

**EVALUACIÓN DEL USO DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO<sub>2</sub>) COMO AGENTE  
NEUTRALIZANTE DE LAS AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES DE LA  
GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA (GRB) ECOPETROL S.A. A  
ESCALA LABORATORIO**

**YECICA ANDREA MEJÍA DUARTE**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2015**

**EVALUACIÓN DEL USO DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO<sub>2</sub>) COMO AGENTE  
NEUTRALIZANTE DE LAS AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES DE LA  
GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA (GRB) ECOPETROL S.A. A  
ESCALA LABORATORIO**

**YECICA ANDREA MEJÍA DUARTE**

**Proyecto de grado para optar al título de  
Ingeniera Química**

**Directora:**

**LILIANA DEL PILAR CASTRO MOLANO  
Ingeniera Química PhD**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2015**

## DEDICATORIA

*Dedico este proyecto a mi hermano Álvaro, quien hoy desde el cielo me cuida, a Él, que siempre fue mi guía, mi apoyo y mi ejemplo a seguir. A mis padres, por su apoyo incondicional en todos los momentos de mi vida, a mis hermanitos Lizeth, Duver y Edwin, a quienes amo con todo mi corazón.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco primero que todo a Dios por sus infinitas bendiciones y amor incondicional. A todas y cada una de las personas que hicieron parte de esta hermosa etapa de mi vida, que rieron junto a mí y me apoyaron en los momentos difíciles.

Agradezco a mi alma mater, la Escuela de Ingeniería Química y cada uno de los profesores que contribuyeron y lograron hacer de mí una gran profesional, a la profesora Liliana del Pilar Castro por su valioso apoyo en la última etapa de mi carrera universitaria.

Por último, agradezco a ECOPETROL por darme la maravillosa oportunidad de ser parte de su equipo de trabajo, a todos y cada uno de los miembros de la Coordinación de Gestión y Control Ambiental por todo su apoyo y colaboración en el desarrollo de mi práctica, por sus consejos, por hacerme sentir parte de su grupo de trabajo y por la amistad que me brindaron.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	14
1. METODOLOGÍA.....	21
1.1. Primera etapa: Evaluación del estado actual del proceso de neutralización de la PTAR .....	21
1.2. Segunda etapa: Simulación del proceso de neutralización usando CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como agentes neutralizantes a escala laboratorio .....	21
1.3. Tercera etapa: Planteamiento de alternativas para la implementación de CO <sub>2</sub> como agente neutralizante.....	23
2. RESULTADOS .....	24
2.1. Evaluación del estado actual del proceso de neutralización de la PTAR..	24
2.2. Segunda etapa: Simulación del proceso de neutralización usando CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como agentes neutralizantes a escala laboratorio .....	27
2.2.1. Caracterización fisicoquímica del agua afluyente a PTAR .....	27
2.2.2. Simulación del proceso de neutralización usando CO <sub>2</sub> como agente neutralizante y experimento control con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	29
2.3. Planteamiento de alternativas para la implementación de CO <sub>2</sub> como agente neutralizante .....	35
2.3.1. Uso del CO <sub>2</sub> subproducto de la Unidad de Generación de Hidrógeno de la Refinería .....	35
2.3.2. Compra de CO <sub>2</sub> a un Tercero.....	36
2.3.3. Línea alterna de suministro de CO <sub>2</sub> a PTAR en el desarrollo del proyecto “Captura de CO <sub>2</sub> para la recuperación mejorada de petróleo (EOR)”	37
3. CONCLUSIONES.....	38

4. RECOMENDACIONES .....	39
CITAS BIBLIOGRAFICAS .....	40
BIBLIOGRAFÍA.....	43
ANEXOS .....	46

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Etapas de Tratamiento del Agua Residual.....	17
<b>Figura 2.</b> Curva de neutralización de una solución de NaOH usando CO <sub>2</sub> y un ácido mineral.....	19
<b>Figura 3.</b> Depósitos para simular proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . (a) Depósito 1: Neutralización con CO <sub>2</sub> , (b) Depósito 2: Neutralización con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ..	22
<b>Figura 4.</b> Variación de pH en el proceso de Neutralización Enero 2014 .....	25
<b>Figura 5.</b> Prueba de Neutralización AR1 .....	29
<b>Figura 6.</b> Prueba de Neutralización AR2 .....	30
<b>Figura 7.</b> Prueba de Neutralización AR3 .....	32
<b>Figura 8.</b> Prueba de Neutralización AR4 .....	33
<b>Figura 9.</b> Prueba de Neutralización AR5 .....	33
<b>Figura 10.</b> Cantidad de Sólidos suspendidos y sólidos totales para cada prueba respecto al valor de pH .....	34

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Variables de Operación del proceso de neutralización PTAR .....	24
<b>Tabla 2.</b> Impacto del proceso de neutralización con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a las 5 esferas ambientales.....	26
<b>Tabla 3.</b> Caracterización del agua residual afluyente a PTAR .....	28

## LISTA DE ANEXOS

<b>Anexo A.</b> Cargas a la Unidad PTAR .....	46
<b>Anexo B.</b> Montaje experimental prueba de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	46
<b>Anexo C.</b> Montaje experimental prueba de neutralización con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	47
<b>Anexo D.</b> Diagrama del Diseño de los depósitos de Neutralización a escala laboratorio.....	47
<b>Anexo E.</b> Depósitos para pruebas de neutralización con afluyente de agua residual de la piscina de homogenización .....	48
<b>Anexo F.</b> Protocolo para el desarrollo experimental de las pruebas de Neutralización a escala laboratorio .....	49
<b>Anexo G.</b> Tanque de Neutralización BA-4002 Planta PTAR de la GRB .....	50
<b>Anexo H.</b> Diagrama Unidad de Generación de Hidrógeno.....	51
<b>Anexo I.</b> Caracterización del CO <sub>2</sub> subproducto de la Unidad de Generación de Hidrógeno .....	51
<b>Anexo J.</b> Cantidad diaria promedio de CO <sub>2</sub> disponible en la Unidad de Generación de Hidrógeno desde 2011 hasta 2014.....	52

## RESUMEN

**TITULO:** EVALUACIÓN DEL USO DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO<sub>2</sub>) COMO AGENTE NEUTRALIZANTE DE LAS AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES DE LA GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA (GRB) ECOPETROL S.A. A ESCALA LABORATORIO\*

**AUTOR:** YECICA ANDREA MEJÍA DUARTE\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Neutralización, aguas residuales industriales, PTAR.

La planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de la Gerencia Refinería Barrancabermeja recibe en operación normal 4000 galones por minuto (GPM) de agua residual proveniente de otras plantas de proceso. Estas aguas generalmente presentan un carácter alcalino, por lo que se hace necesario neutralizarlas para garantizar el buen desempeño de las etapas posteriores del tratamiento. Actualmente el proceso de neutralización se realiza con ácido sulfúrico, el cual presenta problemas de control de proceso, peligro al personal que labora en la planta y daños al medio ambiente, al generar sales y sulfatos que contaminan el río Magdalena, cuerpo de agua receptor.

El presente proyecto tuvo como objetivo llevar a cabo pruebas de neutralización a escala laboratorio de las aguas residuales con dióxido de carbono con el fin de estudiar la posibilidad de sustituir el ácido sulfúrico usado en dicho proceso.

De las pruebas realizadas se determinó que el CO<sub>2</sub> presenta grandes ventajas como agente neutralizante, al aportar estabilidad al proceso, no generar subproductos contaminantes al reaccionar con el agua residual y garantizar rangos óptimos de pH aun cuando se excede su dosificación.

Adicional a esto, se propusieron tres alternativas para implementar la neutralización con CO<sub>2</sub>, las cuales fueron: Hacer uso del CO<sub>2</sub> subproducto de la Unidad de generación de Hidrógeno, comprar el suministro de CO<sub>2</sub> a una empresa externa y crear una línea alterna de suministro de CO<sub>2</sub> a PTAR en el desarrollo del proyecto “Captura de CO<sub>2</sub> para la recuperación mejorada de petróleo (EOR)”

---

\* Trabajo de Grado

\*\* *Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Dr. Liliana del Pilar Castro Molano, Ingeniera Química.*

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF THE USE OF CARBON DIOXIDE (CO<sub>2</sub>) AS AN INDUSTRIAL WASTEWATER NEUTRALIZING AGENT IN THE MANAGEMENT DIVISIÓN AT ECOPETROL S.A BARRANCABERMEJA'S REFINERY (GRB) ON A LABORATORY SCALE.\*

**AUTHOR:** YECICA ANDREA MEJÍA DUARTE\*\*

**KEYWORDS:** Neutralization, industrial wastewater, WWTP.

In normal operation, the wastewater treatment plant (WWTP) of the management division at the Barrancabermeja Refinery receives 4,000 gallons of wastewater per minute (gpm) from other processing plants. These waters generally have an alkaline character, so it becomes necessary to neutralize them in order to ensure the good performance of the later stages of treatment. Currently the neutralization process is carried out with sulfuric acid, which presents problems of process control, danger to personnel working in the plant and damage to the environment, by generating salts and sulfates which pollute the Magdalena river, receiving water body.

This project aims to conduct tests for neutralization of wastewater with carbon dioxide on laboratory scale in order to study the possibility of replacing the sulfuric acid used in the process.

Conducted tests showed the CO<sub>2</sub> has great advantages as neutralizing agent, while providing stability to the process, not generating polluting by-products by reaction with the residual water and ensure optimal pH ranges even though their dosage is exceeded.

In addition to this, three alternatives are proposed to implement the neutralization with CO<sub>2</sub>, which were: Make use of the CO<sub>2</sub> by-product of the generating hydrogen unit, buy CO<sub>2</sub> supply to an external company and create an alternative CO<sub>2</sub> supply line for the WWTP in the development of the project "Capturing CO<sub>2</sub> for enhanced oil recovery (EOR)"

---

\* Undergraduate Project

\*\* *Physicochemical Engineerings Faculty. Chemical Engineering School. Director: Ph.D. Liliana del Pilar Castro Molano, Chemical Engineer.*

## INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, las industrias producen agua residual como efluente de las diferentes operaciones que llevan a cabo durante sus procesos de producción [1]. Estos efluentes provienen del contacto del agua con los productos de fabricación o líquidos residuales [2]. Ejemplo de ello, son las industrias donde se fabrica hierro y acero, al igual que en la elaboración de cerveza y la refinación del petróleo, donde la caracterización fisicoquímica de los efluentes es similar en términos de alcalinidad [3]. Particularmente, en la industria de refinación del petróleo, el agua se usa para fines como la refrigeración, calentamiento, generación de vapor, lavado de equipos y transporte de piezas [4].

En las industrias dedicadas a la Refinación y petroquímica, las aguas efluentes de las diferentes operaciones realizadas presentan alto grado de contaminación (Demanda química oxígeno DQO) entre 3600 –5300 mg/L) dado que contienen sustancias orgánicas e inorgánicas, como hidrocarburos, metales pesados, agentes tensoactivos, toxinas, sales (sólidos en suspensión entre 0,03 y 0,04 g/L, sólidos disueltos entre 3,08 y 6,02 g/L,  $SO_4$  entre 14,5 y 16 mg/L, fenol entre 11 y 14 mg/L) que, en consecuencia, contaminan el cuerpo de agua receptor [5,6].

La Gerencia Refinería de Barrancabermeja (GRB) de ECOPETROL tiene una capacidad instalada de refinación de 250.000 barriles por día (BPD), procesando crudos de varias calidades para obtener productos terminados de gran demanda en el país como gasolinas, destilados, lubricantes, parafinas, aromáticos, polietileno, GLP y nafta.

Para llevar a cabo el proceso de refinación se utilizan grandes cantidades de agua que son captadas de los cuerpos de agua cercanos a la GRB como los son el río Magdalena y la ciénaga San Silvestre. Por tanto, se obtienen residuos líquidos industriales que deben ser tratados para evitar la contaminación y deterioro del medio ambiente. Para realizar el tratamiento de las aguas residuales provenientes de los procesos de refinación, la GRB cuenta con la Planta de Tratamiento de

Aguas Residuales (PTAR), cuya carga proviene de los efluentes de los separadores API, que consisten en cajas recolectoras de aguas aceitosas, ubicados en diferentes puntos de la GRB y en los cuales, se hace un tratamiento primario a las aguas antes de ser enviadas a la PTAR. Adicionalmente, se cargan aguas de proceso y aguas ácidas. En el anexo A se presenta el diagrama de bloques de este proceso.

El agua de llegada a la PTAR presenta alto contenido de sólidos suspendidos (250-350 ppm), aceite (500-700 ppm HC), sólidos disueltos (500-3000 ppm), rangos de temperatura entre 50 y 60 °C y pH generalmente básico (9 – 12) debido a las características de las aguas vertidas por las diferentes plantas de proceso [7] Sumado a lo anterior, el afluente a PTAR, presenta alto contenido de fenoles (44,6 mg/l), sulfuros (5,84 mg S<sub>2</sub>/L), Sulfatos (427 mg SO<sub>4</sub><sup>-</sup>/L), Cloruros (38,0 mg Cl<sup>-</sup>/L), entre otros compuestos [8]; que representan una amenaza para los seres vivos que habitan en el río Magdalena, cuerpo de agua receptor, puesto que dan lugar al proceso de eutrofización (exceso de nutrientes en el agua) causando una reducción significativa en el oxígeno, afectando también, en consecuencia, a toda la población del área [9]. Por consiguiente, se hace necesario el tratamiento de las aguas residuales para disminuir los contaminantes, obtener un efluente al río en condiciones aceptables, proteger el medio ambiente, cumplir con parámetros de vertimientos legalmente establecidos, a la vez que, se recupera hidrocarburo para ser reprocesado.

