a 1/15, 1/10, 1/5 y 1/3, dependiendo del experimento. Una vez añadido el agente oxidante y, transcurrido el tiempo de 60' establecido para que la reacción haya concluido, se tomará una segunda muestra para el análisis de la concentración de olor, que permitirá evaluar la eficacia de desodorización en cada ensayo.

Para la realización de la mezcla de cada uno de los experimentos, se utilizaron recipientes de plásticos de unos 40 litros de volumen.

Los experimentos realizados constan de las siguientes etapas:

1. Introducción de la cantidad de mezcla en el recipiente y conexión del agitador. Tras 5' de agitación sin la tapa del recipiente, se tapa.
2. Tras 5' de agitación, sin quitar la tapa, se toma muestra para análisis de concentración de olor inicial de la mezcla.
3. Se destapa el recipiente y se añade la correspondiente cantidad de un oxidante (KMnO_4 o NaClO), y se deja homogeneizar durante 60'.
4. Se vuelve a tapar, se espera 5' y se toma la muestra con oxidante.

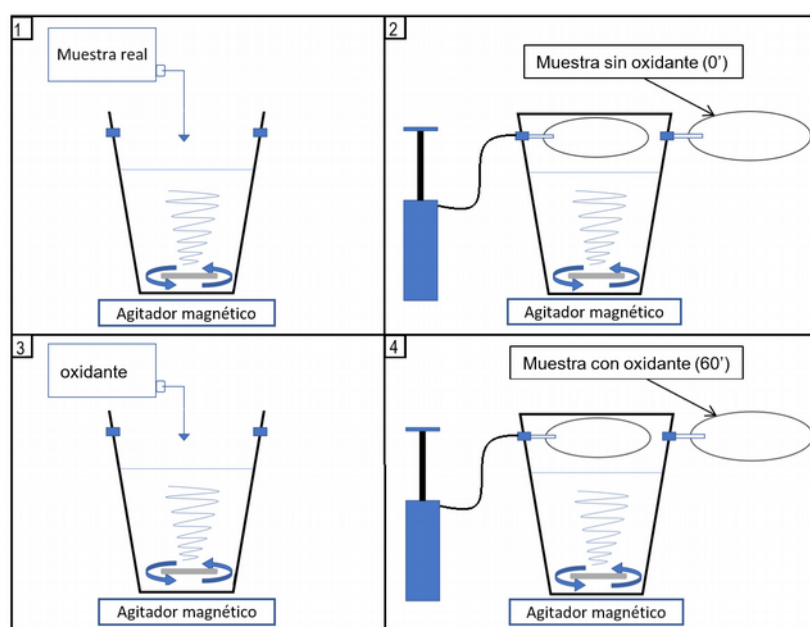


Fig. 1: Etapas para la realización de un ensayo

1. Resultados obtenidos con muestras sintéticas

Las características de las muestras sintéticas generadas en el laboratorio y de agentes oxidantes añadidos en cada experimento, se muestran en la tabla 1, en conjunto con los resultados de concentración de olor inicial y final, así como su porcentaje de reducción de olor obtenido. Con estos datos se demuestra que los oxidantes utilizados en los experimentos tiene una gran eficacia, ya que ronda una eliminación del olor del 99,9%.

A la vista de los resultados obtenidos se decidió realizar una repetición por duplicado del experimento 7, similar en concentraciones a una muestra real, modificando la relación estequiométrica inicial THT/ NaClO de 1/15 a 1/10 y 1/5. Adicionalmente **se decidió no proseguir los ensayos con KMnO_4 , ya que no mejoraba los resultados realizados con NaClO , y porque se comprobó que genera un lodo residual difícil de tratar.**

Tabla. 1: Configuración y resultados de la tanda de ensayos con muestras sintéticas.

