



**Análisis del comportamiento de las partículas
contaminantes presentes en las aguas generadas en
la hidrolimpieza de barcos en dique seco.**

Autor: Ana Belén Díaz Rodríguez

Institución: EMGRISA

Resumen

Con objeto de establecer la mejor técnica disponible para el tratamiento de las aguas residuales generadas durante el proceso de hidrolimpieza de barcos en dique seco, se llevó a cabo un exhaustivo análisis bibliográfico. Según este análisis, como primera etapa, se propuso una sedimentación primaria y como segunda etapa, un tratamiento físico-químico de precipitación-coagulación-floculación, seguida de una etapa final de clarificación en un flotador por aire disuelto. Con objeto de confirmar que las técnicas propuestas eran las más adecuadas y comprobar su eficacia, se consideró necesario llevar a cabo una serie de ensayos, que consistieron básicamente en pruebas tanto en laboratorio (caracterización del efluente de entrada, ensayos de sedimentación y pruebas JAR-TEST), como en planta piloto. Según la caracterización realizada, el agua de hidrolimpieza se caracteriza por tener una concentración elevada de sólidos en suspensión, en torno a 500 mg/l y metales en disolución (cobre y cinc), así como de aceites y grasas. Tras los ensayos de sedimentación, se comprobó que, aunque las partículas contaminantes tienen capacidad para sedimentar, los tiempos de residencia necesarios para lograr una alta eficacia, son muy elevados. El análisis granulométrico confirmó que un gran porcentaje de estas partículas son inferiores a las 10 micras y, por lo tanto, no son sedimentables. Por otra parte, en las pruebas JAR-TEST, se ensayaron distintas combinaciones de reactivos, con objeto de ajustar las dosis óptimas. Como reactivos se emplearon Cal diluida al 20 %, Policloruro de aluminio al 18 % y polielectrolito catiónico al 0,1 %. Tras la decantación de los flóculos, se alcanzaron porcentajes máximos de reducción de sólidos en suspensión del orden de un 76 % y de un 99 % de eliminación de cobre y zinc. Se comprobó que una sedimentación previa, no reducía la cantidad de reactivos a dosificar y que, además, la formación de flóculos era más desfavorable. Los ensayos en planta piloto se llevaron a cabo en un flotador de aire disuelto que podía tratar un caudal de hasta 20 m³/h. En estos ensayos, empleando los mismos reactivos que los utilizados en laboratorio, se obtuvo una reducción máxima de un 98 % de metales pesados. En ambos casos, se redujo notablemente el color presente en estas aguas. Como conclusión, se demostró que la sedimentación no puede considerarse como la principal alternativa en la reducción de sólidos de las aguas de hidrolimpieza generadas en dique seco, mientras que mediante un proceso físico-químico, se reduce drásticamente tanto el color, como el contenido de sólidos en suspensión y metales pesados presentes en el efluente.

Palabras claves: tratamiento; aguas; residuales

1 INTRODUCCIÓN

Uno de los principales problemas de la industria naval es la incrustación de plantas marinas, algas, bacterias y otros organismos marinos sobre el casco de los buques. A largo plazo, esta incrustación interrumpe la hidrodinámica del buque, dando lugar a un aumento significativo en el consumo del combustible, así como a la pérdida de velocidad y maniobrabilidad.

Para solventar este problema, se emplean pinturas anti-incrustantes, que se aplican al casco de las embarcaciones. Las pinturas anti-incrustantes contienen biocidas, esto es, elementos tóxicos para los organismos marinos, como metales pesados u otros compuestos ya prohibidos, como el tributilestaño (TBT), que pueden dañar seriamente el medio ambiente.

Con el paso del tiempo, la mayor parte de estas pinturas anti-incrustantes pierden su efectividad, por lo que es necesario proceder a su reposición. Para ello, los buques se llevan cada cierto tiempo a un dique seco, donde previa eliminación de las acumulaciones o incrustaciones existentes en los cascos, éstos vuelven a repintarse.

El proceso de limpieza de los cascos de los buques en dique seco, denominado hidrolimpieza, consiste en la eliminación de las incrustaciones con agua a presión, generándose un volumen de agua residual que depende de la superficie del casco del barco que se esté limpiando, así como del caudal de los sistemas de limpieza a presión. Igualmente, en aquellos diques que se encuentran descubiertos, el volumen de agua residual se puede ver incrementado considerablemente debido a las precipitaciones caídas.

Por otra parte, durante la estancia de los buques en dique seco, se suelen llevar a cabo otro tipo de reparaciones, por lo que, además de los contaminantes indicados anteriormente, los vertidos del agua residual pueden verse afectados por otro tipo de contaminantes, como derrames de aceite, disolventes o pintura.

Tradicionalmente, los efluentes generados en dique seco (principalmente debidos a los procesos de limpieza del casco de los buques) no han sido tratados, vertiéndose directamente a las rías o al mar, con el consiguiente perjuicio medioambiental.

En consecuencia, se considera necesario el tratamiento del agua generada durante los procesos de hidrolimpieza en dique seco antes de verterla al medio receptor, colector o cauce público con objeto de eliminar los contaminantes presentes en el agua residual, tales como restos de pintura, restos biológicos marinos adheridos, aceites y grasas procedentes de reparaciones, etc.

2 ANTECEDENTES

EMGRISA llevó a cabo el estudio y diseño de un sistema de tratamiento y evacuación de las aguas residuales generadas durante el proceso de limpieza de los cascos de buques.

Para ello, inicialmente, se procedió a caracterizar la carga contaminante del agua residual generada durante el proceso de hidrolimpieza en dique seco. Al mismo tiempo, se llevó a cabo una revisión bibliográfica acerca de las mejores técnicas disponibles a nivel internacional para el tratamiento del efluente generado durante las operaciones de reparación en dique seco.