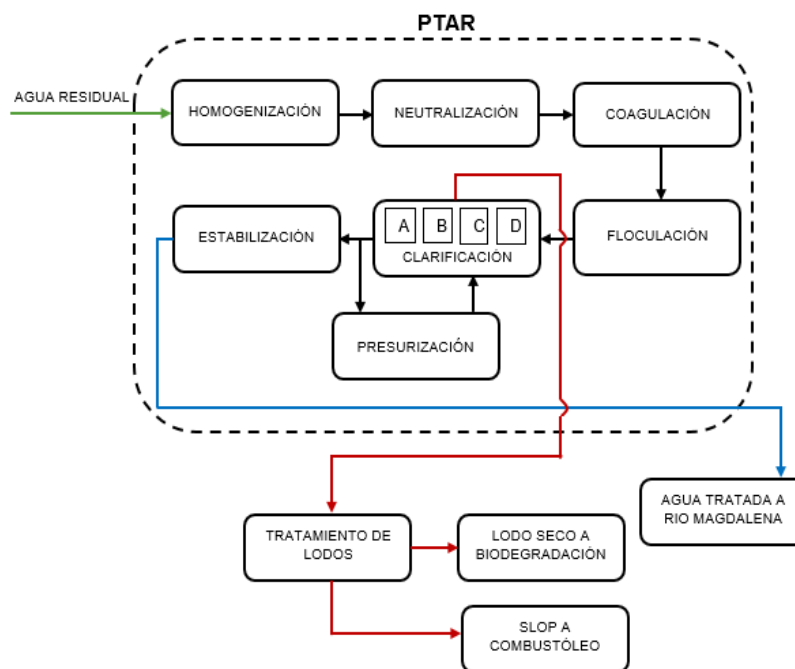
#### *Tratamiento de las Aguas Residuales Industriales:*

En operación normal de la refinería, la PTAR recibe en promedio 4000 galones por minuto (GPM) de agua residual y bajo condiciones especiales como parada de plantas y condiciones climáticas (Fuentes lluvias) el caudal varía entre 2900 y 13200 GPM respectivamente. El tratamiento consiste en un proceso físico-químico del cual se obtiene como producto, el agua tratada (13197 GPM) y como subproductos, hidrocarburo residual (1.9 GPM) y lodos (1.1 GPM) [7]. Teniendo en cuenta que el nivel de precipitación de la ciudad de Barrancabermeja es de

299,9 mm [10], el balance de masa de la PTAR se realiza con base a un caudal de entrada de 13200 GPM.

El proceso de tratamiento se lleva a cabo en varias etapas como se observa en la figura 1. A continuación se da una breve explicación de cada una de ellas:

- **Homogenización:** Proceso que se realiza en el tanque de carga BA-4001, cuyo objetivo es mezclar todos los afluentes a PTAR para obtener una solución de las mismas características fisicoquímicas en toda su extensión, lo cual evita la estratificación y drásticos cambios de pH de un punto a otro, que puedan afectar procesos posteriores.
- **Neutralización:** Se realiza en el tanque de neutralización (BA-4002). La finalidad de este proceso es llevar el flujo a un valor de pH lo más cercano a la neutralidad (pH = 7). La neutralización se hace con ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) y agitación con aire inyectado por la parte inferior de la piscina.
- **Flotación- Clarificación:** Una vez neutralizada el agua residual se envía por gravedad a los trenes de flotación- clarificación, donde ocurren los procesos de coagulación y floculación, posterior a estos, se retiran los lodos que son enviados a tratamiento y el agua tratada es enviada al área de estabilización.
- **Estabilización:** Conformada por el tanque de Retención BA-4008, donde se estabiliza el agua, luego se evacua a los tanques de Estabilización BA-4009A/B, donde se realiza la biodegradación del hidrocarburo soluble (biodegradación de fenoles) por medio de foto-oxidación. El efluente pasa al Pozo de Succión BA-4010, donde es tomado para descargarse al río Magdalena.



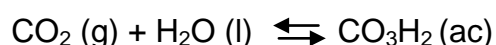
**Figura 1. Etapas de Tratamiento del Agua Residual**

**Fuente:** Manual de Operaciones de la Unidad PTAR

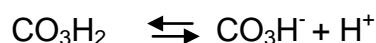
Particularmente, el desarrollo de este trabajo se enfocó en la unidad de neutralización. El agua afluyente a la PTAR presenta, generalmente, un carácter básico. Se hace necesaria su neutralización, para alcanzar mayor eficiencia en los procesos posteriores, como es el caso de la coagulación y la biodegradación de fenoles, debido a que, valores muy altos o muy bajos de pH pueden generar un mal desempeño del coagulante, inhibir los microorganismos utilizados en el proceso biológico, afectar los seres vivos presentes en el cuerpo de agua donde se realiza el vertimiento [11]. Además, de acuerdo al decreto 1594 de 1984 el pH debe estar en el rango 5-9 unidades antes de ser descargado [12]. La neutralización de las aguas residuales en el tanque de neutralización, se lleva a cabo mediante adición de  $H_2SO_4$  desde los dosificadores de ácido hasta el tanque de neutralización. El proceso consiste en abrir las válvulas de dosificación cuando el sistema reporta un pH superior a 9.0. Las válvulas se cierran una vez el sistema se ha estabilizado. Sin embargo, no hay un sistema de control de dosificación de

ácido, por lo cual, en algunas operaciones se adiciona más ácido del requerido. Por su naturaleza ácida, esta sustancia es corrosiva y tóxica, altamente peligrosa de manipular y contaminante [3]. Debido a que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se transporta en carrotanques desde el almacenamiento ubicado en el área sur de la Refinería hasta la planta ubicada en la parte norte de la misma, el uso de ácido sulfúrico en el proceso de neutralización representa un riesgo para las personas que operan la planta. Desde el punto de vista químico, la reactividad y carácter corrosivo del ácido ocasiona deterioro de los equipos y consecuentemente aumento en gastos de mantenimiento. Adicionalmente, el ácido reacciona con los componentes presentes en el agua residual, dando lugar a compuestos contaminantes como sulfuros, los cuales pueden ocasionar eutrofización [13] en el cuerpo de agua receptor (Río Magdalena) y producción de sales que afectan la calidad del agua vertida. La situación descrita anteriormente se refleja en el incumplimiento de parámetro de sulfatos dentro de la norma de vertimientos en la industria de los hidrocarburos [12]