	vol THT (ml)	Vol H ₂ O (L)	KMnO ₄ (g)	NaClO (ml)	Concentración de olor (uo _E /m ³)		% Reducción concentración de olor
					Inicial t = 0'	Final t = 60'	
Exp 0	-	29,2	-	-	914	-	-
Exp 0'	-	24,0	-	-	438	-	-
Exp 1	6,0	28,5	-	506,5	3.399.680	3.769	99,89%
Exp 2	6,0	28,5	161,3	-	2.555.904	974	99,96%
Exp 3	30,0	28,5	-	2.532	77.299.712	2.288	100,00%
Exp 4	30,0	28,5	806,4		12.746.752	3.774	99,97%
Exp 5	60,0	28,4		5.064	113.541.120	2.808	100,00%
Exp 6	60,0	28,4	1.612		48.185.344	2.278	100,00%
Exp 7	6,0	24,0		506,5	2.658.304	4.993	99,81%
Exp 8	6,0	24,0	161,3		2.514.944	518	99,98%
Exp 9	30,0	24,0		2.532	10.584.064	3.560	99,97%
Exp 10	30,0	24,0	806,0		8.388.608	8.005	99,90%
Exp 11	60,0	24,0		5.064	103.284.736	827	100,00%
Exp 12	60,0	24,0	1.612		15.155.200	212	100,00%

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la repetición del experimento 7, con las diferentes relaciones estequiométricas, aún disminuyendo la cantidad de agente oxidante la eficiencia de desodorización se mantiene elevada.

Tabla. 2: Configuración y resultados de la repetición del ensayo 7.

	vol THT (ml)	Vol H ₂ O (L)	NaClO (ml)	Concentración de olor (uo _E /m ³)		% Reducción concentración de olor
				Inicial t = 0'	Final t = 60'	
Exp 7 1/5	6,0	24,0	168,8	2.093.094	8.571	99,59%
Exp 7 1/10	6,0	24,0	337,6	4.118.958	18.926	99,54%

2. Resultados obtenidos con muestras reales

A la vista de los buenos resultados de reducción de olor y concentración de THT final en el agua, obtenidos en los ensayos con muestras sintéticas a bajas relaciones estequiométricas de THT/oxidante, se decidió realizar los experimentos con muestras reales con relaciones estequiométricas 1/5 y 1/3.

Las muestras reales empleadas en el estudio proceden de las fases inicial (MR1) y final (MR2) del proceso de secado del gas natural extraído de los almacenamientos subterráneos de Enagás. Previo a la realización de los experimentos, se analizaron cromatográficamente las muestras para determinar el valor de concentración de THT, y

calcular así, con las relaciones estequiométricas propuestas, la cantidad de NaClO necesaria para reacción de neutralización del olor.

Tabla. 3: Configuración y resultados de la tanda de ensayos con muestras reales.

	THT inicial (µg/m³)	Vol NaClO (ml)	THT final (µg/m³)	Concentración de olor (uoE/m³)		% Reducción concentración de olor
				Inicial t = 0'	Final t = 60'	
Exp MR1 Relación1/3	1.300.000	505,9	2.000	1.384.096	15.106	98,91
			2.000	311.688	7.329	97,65
Exp MR1 Relación1/5		843,1	1.880	854.686	12.308	98,56
			680,0	607.292	6.887	98,87
Exp MR2 Relación1/3	8.320	3,26	5.900	26.751	7.272	72,82
			5.000	27.558	11.270	59,10
			3.200	35.456	7.740	78,17
			3.200	13.349	4.467	66,54

3. Conclusiones

Se ha aplicado satisfactoriamente la metodología de análisis de concentración de olor mediante olfatometría dinámica como herramienta para evaluar la eficiencia de reducción del olor de aguas residuales de un proceso industrial mediante la aplicación de diferentes agentes oxidantes.

Los resultados obtenidos en el estudio indican que se ha reducido la concentración de olor las aguas procedentes del inicio del proceso, con más carga odorífera, en valores por encima del 97%. Mientras que, en las aguas de final de proceso, con menor carga odorífera, la reducción de olor promedio conseguida es del 69%, valor aceptable teniendo en cuenta que la concentración de partida es realmente baja. Estos valores concuerdan con los resultados de concentración de THT en aguas una vez concluida la reacción de oxidación de este.

El olor residual del agua, una vez finalizada la reacción de reducción del THT mediante aplicación de NaClO, tanto en las muestras sintéticas como en las reales, es a cloro que recuerda al olor de una piscina.

Bibliografía

UNE-EN 13.725 "Cuantificación de la concentración de olor por olfatometría dinámica".