Según los resultados obtenidos, el agua residual generada, se caracteriza por poseer una elevada concentración de sólidos en suspensión, metales pesados y, en función de las actividades llevadas a cabo en dique seco, de aceites y grasas. Para el establecimiento de la caracterización tipo de la carga contaminante del agua bruta, se consideraron unas concentraciones de 500 mg/l para sólidos en suspensión, 36 mg/l para aceites y grasas, 9,6 mg/l para el cobre y 2,1 mg/l para el cinc, valores estimados en base a la caracterización inicial del agua residual y a los documentos consultados durante la revisión bibliográfica.

Posteriormente, se llevaron a cabo pruebas de sedimentación en el laboratorio que EMGRISA dispone en Alcázar de San Juan (Ciudad Real) y ensayos de coagulación-floculación con clarificación por flotación en planta piloto, con el fin de determinar la eficacia de las alternativas propuestas tras la caracterización del agua residual y de las conclusiones extraídas en la revisión bibliográfica.

En los ensayos de jarras, previos a las pruebas en la planta piloto, se demostró que el proceso de precipitación-coagulación-floculación, reducía drásticamente tanto el color, como el contenido de sólidos en suspensión presentes en el efluente inicial. De estos ensayos, se obtuvieron las dosis de reactivos a emplear en la planta piloto.

Los ensayos realizados en planta piloto ofrecieron, en general, resultados satisfactorios. En algunos de estos ensayos, la reducción de la concentración de metales pesados en el agua de salida fue importante. Además, en todos los casos se redujo notablemente el color inicial presente en las aguas de hidrolimpieza de los cascos de los barcos.

Con criterio conservador, los ensayos de sedimentación se realizaron con una muestra de agua sin diluir, recogida directamente del fondo de un dique seco. Este supuesto se consideró como el caso más desfavorable, por contener una mayor concentración de sólidos que el agua diluida con agua de lluvia y otros efluentes durante su almacenamiento en dique seco. En estos ensayos, se observó que el agua de hidrolimpieza sin diluir, presentaba una elevada concentración de sólidos sedimentables.

Por otra parte, a la finalización de los ensayos en planta piloto, se observó que las partículas contaminantes presentes en el efluente presentaban una cierta sedimentabilidad, debido a la acumulación de sólidos en el fondo del depósito de homogeneización previo a la planta piloto.

En consecuencia, en función de los resultados obtenidos durante los ensayos, así como de las conclusiones extraídas tras la revisión bibliográfica realizada, como primera etapa de tratamiento, se propuso una sedimentación primaria y como segunda etapa, un tratamiento físico-químico de precipitación – coagulación – floculación, seguida de una etapa final de clarificación en un flotador por aire disuelto.

3 OBJETO

El objeto del presente documento es el de presentar los resultados obtenidos durante los ensayos adicionales llevados a cabo en laboratorio para confirmar la eficacia de las técnicas propuestas para el tratamiento del agua residual generada en un dique seco.

Los ensayos se realizaron con dos muestras de agua residual bruta diluida con otros efluentes generados durante el proceso de hidrolimpieza en dique seco, por considerarse el caso más representativo y habitual en el mismo.

A continuación se enumeran los ensayos adicionales que se llevaron a cabo:

- Toma de muestras para la caracterización del efluente antes y después de los ensayos.
- Ensayos de sedimentación.
- Ensayos de jarras de precipitación-coagulación-floculación.
- Ensayos de filtración.

4 ENSAYOS REALIZADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE DE ENTRADA

La caracterización del efluente de entrada consistió en un análisis tanto de la carga contaminante, como del tipo y tamaño de las partículas contaminantes existentes en el mismo.

Para determinar el tamaño de las partículas contaminantes presentes en el agua residual, se llevó a cabo una distribución granulométrica.

Respecto a la caracterización de la carga contaminante, se analizaron los siguientes parámetros:

Tabla 4.1. Parámetros analizados para la caracterización inicial del agua residual

PARÁMETROS CARACTERIZACIÓN INICIAL
Aceites y grasas
Sólidos en suspensión
Sólidos disueltos
Sólidos totales
Cu en suspensión
Cu en disolución

Tabla 4.1. Parámetros analizados para la caracterización inicial del agua residual

PARÁMETROS CARACTERIZACIÓN INICIAL
Zn en suspensión
Zn en disolución
Densidad
pH
Conductividad

4.2 ENSAYOS DE SEDIMENTACIÓN

Con objeto de comprobar la capacidad de sedimentación de las partículas en suspensión presentes en el efluente, se llevaron a cabo dos ensayos de sedimentación sobre una muestra de agua residual. El primero de los ensayos, consistió en dejar sedimentar un volumen de 1 L de agua durante un tiempo de 15 minutos, mientras que en el segundo ensayo, la sedimentación se prolongó a un tiempo de 45 minutos.

En la operación de sedimentación juegan un papel importante, entre otras, dos variables, como son el tiempo de retención hidráulica en el sedimentador y el tamaño de la partícula a sedimentar. Para aumentar el rendimiento de un sedimentador primario, existen dos posibles soluciones, o bien aumentar el tamaño del sedimentador para conseguir mayores tiempos de retención o agrupar las partículas para aumentar su tamaño. Para lograr tiempos de residencia elevados, sería necesario dimensionar sedimentadores primarios de gran tamaño, especialmente si se dispone de un gran volumen de agua residual a tratar.

Por este motivo, en el diseño del ensayo de sedimentación no se consideraron tiempos de sedimentación superiores a 1 hora, por considerarse demasiado elevados para tener en cuenta en el diseño de un sedimentador primario.

Tras el tiempo de sedimentación considerado, en cada uno de estos ensayos, se identificaron tres zonas o estratos diferenciados, denominados zona A (zona superior), zona B (zona central), zona C (zona inferior), en función de la concentración de sólidos sedimentables en cada estrato. En cada una de las fracciones, se recogió una muestra en la que se analizó la variación de la concentración de sólidos en suspensión respecto a la concentración inicial en el agua residual bruta.