Como consecuencia de esta problemática, surge la necesidad de sustituir el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por dióxido de carbono. El  $\text{CO}_2$  se puede utilizar como especie ácida para la neutralización de corrientes líquidas alcalinas dado que en presencia de agua forma ácido carbónico. Al contacto del  $\text{CO}_2$  con el agua, se da lugar a las siguientes reacciones [14]:

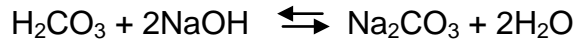


Las reacciones del equilibrio:



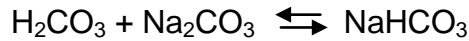
La mayor parte del dióxido de carbono en soluciones acuosas está en forma de gas disuelto. A valores altos de pH, el ácido carbónico descarga dos protones que participan en el proceso de neutralización. Aunque el proceso de neutralización es continuo, desde el punto de vista químico se pueden distinguir 3 fases [15]:

### Primera Fase (pH >11,8)



Los iones carbonato ( $\text{CO}_3^{=}$ ) predominan en esta fase.

### Segunda Fase (8,3 < pH < 11,8)



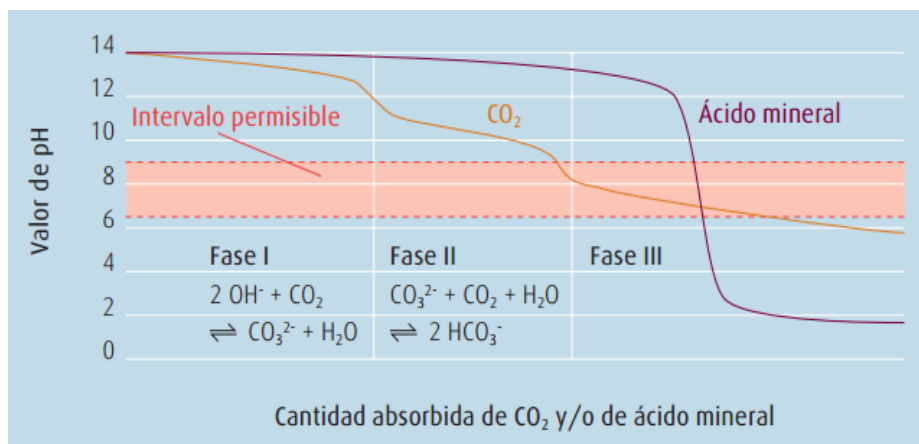
El porcentaje de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) aumenta a medida que baja el valor de pH.

### Tercera Fase (pH < 8,3)

En la tercera fase, el porcentaje de dióxido de carbono libre disuelto continua aumentando a medida que la curva de neutralización se va nivelando. A un pH inferior a 5, casi todo el dióxido de carbono está disuelto.

La solubilidad del gas es una característica importante para el proceso de neutralización. Cuanto más soluble es el gas, se necesitan menos energía y equipamiento. El dióxido de carbono presenta altos valores de solubilidad, que disminuyen a medida que se aumenta la temperatura (1 kg  $\text{CO}_2/\text{m}^3$   $\text{H}_2\text{O}$  a 40°C).

En la figura 2 se presenta la curva de neutralización de una solución de Hidróxido de Sodio (NaOH) usando dióxido de carbono y un ácido mineral.



**Figura 2. Curva de neutralización de una solución de NaOH usando  $\text{CO}_2$  y un ácido mineral.**

**Fuente:** Neutralización de aguas residuales alcalinas ABELLO LINDE S.A España

En términos generales, el uso de CO<sub>2</sub> como agente neutralizante presenta características que mejoran el proceso frente al uso de los ácidos, tales como: ser un compuesto auto limitante que no permite alcanzar valores muy bajos de pH, mejora el control de los procesos, debido a que la caída de pH se produce gradualmente, no genera compuestos contaminantes fuertes como en el caso de los ácidos [16]. Además, dado que el CO<sub>2</sub> es un subproducto de los procesos que se llevan a cabo en las industrias, el uso de este compuesto como agente neutralizante podría reducir las emisiones de gas venteadas a la atmosfera.

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo (modalidad práctica empresarial) fue evaluar el uso del CO<sub>2</sub> como agente neutralizante de las aguas residuales industriales de la Gerencia Refinería Barrancabermeja (GRB) Ecopetrol S.A. a escala laboratorio.

## 1. METODOLOGÍA

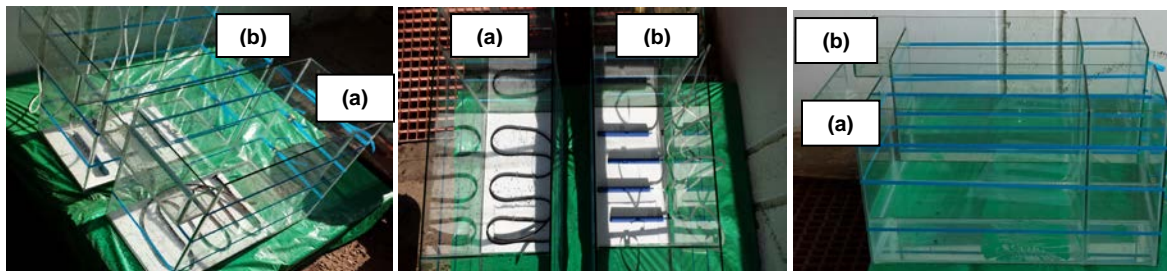
El desarrollo de este trabajo se llevó a cabo en tres etapas: la primera consistió en una evaluación del estado actual del proceso de neutralización actual de la PTAR, durante la segunda etapa se realizaron ensayos a escala laboratorio para simular el proceso de neutralización utilizando  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como agentes neutralizantes y por último se plantearon alternativas para implementar el dióxido de carbono como agente neutralizante en la PTAR de la GRB. A continuación se hace una descripción de cada una de las etapas metodológicas:

### 1.1. Primera etapa: Evaluación del estado actual del proceso de neutralización de la PTAR

Durante un mes (enero de 2014) se realizó una marcha analítica del proceso de neutralización de la PTAR, teniendo como variables de operación el caudal, la temperatura, volumen de agua. La cantidad de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  suministrado al proceso y la variación de pH fueron tenidas en cuenta como variables de respuesta.

### 1.2. Segunda etapa: Simulación del proceso de neutralización usando $\text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{SO}_4$ como agentes neutralizantes a escala laboratorio

Con el objeto de simular el proceso de neutralización que se lleva a cabo en la PTAR, se construyeron dos depósitos de 80 litros de volumen, (Figura 3). El sistema de neutralización con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contaba con un arreglo que permitía la inyección de aire por la parte inferior del depósito, esto con el fin de garantizar una neutralización homogénea, de la misma forma que se realiza en el tanque de neutralización real. El sistema de  $\text{CO}_2$ , se elaboró con un diseño similar, pero en este caso para la inyección del gas por la parte inferior del depósito, para lograr una distribución uniforme del  $\text{CO}_2$  en el agua residual y por tanto, obtener mejores resultados.



**Figura 3. Depósitos para simular proceso de neutralización con  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (a) Depósito 1: Neutralización con  $\text{CO}_2$ , (b) Depósito 2: Neutralización con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .**

Los ensayos consistieron en simular el proceso de neutralización con  $\text{CO}_2$  (depósito 1) y simultáneamente un ensayo control empleando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como agente neutralizante (depósito 2). El sistema de neutralización con  $\text{CO}_2$  se realizó empleando una bala de  $\text{CO}_2$  la cual suministraba gas de 1,15 L/min aproximadamente, durante el tiempo de prueba, desde el fondo del depósito garantizando flujo continuo. El sistema fue provisto de un rotámetro y un pH metro (Anexo B).

Para el experimento control que corresponde al sistema de neutralización con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se adaptó una bureta (50ml), la cual contenía  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98% de pureza), un mecanismo de inyección de aire para garantizar neutralización homogénea y pH-metro para la medición, en determinado intervalo de tiempo, del pH (Anexo C).

La velocidad y tiempo de neutralización y la cantidad de agente neutralizante requerido fueron medidas como variables de respuesta para evaluar el proceso de neutralización con los dos agentes descritos anteriormente.

El diseño de los depósitos de neutralización a escala laboratorio es muy similar al tanque real, esto con el fin de lograr una simulación lo más cercana posible al proceso. En el anexo D se presenta el diseño de los depósitos, realizado para su posterior construcción. El agua empleada para los ensayos fue tomada directamente de la entrada al tanque de neutralización mediante una línea alterna

que garantizara que los ensayos a escala laboratorio se realizarán en tiempo real con el proceso de neutralización de la PTAR (Anexo E)

Teniendo en cuenta que las características fisicoquímicas del agua que llega a la PTAR cambian dependiendo de las operaciones anteriores y los factores climáticos, se tomaron cinco muestras de agua en días diferentes durante 1 mes. La caracterización fisicoquímica de cada muestra consistió en la determinación de hidrocarburo, sólidos totales, sólidos suspendidos, fenoles, DQO y pH. Esta cuantificación se realizó de acuerdo con los protocolos descritos en el *Standard Methods* (APHA, 1998). En el anexo F se presenta el protocolo que se implementó para el desarrollo experimental.

### **1.3. Tercera etapa: Planteamiento de alternativas para la implementación de CO<sub>2</sub> como agente neutralizante**

Para el desarrollo de esta etapa, se realizó una revisión bibliográfica de informes técnicos y de vigilancia tecnológica mediante el Sistema de Refinerías (RIS) de la GRB. El objetivo de la búsqueda fue evaluar la viabilidad de implementar el uso de CO<sub>2</sub> como agente neutralizante teniendo en cuenta la disponibilidad de este gas en las operaciones de refinería.

## 2. RESULTADOS

### 2.1. Evaluación del estado actual del proceso de neutralización de la PTAR

Actualmente, el proceso de neutralización se realiza en un tanque (BA-4002 según nomenclatura de refinería) ubicado en la PTAR al norte de la GRB (Anexo G). En la Tabla 1 se presentan las condiciones de operación de este proceso.

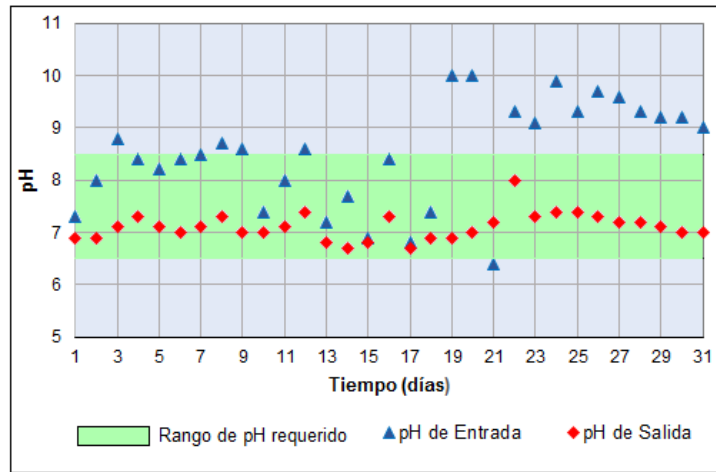
**Tabla 1. Variables de Operación del proceso de neutralización PTAR**

Variable de Operación	Valor
Volumen Tanque Neutralización [m <sup>3</sup> ]	750
Caudal [GPM]	3.750
Tiempo de residencia [min]	10-55
Temperatura [°C]	43,9

El tanque tiene una capacidad de 750 m<sup>3</sup> sin embargo, el volumen de operación varía teniendo en cuenta los factores climáticos y los flujos provenientes de los drenajes de las plantas de proceso desde los separadores API, drenajes del cuarto de químicos, sodas gastadas (contaminadas) retornos de los sótanos y sobrenadantes del pozo de recobro de aceite y torres despojadoras. Vale la pena aclarar que las aguas domesticas de refinería son enviadas a la PTAR de la ciudad de Barrancabermeja.

Durante el proceso actual de neutralización que se lleva a cabo en la PTAR, no se cuantifica la cantidad de ácido que se consume diariamente. Sin embargo, teniendo en cuenta los envíos desde la planta de ácido, reportados en el Sistema de Información Operacional (SIO), es posible inferir que en promedio se consumen 10 barriles por día (BPD) de este compuesto [17]. Por sus características de ácido fuerte, el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> garantiza un pH dentro del rango óptimo (6,5 – 8,5). El uso de ácido sulfúrico como agente neutralizante presenta un comportamiento inestable y de difícil control, debido a su gran capacidad de neutralizar [18].

En la figura 4 se muestra la variación del valor del pH con respecto al tiempo (días) durante un mes de operación (Enero 2014) [19].