Un aspecto a destacar en todos los ensayos de sedimentación llevados a cabo, es que la sedimentación del agua residual bruta, favorece la agregación natural entre las partículas, que provoca un aumento del tamaño de las mismas. No obstante, el tiempo necesario para lograr una buena sedimentación de las partículas presentes en el efluente objeto de estudio (agua de hidrolimpieza diluida con agua de lluvia y otros vertidos) fue muy elevado, superior a 1 día, frente al obtenido durante el ensayo realizado con una muestra de agua residual concentrada, recogida directamente del dique, en el que la clarificación del agua se produjo en cuestión de horas.

4.3 ENSAYOS DE JARRAS

Aunque durante la fase inicial de ensayos en planta piloto, así como en las pruebas de jarras previas a éstos, se calcularon las dosis para cada uno de los reactivos empleados, se propuso realizar una nueva fase de ensayos físico-químicos, con objeto de poder ajustar dichas dosis y, por lo tanto, lograr una reducción en el consumo de reactivos, así como el ajuste del pH del agua de vertido.

El procedimiento de jarras comprende dos fases. Una primera, de mezcla rápida, con una agitación en torno a 100 rpm, en la que se procede a la adición secuencial de los productos químicos. Esta fase dura entre 30 segundos y 1 minuto y tiene el objetivo de desestabilizar los sólidos coloidales. La segunda parte consiste en una mezcla lenta a unas 30 rpm, que dura unos 15 minutos, con el objetivo de aglomerar los coloides desestabilizados y otros sólidos en suspensión. Finalmente, se detiene la agitación y se deja que reposen los vasos ensayados, midiendo el tiempo que tardan los flóculos formados en decantar, denominado tiempo de decantación.

Como reactivos químicos, se emplearon los mismos productos que los utilizados durante los ensayos en planta piloto, debido a los óptimos resultados que se obtuvieron durante los mismos:

- Cal diluida al 20 %, empleado como coagulante y para la precipitación de los metales pesados que se encuentran en disolución.
- PAC (Policloruro de Aluminio diluido al 18 %), reactivo utilizado en la coagulación.
- Floculante (Poliectrolito catiónico) diluido al 0,1 %, empleado para el proceso de floculación.

En el diseño de estas pruebas, se planificó la realización de ensayos con distintas combinaciones de reactivos. En un principio, se llevaron a cabo ensayos únicamente con cal como coagulante, con objeto de comprobar su capacidad para formar flóculos sin adicionar otros reactivos. A continuación, se realizaron ensayos con cal como coagulante y polielectrolito como floculante y finalmente, ensayos combinando los tres reactivos.

En todos los ensayos, se anotó el pH final del efluente clarificado, así como el tiempo de decantación. Por otra parte, durante la fase de floculación, se fueron registrando observaciones acerca del tipo de flóculo formado (tamaño, aspecto, velocidad de formación, etc.), reducción del color del agua bruta, reducción de la turbidez, etc.

El volumen de fango generado en varios de los ensayos, se midió introduciendo la materia decantada en un cono Imhoff.

En aquellos ensayos en los que visualmente se observó una reducción importante del color del agua y de los sólidos en suspensión presentes en la misma, se tomó muestra del agua clarificada de cada vaso ensayado. En cada una de estas muestras se analizaron los siguientes parámetros:

- pH
- Sólidos en suspensión, sólidos disueltos y sólidos totales
- Cobre y Zinc en suspensión y disolución

Además de los ensayos de jarras llevados a cabo con el agua residual bruta, cuyo objetivo principal era el ajuste de la dosis de reactivos y del pH de vertido, se hizo un ensayo con una muestra residual previamente sedimentada, con el fin de comprobar si una sedimentación previa podría favorecer el proceso de coagulación-floculación.

En la siguiente tabla, se indican los distintos ensayos de jarras llevados a cabo, así como el resumen de las observaciones tenidas en cuenta durante los mismos:

Tabla 4-3. Ensayos de jarras

Ensayos	Tipo de agua	Dosis Cal (mg/l)	Dosis PAC (mg/l)	Dosis Floculante (mg/l)	pH final	Tpo decantacion (min)	Observaciones
0	1	150	--	--	10,90	2,50	Flóculos grandes
1	1	120	96,48	5,2	9,00	> 5 min	Flóculos pequeños, prácticamente no se observa formación de flóculos
2	1	160	96,48	5,2	8,20	> 5 min	Flóculos muy pequeños. Con los tres reactivos se genera una gran cantidad de lodos.
3	1	160	48,24	5,2	8,45	2,23	Se observan mejores flóculos con menos cantidad de coagulante. Al añadir 1 mL más de floculante que en el ensayo anterior, se forman flóculos más grandes, aunque sedimentan más lentamente que sólo con el ensayo con cal. Volumen lodo (14 mL)
4	2	160	--	--	10,00	1,30	Flóculos grandes
5	1	80	--	--	9,50	--	Flóculos medianos, de tamaño inferior a los formados en el agua ² . Por error, se paró el ensayo a los 5 min de agitación. Al dejar sedimentar y volver a agitar a 30 r.p.m., se formaron flóculos de mayor tamaño que antes de parar la agitación.
	2	120	--	--	9,53	1	Flóculos muy grandes
	2	120	--	--	9,53	> 3min	El ensayo se realiza con agua ² previamente sedimentada 10 min. Flóculos pequeños
6	1	160	--	--	9,30	3	Flóculos medianos
	1	160	--	5,2	9,30	1,40	Después del ensayo de jarras de la prueba 6, se adicionó 1 mL de floculante, observándose flóculos más grandes, disminuyendo el tiempo de decantación
7	1	120	--	5,2	9,37	0,55	Flóculos grandes. Volumen lodo generado (7 mL)

4.4 ENSAYOS DE FILTRACIÓN

Durante los ensayos químicos realizados tanto en planta piloto como en el laboratorio, se observó que parte de los flocúlos que se formaban permanecían en suspensión y, por lo tanto, continuaban en el clarificado tras el proceso de decantación.