**Figura 4. Variación de pH en el proceso de Neutralización Enero 2014**

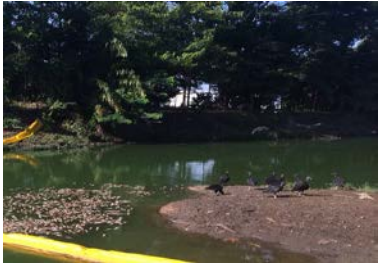

Se observa que durante el mes de operación estudiado, se tuvieron valores de pH de entrada al tanque de neutralización muy variantes, alcanzando valores máximos de 10 (día 19 y día 20) y valores mínimos de 6,4 (día 21). En casos particulares, la PTAR recibe drenajes de soda gastada (contaminada) proveniente del lavado derivados del petróleo (ACPM, gasolina, Jet) de las unidades de destilación (Topping) y del lavado de Olefinas de las unidades de Craqueo Catalítico (Cracking). Cuando se reciben estas aguas residuo en PTAR, se aumentan considerablemente los valores de pH. Adicional a esto, las aguas agrias efluentes de las torres despojadoras, en ocasiones, presentan alto contenido de nitrógeno amoniacal, lo cual contribuye también, con el aumento del pH.

Cuando el agua residual de llegada a la PTAR presenta alto grado de alcalinidad, se realiza la dosificación de ácido sulfúrico desde los tanques de almacenamiento, garantizando una rápida neutralización. El  $H_2SO_4$ , es un ácido fuerte con gran capacidad de neutralizar ya que al reaccionar con el agua se disocia completamente (Constante de disociación ácida,  $K_a = \infty$ ). Por otra parte, cuando se tienen bajos valores de pH a la entrada, se dosifica soda gastada.

A pesar de que el pH a la entrada del proceso, presenta variaciones, unos días más fuertes que otros, se obtuvo un pH a la salida en un intervalo entre 6.5 y 8.0. Sin embargo como se mencionó anteriormente la neutralización con ácido es de difícil control, pequeñas cantidad adicionadas al proceso pueden generar cambios abruptos. Según esta evaluación el gasto de ácido es mayor que el requerido, por lo cual se puede inferir una afectación al medio ambiente. En la tabla 2 se presentan los impactos del proceso de neutralización con ácido sulfúrico sobre cada una de las 5 esferas ambientales.

**Tabla 2. Impacto del proceso de neutralización con  $H_2SO_4$  a las 5 esferas ambientales**

Esfera Ambiental	Impacto	Registro fotográfico
Geosfera	Durante el cargue y descargue del carrotanque de ácido, se generan derrames que deterioran el suelo.	
Hidrosfera	Al reaccionar con el agua residual, además de neutralizarla, el ácido, genera contaminantes como sulfuros que contaminan el río Magdalena, cuerpo de agua receptor.	
Atmósfera	La neutralización con $H_2SO_4$ genera emanaciones de ácido sulfhídrico, gas tóxico, muy peligroso, que contamina el aire.	

Esfera Ambiental	Impacto	Registro fotográfico
Biosfera	Los contaminantes presentes en el agua, luego de ser neutralizada (sulfuros y sulfatos) causan eutrofización, lo cual disminuye el O <sub>2</sub> presente y ocasiona la muerte de seres vivos (peces, vegetación)	
Antroposfera	La constante exposición del personal del área tanto con el ácido como con las emanaciones que este produce, obliga al uso de elementos de protección personal de manera rigurosa. El ácido puede ocasionar quemaduras graves y la prolongada exposición al H <sub>2</sub> S puede ocasionar graves problemas a la salud, incluso la muerte.	

## 2.2. Segunda etapa: Simulación del proceso de neutralización usando CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como agentes neutralizantes a escala laboratorio

### 2.2.1. Caracterización fisicoquímica del agua afluyente a PTAR

La caracterización fisicoquímica de las muestras de agua residual evaluada es presentada en la tabla 3. Esta caracterización fue comparada con el agua residual de una refinería reportada en la literatura [6]. De acuerdo a la caracterización realizada, se puede observar que el parámetro con mayor variación entre las muestras es la demanda química de oxígeno, esto se evidencia en la AR3, en la cual se identificó un valor alto de DQO (1980 mg/L) con respecto a las demás muestras. Los valores de DQO en las aguas residuales son muy variados, incluso en el mismo tipo de agua, pueden diferir por varias veces o incluso varias docenas

de veces [20]. Una carga residual variable en calidad, como la de llegada a PTAR, puede representar altos valores de DQO. Además del contenido de hidrocarburo, altos contenidos de nitratos y/o amoníaco elevan el valor de este parámetro fisicoquímico, lo cual pudo ocurrir en el caso de AR3. Los valores de pH oscilan entre 9,5 y 10,32 unidades. Para la AR1, AR4 y AR5, se tiene aguas con alta alcalinidad debido a la descarga de soda y aguas agrias a PTAR para esos días. Los demás parámetros no presentan cambios significativos de una muestra a otra, aun así, varían debido a las características heterogéneas del agua descargada por las diferentes plantas de proceso a los separadores API.

**Tabla 3. Caracterización del agua residual afluyente a PTAR**

Parámetro Fisicoquímico	Método Analítico	Unidad	Valor					
			AR1	AR2	AR3	AR4	AR5	AR Literatura
DQO	Espectrofotometría	mg/L	356	340	1975,3	872,8	890,3	3600-5300
Hidrocarburo	Infrarrojo	mg/L	194,9	140	134	123,5	117,14	N/R
Sólidos Totales	Gravimetría	mg/L	732	680	664	720	786	N/R
Sólidos Suspendidos	Gravimetría	mg/L	116	92	74	108	220	30-40
Fenol	Colorimetría	mg/L	65,5	81,8	80	38,7	51,5	160-185
pH	Medidor de pH	N/A	10,2	9,6	9,5	10	10,32	8,07-8,09

NR: No reporta; NA: No aplica; AR: Agua Residual

Con respecto a los valores de la caracterización de una refinería reportados en la literatura, se encuentra que se tienen valores mucho más altos de DQO y fenol, lo que significa que son aguas residuales más contaminadas, caso contrario ocurre con los sólidos suspendidos. El pH presenta mayor alcalinidad en el agua residual de la PTAR de la GRB.

### 2.2.2. Simulación del proceso de neutralización usando CO<sub>2</sub> como agente neutralizante y experimento control con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Las pruebas de neutralización del agua residual afluyente a PTAR a escala laboratorio usando CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como agente neutralizante se muestran a partir de la figura 5 hasta la figura 9. Las pruebas se desarrollaron en dos depósitos, cada uno con capacidad de almacenar 80 litros de agua residual manteniendo un flujo constante de 1,5 litros/minuto. Cada una de la pruebas se realizó en simultáneo (sistema de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y una vez se alcanzaba el valor de pH más cercano a 7, durante un tiempo equivalente al tiempo de residencia (55min), se daba por terminada la prueba. Como las características del agua varían de un día para otro, se tienen diferentes tiempos de prueba para cada una.

Para el AR1, se observa que la neutralización con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> presenta un comportamiento inestable, al adicionar 70,4 ml. El pH alcanza el máximo valor 8.76 a los 100 minutos de experimentación y el mínimo valor de pH fue de 5,95 al minuto 55. Estas fluctuaciones demuestran que la falta de control en la dosificación del ácido ocasiona que se adicione más ácido del requerido, lo cual tiene implicaciones económicas y ambientales para la empresa. Por otra parte el comportamiento del CO<sub>2</sub> como agente neutralizante presenta una tendencia de consumo estable, se requirieron 0,228 m<sup>3</sup> para alcanzar el rango adecuado de pH.

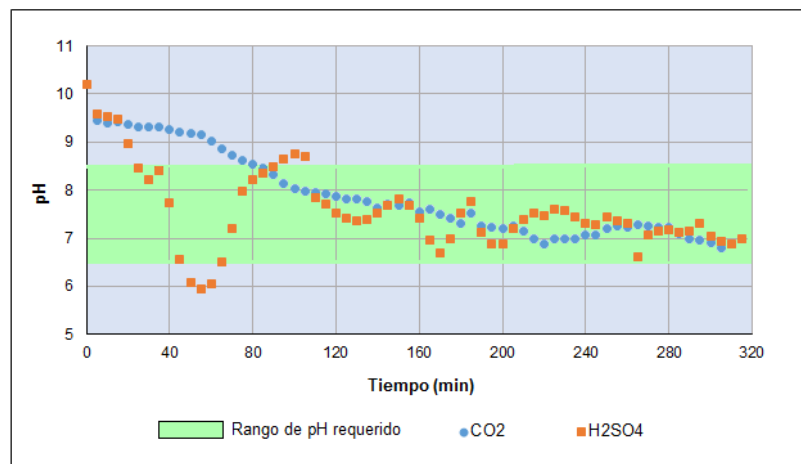


Figura 5. Prueba de Neutralización AR1

El sistema de neutralización con ácido alcanzó el rango propicio de pH en 25 minutos y empleando CO<sub>2</sub> como agente neutralizante, el sistema consumió 85 minutos. Por lo tanto, la neutralización con ácido es 3.4 veces más rápida en comparación con el gas.

Con respecto a la neutralización para el AR2 (Figura 6), los sistemas de neutralización alcanzan la estabilidad de pH a los 80 minutos, lo cual consumió 68,9 ml de ácido y 0,198 m<sup>3</sup> de gas. El comportamiento estable del ácido se debe a que se hizo un control más riguroso en cuanto a la adición del mismo, monitoreando en intervalos de tiempo más cortos el valor que registraba el pHmetro y disminuyendo la dosificación cuando se identificaba una tendencia muy negativa en los valores de pH. El sistema con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> empieza a caer drásticamente en el minuto 75 (pH=6,94), hasta el minuto 90 (pH=6,94) y posteriormente, logra estabilizarse. El sistema con CO<sub>2</sub>, neutraliza de manera gradual sin presentar cambios significativos. Al final de la prueba se logró mantener el valor del pH muy cerca de 7, valor óptimo para los procesos posteriores de tratamiento de agua residual. El tiempo de prueba fue de 185 minutos, significativamente más rápido que la AR1 (315 minutos), esto debido a que el pH de entrada fue menor, además de que, con la realización de la primera prueba, se tiene un estimado de los valores bajo los cuales se consigue la neutralización, entonces esto agiliza el proceso.

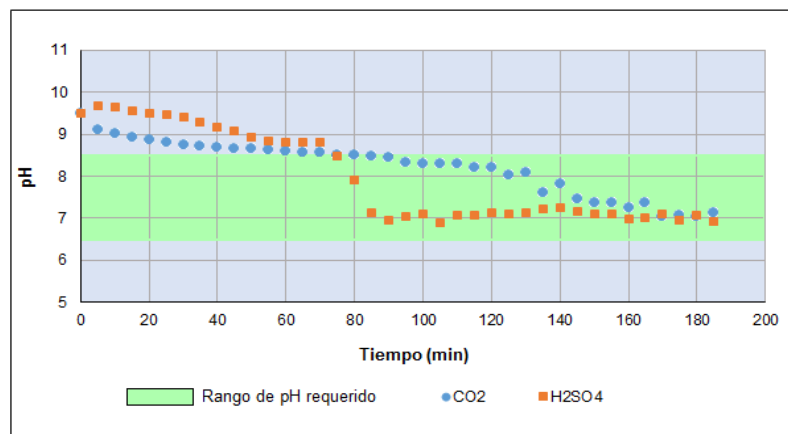


Figura 6. Prueba de Neutralización AR2

Durante la experimentación con AR3 (Figura 7), se evidencia que tanto el uso de ácido como de gas logran alcanzar la neutralización, usando 78,8 ml de ácido y 0,145 m<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub>. En esa prueba se consumió la mayor cantidad de ácido sulfúrico y con la cantidad de dióxido de carbono adicionado no se consigue una neutralización dentro de un rango favorable. Sin embargo, el sistema opera en el límite de operación (8.5) durante todo el proceso de neutralización, cuando se emplea CO<sub>2</sub> como agente neutralizante.

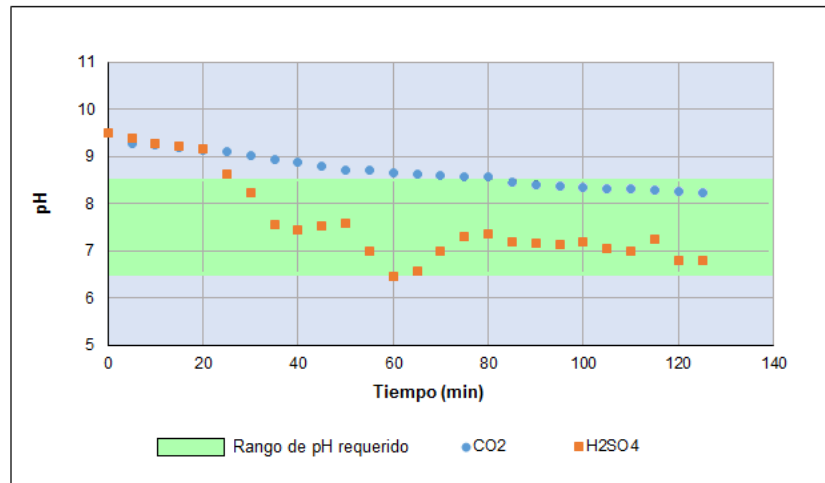
Vale la pena resaltar, que para el día de prueba, la planta presento condiciones especiales de operación, debido a que se descargaron grandes cantidades de aguas agrias, al parecer con contenido de nitrógeno amoniacal, lo que genera un efecto buffer en el agua (estabilidad de pH en determinado valor) , dificultando su neutralización, lo cual se evidenció en el alto consumo de ácido en comparación con las otras pruebas (78,8 ml) .Por lo tanto, bajo estas condiciones es mejor el uso de ácido para neutralizar, dado que no es conveniente que el agua tenga un valor de 8.5 para los procesos posteriores.