Como alternativa para eliminar estos sólidos a escala real, se consideró la filtración a través de filtro de arena. Según la revisión bibliográfica, los filtros de arena pueden retener partículas hasta 1/7 veces más pequeñas que el diámetro efectivo de la arena. Según fuentes consultadas, se puede disponer de arena de sílice en el mercado con un tamaño de grano de hasta 270 μm , por lo que, según lo anterior, este tipo de arena tendría capacidad para retener partículas de hasta 40 μm .

Para representar esta situación en el laboratorio, se procedió a realizar ensayos de filtración por gravedad en filtro de papel de 40 μm , haciendo pasar el clarificado obtenido en los ensayos de jarras. En el efluente filtrado, se estudió la reducción de sólidos en suspensión tras el proceso de filtración respecto a la concentración del clarificado sin filtrar.

5 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

5.1 NIVELES DE REFERENCIA

Considerando que la instalación en la que se recogieron las muestras de agua para la realización de los ensayos se encuentra situada en Galicia, y que el vertido de las aguas residuales de hidrolimpieza generadas en dicha instalación se vierten a cauce público, los resultados analíticos obtenidos en las muestras de agua tomadas, se compararon con los niveles establecidos en el *Anexo III* de la *Ley 9/2010, de 4 de noviembre, de Aguas de Galicia*, que actualiza la *Ley 8/2001, de 2 de agosto, de protección de la calidad de las aguas de las rías de Galicia y de ordenación del servicio público de depuración de aguas residuales urbanas*.

En dicha Ley, además de fijarse valores límite de emisión (puntuales, diarios y mensuales) para una serie de parámetros que no deben ser superados en vertidos de aguas residuales industriales, se establecen objetivos de calidad de las aguas de las rías gallegas, que pueden ser utilizados como referencia para aquellos parámetros en los que no se han fijado límites de vertido.

Tabla 5.1-1. Límites de emisión de vertidos según *Ley 9/2010*

Parámetros	Media mensual	Media diaria	Valor puntual
Zinc (mg/l)	3	6	10
Cobre (mg/l)	2,5	2,5	4
Materias sedimentables (ml/l)**	2	3	4
Materias en suspensión (mg/l)**	--	--	--
DQO (mg/l)**	--	--	--
DBO ₅ (mg/l)**	--	--	--
Otros parámetros **	--	--	--

(**) Sus valores serán fijados específicamente en la autorización de vertido correspondiente.

Tabla 5.1-2. Objetivos de calidad químicos según Ley 9/2010

Parámetros	Unidades	Objetivos de calidad
pH	u	7-9
Materias en suspensión	mg/l	1,3 NM
TPH (mg/l)	μS/cm	0,9 NM-1,1 NM

NM: media normal del parámetro considerado, en condiciones espaciales y temporales equivalentes, efectuando la medición en medio no afectado.

Como se observa en la *Tabla 5.1-1. Límites de emisión de vertidos según Ley 9/2010*, existen una serie de parámetros cuyos valores límite de vertido no están definidos, ya que éstos se fijan específicamente en la autorización de vertido correspondiente. Dado que no se dispone de información al respecto, como posibles límites de vertido, se han considerado los indicados en la siguiente tabla, basados en información contenida en otras autorizaciones emitidas para el vertido de efluentes residuales al mismo cauce receptor que el de la instalación estudiada:

Tabla 5.1-3. Límites de emisión de vertidos según otras autorizaciones

Parámetros	Media mensual
Materias en suspensión (mg/l)	80
DQO (mg/l)	160
TPH (mg/l)	15
Aceites y grasas (mg/l)	20

5.2 RESULTADOS ANALÍTICOS

5.2.1 Caracterización del efluente de entrada

En la siguiente tabla, se muestran los resultados obtenidos en la caracterización inicial de las dos muestras de agua bruta analizadas:

Tabla 5.2.1-1. Resultados de la caracterización inicial del agua

PARÁMETROS	UNIDADES	Límites de emisión de vertidos Ley 9/2010/Límite autorización vertido	AGUA1	AGUA2
Aceites y grasas	mg/L	20	2,00	0,20
SS	mg/L	80	366,00	96
SD	mg/L	ND	40.930	26.606
ST	mg/L	ND	41.296	
Cu en suspensión	mg/L	0,5*	1,973	1,337
Cu en disolución	mg/L		0,169	2,613
Zn en suspensión	mg/L	3*	0,710	0,223
Zn en disolución	mg/L		0,838	1,833
Densidad	g/cm ³	--	1,020	--
pH	--	7-9	7,6	6,6
Conductividad	μS/cm	0,9 NM-1,1NM	48.800	30.300

NM: media normal del parámetro considerado, en condiciones espaciales y temporales equivalentes, efectuando la medición en medio no afectado.

ND: No se dispone de valor de referencia en la normativa aplicable

**Como objetivo de calidad en el caso del cobre y del zinc, se ha empleado el mínimo valor definido en la normativa de referencia, correspondiente al promedio mensual medido como concentración total de ambos contaminantes.*

Respecto a la distribución granulométrica, en las siguientes figuras, se muestran las curvas de distribución obtenidas en el laboratorio para los dos tipos de agua ensayados.

Figura 5.2.1-1. Curva de distribución granulométrica de las partículas contaminantes del AGUA1

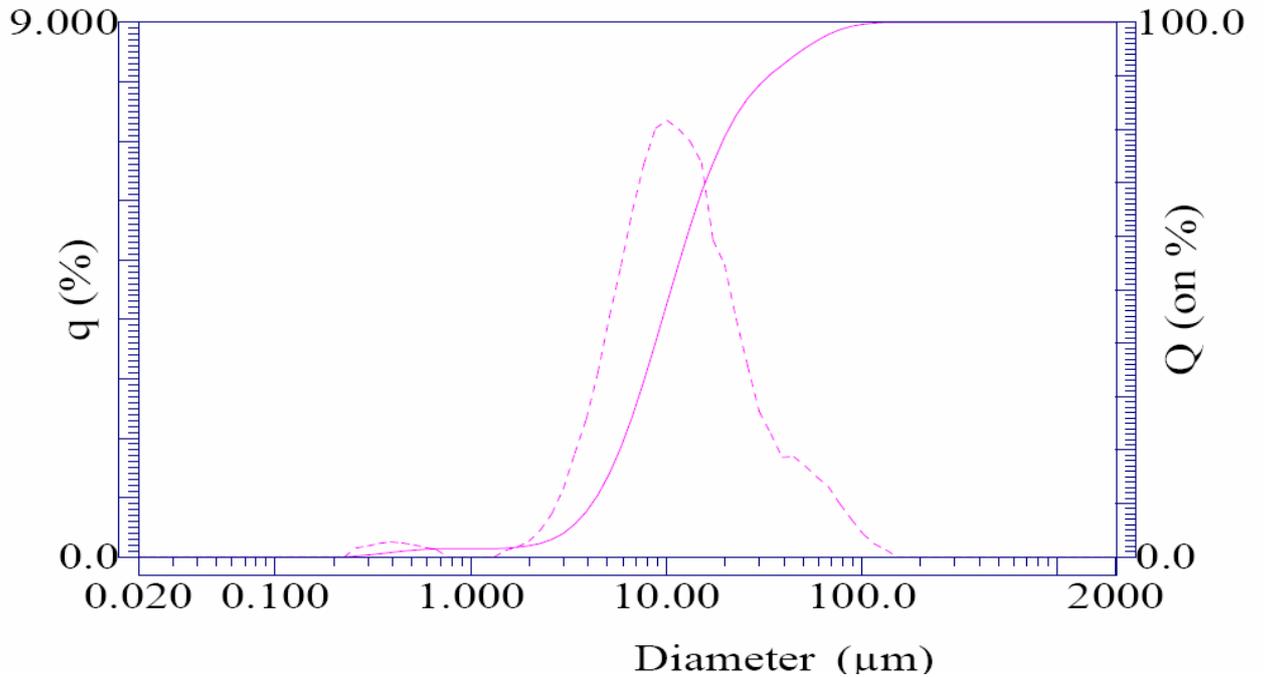
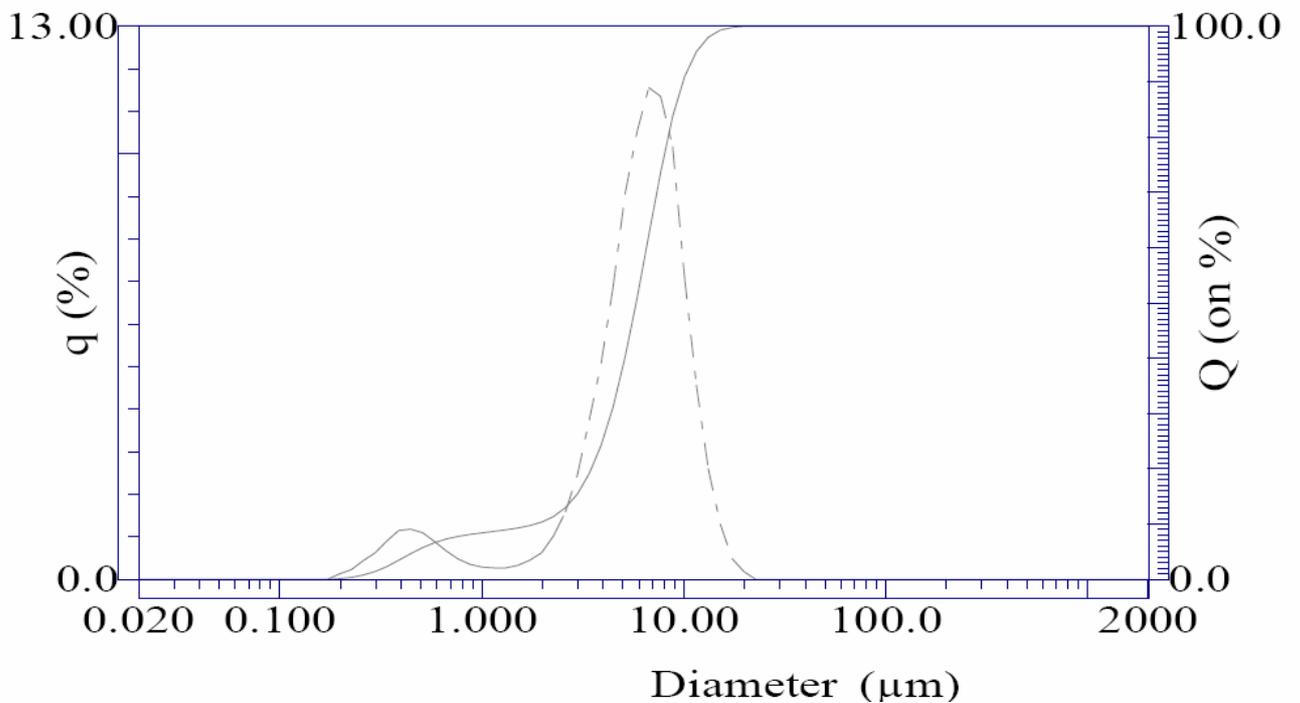


Figura 5.2.2-2. Curva de distribución granulométrica de las partículas contaminantes del AGUA2



5.2.2 Ensayos de sedimentación

En la siguiente tabla, se indican los resultados de los parámetros analizados en cada una de las muestras tomadas en las tres fases identificadas tras los ensayos de sedimentación:

Tabla 5.2.2-1. Resultados analíticos en las tres fracciones identificadas tras los ensayos de sedimentación

MUESTRAS								
PARÁMETROS	UNID.	Límites de emisión de vertidos Ley 9/2010/Limite autorización vertido	Ensayo 15 minutos			Ensayo 45 minutos		
			A	B	C	A	B	C
Aceites y grasas	mg/L	20	0,20	--	--	1,20	--	--
SS	mg/L	80	285	314	652	206	234	531
SD	mg/L	--	31.180	39.090	37.855	36.995	37.675	36.750
ST	mg/L	--	31.465	39.404	38.507	37.201	37.909	37.291
Cu en SS	mg/L	0,5	1,17	1,13	3,27	0,49	0,62	2,57
Cu en dis	mg/L		0,12	0,13	0,14	0,29	0,10	0,14
Zn en SS	mg/L	2	0,72	0,46	1,43	0,24	0,31	1,11
Zn en dis	mg/L		1,08	0,98	0,80	1,06	0,93	0,82
Densidad	g/cm ³	--	--	--	--	--	--	--
pH	--	7-9	7,4	7,7	7,6	7,6	7,6	7,7
Conductividad	µS/cm	0,9 NM-1,1NM	48.900	47.800	48.100	47.900	48.000	48.300

5.2.3 Ensayos de jarras

En la siguiente tabla, se muestran los resultados analíticos de la muestra de agua recogida en el clarificado de los ensayos de jarras:

Tabla 5.2.3-1. Resultados analíticos en los ensayos de jarras

PARÁMETROS	UNID.	Límites de emisión de vertidos Ley 9/2010/Limite autorización vertido	Ensayo 3	Ensayo 5	Ensayo 7
SS	mg/L	80	110	78	88
SD	mg/L	ND	39.644	24.180	50.853
ST	mg/L	ND	39.754	24.258	50.941
Cu en SS	µg/L	500	91	519	16,5
Cu en dis	µg/L		<10	54,2	14,7
Zn en SS	µg/L	2.000	98	195	16,2
Zn en dis	µg/L		28,3	<109,6	<10
pH	--	7-9	8,5	9,6	9,7

5.2.4 Ensayos de filtración

En la siguiente tabla, se indican los resultados analíticos obtenidos en las muestras del clarificado de agua tomadas antes y después del ensayo de filtración realizado en el Ensayo 3.

Tabla 5.2.4-1. Resultados analíticos del Ensayo 3 tras el proceso de filtración

Parámetros	Unid.	Clarificado sin filtración			Clarificado con filtración		
		Afluente	Clarificado	% red.	Afluente	Clarificado	% red.
SS	mg/L	366	110	69,95	366	92	74,86
SD	mg/L	40.930	39.644	3,14	40.930	42.897	-4,81
ST	mg/L	41.296	39.754	3,73	41.296	42.989	-4,10
Cu en suspensión	µg/L	1.973	91	95,39	1.973	9,34	99,53
Cu en disolución	µg/L	169	10	94,08	169	19,20	88,64
Zn en suspensión	µg/L	710	98	86,20	710	14,70	97,93
Zn en disolución	µg/L	838	28	96,62	838	37,60	95,51

5.3 EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS

5.3.1 Caracterización inicial del efluente de entrada

Como se puede observar en la *Tabla 5.2.1-1. Resultados de la caracterización inicial del agua*, los resultados analíticos obtenidos respecto a la carga contaminante del agua residual objeto de estudio, se encuentran dentro de los rangos considerados durante la caracterización inicial del agua residual. La concentración de sólidos disueltos detectada puede considerarse bastante elevada, probablemente debido a que se trata de agua salada. El pH se puede considerar neutro y en ambos casos, es inferior al objetivo de calidad definido en la normativa de referencia.

Respecto a los metales pesados, según la revisión bibliográfica, la carga contaminante en efluentes generados en dique seco, se encuentra en suspensión. A la vista de los resultados obtenidos, únicamente en el AGUA1, el cobre se encuentra mayoritariamente en suspensión, habiéndose detectado el zinc en la misma proporción en suspensión que en disolución. En el caso del AGUA2, sin embargo, el cobre y el zinc se encuentran prácticamente en disolución.

Respecto al tamaño de partícula, tal y como se observa en las curvas de distribución granulométrica de las partículas contaminantes, los tamaños de partícula son inferiores a las 10 micras en ambos casos.

En el AGUA1, un 47,5 % de las partículas tienen un tamaño comprendido entre 0,2 y 7,5 μm , mientras que un 53,5 % se encuentran comprendidas entre 7,5 y 133 μm . Como se puede observar en el gráfico correspondiente, el tamaño medio de partícula se encuentra en torno a 10,6 μm .

En el caso del AGUA2, los tamaños detectados son incluso inferiores a los obtenidos en el AGUA1. Concretamente, un 47 % de las partículas, se encuentra comprendido entre 0,2 y 5,8 μm , mientras que un 53 % se encuentra entre 5,8 y 20 μm , con un tamaño medio de partícula de 5,8 μm .

Según la revisión bibliográfica realizada, sólo las partículas con tamaños superiores a 10 μm pueden considerarse sedimentables. Por lo tanto, casi la mitad de las partículas en el caso del AGUA1 y sobre un 75 % en el caso del AGUA2, presentes en el efluente objeto de estudio, no se eliminarían únicamente mediante una sedimentación.

5.3.2 Ensayos de sedimentación

Las conclusiones obtenidas sobre las partículas contaminantes presentes en el efluente objeto de estudio tras los análisis de distribución granulométrica, concuerdan con los resultados analíticos obtenidos en los ensayos de sedimentación, en los que la concentración de sólidos que permanece en suspensión en las zonas A y B tras los tiempos de sedimentación ensayados, es superior al límite de vertido considerado:

Tabla 5.3.2-1. Porcentaje mínimo de reducción de sólidos que se debe alcanzar

Muestras	Concentración (mg/l)	% Reducción sólidos
AGUA1	366	78,14
Límite de vertido	80	

Tabla 5.3.2-2. Reducción de sólidos en las distintas fracciones tras los ensayos de sedimentación

Muestras		Concentración (mg/l)	% Reducción sólidos
Ensayo 5 min.	A	285	22,13
	B	314	14,21
Ensayo 45 min.	A	206	43,72
	B	234	36,07

Según la tabla anterior, para los tiempos empleados en los dos ensayos de sedimentación, de 5 y 45 minutos respectivamente, la reducción de sólidos en las fracciones A y B respecto de la concentración de sólidos en suspensión presente en el agua bruta, es muy inferior al porcentaje de reducción necesario para alcanzar la concentración límite de vertido.

5.3.3 Ensayos de jarras

Tal y como se puede observar en la *Tabla 4-3. Ensayos de jarras*, los resultados más óptimos en cuanto al proceso de formación de flóculos y reducción del color y de la concentración de sólidos en suspensión, fueron aquellos que se obtuvieron en los ensayos en los que se emplearon únicamente como reactivos cal y floculante. En consecuencia, se estima que la dosificación de reactivos durante la fase de explotación en una planta de tratamiento a escala real, será menor respecto a la calculada durante los ensayos en planta piloto, en los cuales se emplearon los tres reactivos.

En la siguiente tabla, se indican los resultados analíticos obtenidos en las muestras de agua del clarificado, recogidas tras la sedimentación de los flóculos en los ensayos de jarras realizados:

Tabla 5.3.3-1. Resultados de los ensayos de jarras

Parámetros	Unid.	Ensayo 3			Ensayo 5			Ensayo 7		
		Afluente	Clarificado	% red.	Afluente	Clarificado	% red.	Afluente	Clarificado	% red.
SS	mg/L	366	110	69,95	96	78	18,75	366	88	75,96
SD	mg/L	40.930	39.644	3,14	26.606	24.180	9,12	40.930	50.853	-24,24
ST	mg/L	41.296	39.754	3,73	26.702	24.258	9,15	41.296	50.941	-23,36
Cu en SS	µg/L	1.973	91	95,39	1.337	519,00	61,18	1.973	16,50	99,16
Cu en dis	µg/L	169	10	94,08	2.613	54,20	97,93	169	14,70	91,30
Zn en SS	µg/L	710	98	86,20	223	195,00	12,56	710	16,20	97,72
Zn en dis	µg/L	838	28	96,62	1.833	109,60	94,02	838	10,00	98,81

Según la tabla anterior, el porcentaje de reducción de cobre y zinc en suspensión y disolución es muy elevado, con rendimientos superiores al 86 %, alcanzando incluso valores superiores al 99 %, como sucede en el Ensayo 7.

Respecto al porcentaje de reducción de sólidos en suspensión, se ha alcanzado un valor comprendido entre el 70 y el 76 %.

En el caso de los sólidos en disolución, solamente se han podido extraer conclusiones en los Ensayos 3 y 5. En el resto de los ensayos se obtuvieron resultados incongruentes, en los que las concentraciones de sólidos en disolución detectadas en el clarificado fueron superiores a los detectados en el efluente de entrada. Estos resultados pueden ser debidos a la incertidumbre derivada de la realización de los ensayos y de los procedimientos analíticos empleados en el laboratorio, por lo que no se han tenido en cuenta en la evaluación de resultados.

En el ensayo 3, se observa que, tras la adición de cal, el porcentaje de reducción se corresponde prácticamente con el contenido total de cobre y zinc detectados en disolución, que precipitan como hidróxidos metálicos. En el Ensayo 5, se observa una reducción de aproximadamente la mitad de la suma de las concentraciones de cobre y cinc en disolución.

En el ensayo de jarras llevado a cabo con agua residual previamente sedimentada, se observó que una sedimentación previa, no reducía la cantidad de reactivos a dosificar. Se observó además, que el proceso de formación de flóculos, no era tan evidente como en el ensayo con agua bruta, ya que el tamaño de los flóculos formados era mucho menor, obteniendo un tiempo de sedimentación considerablemente mayor y un clarificado de mala calidad, con un elevado contenido en sólidos en suspensión.

Respecto a los fangos generados durante los ensayos, se observó que en aquellos ensayos en los que únicamente se adicionó cal como coagulante se generaba un volumen de lodo bastante menor que en los ensayos en los que se emplearon los tres reactivos. En el primero de los casos, se generó un volumen aproximado de 7 mL de fango en 500 mL de agua a tratar, mientras que en el segundo caso, se produjo el doble de volumen, del orden de 14 mL de lodo en 500 mL de agua residual bruta.

Por otra parte, a partir de los ensayos de jarras, se procedió al cálculo de la velocidad de sedimentación de los flóculos. En el cálculo de la velocidad de sedimentación, se consideraron 3 hipótesis, en función del tiempo de decantación medido durante los ensayos. En la hipótesis 1 se empleó el menor tiempo de decantación medido, correspondiente al Ensayo 7. En la hipótesis 2, se consideró el promedio de todos los tiempos de decantación medidos, mientras que en la hipótesis 3, se empleó el mayor tiempo de decantación, medido en la primera prueba del Ensayo 6.

En la siguiente tabla, se indican los valores de velocidad de sedimentación obtenidos en las tres hipótesis:

Tabla 5.3.3-2. Velocidad de sedimentación de los flóculos

Hipótesis				
	Unidad	1	2	3
Tiempo decantación	s	55	102,6	180
Distancia	cm	6,40	6,40	6,40
V decantación	m/h	4,19	2,25	1,28

Estos valores de velocidad de sedimentación de los flóculos obtenidos, se pueden considerar bajos respecto a la velocidad que se puede alcanzar en un proceso de flotación, del orden de 8 m/h.

5.3.4 Ensayos de filtración

Tal y como se puede ver en la *Tabla 5.2.4-1. Resultados analíticos del Ensayo 3 tras el proceso de filtración*, la filtración produce una reducción importante de los metales pesados que se encuentran en suspensión, aunque, en este caso, para ambos metales, tanto antes como después del ensayo de filtración realizado, no se supera el objetivo de

calidad establecido en la normativa. En el caso de los sólidos en suspensión, el porcentaje de reducción obtenido, del 16 %, puede considerarse bajo.

En la siguiente tabla, se indica el porcentaje de reducción de sólidos en suspensión obtenido tras el ensayo de filtración:

Tabla 5.3.4-1. Rendimientos de reducción de sólidos en suspensión tras el ensayo de filtración

PARÁMETROS	UNID.	AGUA1	Clarificado sin filtrar	Clarificado filtrado	% reducción
SS	mg/L	366	110	92	16,36
Cu en SS	µg/L	1.973	91	9,34	89,74
Zn en SS	µg/L	1.833	98	14,7	85,00

6 CONCLUSIONES

EMGRISA ha llevado a cabo el estudio de la mejor alternativa para el tratamiento del efluente generado durante los trabajos de hidrolimpieza de barcos en dique seco. En función de los resultados obtenidos durante los primeros ensayos realizados, así como de las conclusiones extraídas tras la revisión bibliográfica, como primera etapa de tratamiento para este tipo de aguas residuales, se propuso una sedimentación primaria. Como segunda etapa de tratamiento, se decidió establecer un tratamiento físico-químico de precipitación – coagulación – floculación, seguida de una etapa final de clarificación en un flotador por aire disuelto.

Con objeto de comprobar la eficacia de estas dos alternativas en el tratamiento del efluente objeto de estudio, se realizaron ensayos adicionales, que consistieron en una caracterización del efluente tanto desde el punto de vista de la carga contaminante como del tipo de partículas presentes en el mismo, ensayos de sedimentación y ensayos de jarras, cuyos resultados se reflejan en el presente documento.

Según los resultados obtenidos en el análisis granulométrico del efluente objeto de estudio, un gran porcentaje de las partículas contaminantes son inferiores a 10 µm y, por lo tanto, según la *Ley de Stokes*, no serían fácilmente sedimentables. Aunque sí se observa que las partículas del efluente tienen cierta capacidad para sedimentar, los tiempos de residencia necesarios para lograr una eficacia de separación simplemente por sedimentación, resultarían excesivamente elevados, por lo que la sedimentación no puede considerarse como la principal alternativa en la reducción de sólidos.

Según los ensayos realizados, para lograr la sedimentación de las partículas presentes en el efluente objeto de estudio, en todo caso sería necesario un tiempo de sedimentación superior a 3 horas y en el caso del AGUA2, incluso tiempos de sedimentación del orden de días. Tiempos de residencia muy elevados, dan lugar a sedimentadores primarios de gran tamaño, que no se consideran óptimos, dadas las dificultades tanto en su ejecución como en su mantenimiento.

Los resultados de los ensayos de sedimentación confirman que para los tiempos de sedimentación ensayados, inferiores a 1 hora, los porcentajes de reducción de sólidos en suspensión son muy bajos, llegando a un máximo de un 43 %. Con este porcentaje de reducción no es posible alcanzar la concentración de sólidos en suspensión considerada como límite de vertido.

Únicamente en aguas residuales concentradas, recogidas directamente del dique seco, se consiguen tiempos de residencia más bajos, debido a que una elevada concentración de partículas favorece la agregación natural de las mismas. Sin embargo, este tipo de efluente no es característico en un dique seco, siendo más representativo un efluente diluido con agua de lluvia, agua de lastre y otro tipo de vertidos.

En el caso de los ensayos de jarras, los resultados obtenidos fueron similares a los de los ensayos en planta piloto. Esto es, la adición de reactivos químicos reduce drásticamente el color del agua residual, así como el contenido de los sólidos en suspensión y de metales pesados que se encuentran tanto en suspensión como en disolución, logrando alcanzar porcentajes máximos de reducción del orden de un 99 %, en el caso de los metales pesados. Respecto a los sólidos en suspensión, mediante el proceso físico-químico, el porcentaje de reducción obtenido está comprendido entre el 70 y el 76 %. Este rendimiento, que puede parecer bajo, es debido a la existencia de flóculos que permanecen flotando en la superficie tras el proceso de clarificación del agua mediante decantación en los ensayos de jarras. Estos resultados concuerdan con el bajo valor de velocidad de sedimentación de los flóculos calculado durante estos ensayos, muy inferior a la velocidad que se puede alcanzar con el proceso de flotación.

Por ese motivo, se ha seleccionado la flotación y no la decantación para la clarificación del agua tras el proceso físico-químico. Mediante la tecnología de flotación por aire disuelto, se fuerza a que tanto las partículas floculadas, como las no floculadas, pero que permanecen en suspensión, floten y puedan ser eliminadas. En consecuencia, se estima que mediante el proceso de flotación, el rendimiento de eliminación de sólidos pueda aumentar de un 76 %, obtenido durante los ensayos tras el proceso de clarificación por decantación de los flóculos, hasta un 85-90 % mediante la flotación durante la explotación de la planta.

Por otra parte, la dosificación de reactivos a adicionar para el proceso de coagulación-floculación, se ha estimado menor que la calculada durante los primeros ensayos realizados, por lo que los costes de explotación de una planta de tratamiento a escala real, se reducirían considerablemente.

Además, se demuestra que con una menor dosificación, el volumen de lodo generado durante los ensayos de jarras es mucho menor, por lo que se estima que el coste de la gestión de lodos a escala real se reduciría considerablemente.

Tras el ensayo de filtración llevado a cabo con una muestra de agua recogida del clarificado tras los ensayos de jarras, se obtuvo un rendimiento de filtración del orden de un 16 %. Aunque este valor puede considerarse bajo, se estima que a escala real este rendimiento podrá ser mayor, debido a que el tiempo de residencia del agua en el filtro de arena será mayor que el logrado bajo las condiciones del laboratorio.

En consecuencia, tras los resultados obtenidos en los ensayos adicionales llevados a cabo, como principal alternativa para el tratamiento de las aguas residuales generadas en dique seco durante el proceso de hidrolimpieza, se recomienda el tratamiento físico-químico, con objeto de modificar las propiedades de algunas sustancias presentes en el agua, mediante el efecto de reactivos químicos: precipitantes (para la materia disuelta), coagulantes y/o floculantes (para la materia coloidal y en suspensión) y se descarta la sedimentación, debido al pequeño tamaño de las partículas contaminantes presentes en este tipo de efluente.