Cuando el pH alcanza valores neutros, mejora la remoción de DQO, sólidos totales y color del agua, además que permite un ambiente adecuado para los microorganismos encargados de la biodegradación del fenol [21]

Adicionalmente, se observa una neutralización con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> inestable pero manteniéndose en el rango de operación de pH adecuado. Con respecto al uso de CO<sub>2</sub> durante la neutralización se aprecia un comportamiento estable. En los dos sistemas se alcanza el rango requerido de pH en el minuto 30 (pH=8,23), 2,8 veces más rápido que el sistema con CO<sub>2</sub>. Se alcanzan valores de sobreacidez en el minuto 60 (pH=6,46), pero se logra controlar el sistema. Por otro lado, el CO<sub>2</sub> neutraliza gradualmente hasta alcanzar valores dentro del rango de pH requerido, se adicionaron 0,145 m<sup>3</sup> de gas.

Es importante tener en cuenta, que la operación de neutralización, puede presentar situaciones especiales como las del día de prueba 3, bajo las cuales, la

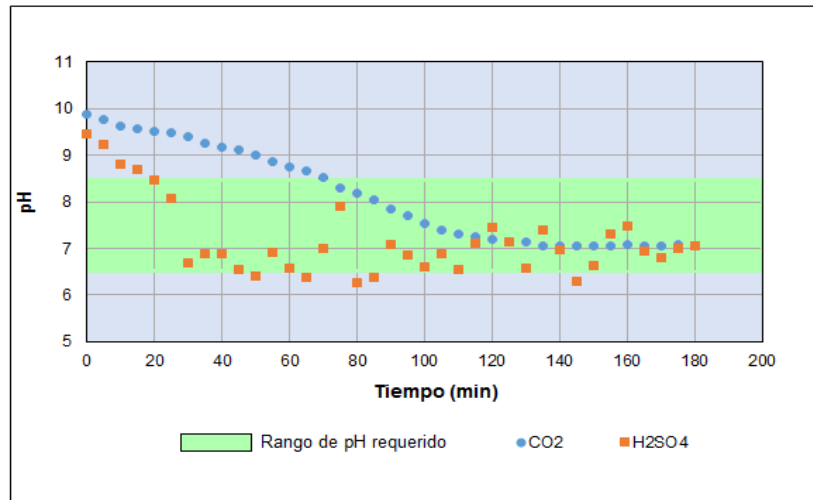
neutralización con  $\text{CO}_2$ , aunque logra estar en el rango requerido, toma mucho más tiempo en bajar los valores de pH, lo cual no es positivo para las etapas posteriores de tratamiento.



**Figura 7. Prueba de Neutralización AR3**

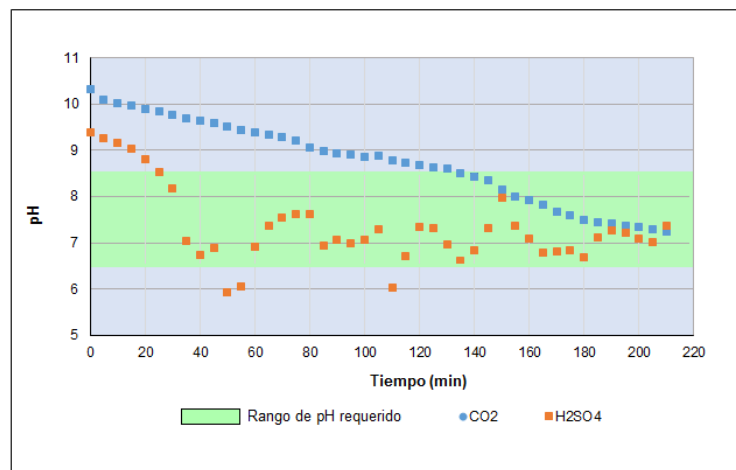
Para el AR4 (Figura 8) se observa un comportamiento muy inestable en la neutralización con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Pese a que el tiempo requerido para alcanzar el pH adecuado es menor en comparación con el  $\text{CO}_2$ , se presenta un difícil control en el proceso, se alcanzan valores de sobreacidez en 5 ocasiones (valor mínimo alcanzado  $\text{pH} = 6,28$  en el minuto 80) y no se logra estabilizar el sistema, aún cuando se hizo seguimiento continuo a la prueba .

Caso contrario sucede con el  $\text{CO}_2$ , el cual no presenta dificultad a la hora de controlar el sistema, solo se abre el paso al flujo y a medida que pasa el tiempo, este neutraliza gradualmente alcanzando el rango de pH requerido y manteniendo estable el sistema. Se consumieron 70,4 ml de ácido y  $0,154 \text{ m}^3$  de gas.



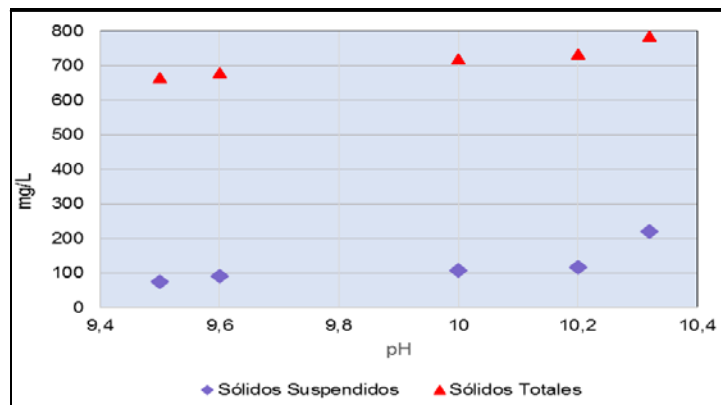
**Figura 8. Prueba de Neutralización AR4**

La neutralización de AR5 (Figura 9) presenta un comportamiento similar al AR4. El ácido logra neutralizar el sistema en un tiempo mucho menor en comparación con el gas (4.7 veces más rápido) pero alcanza valores de acidez muy bajos (pH=5,92 en el minuto 55). El sistema oscila sin lograr estabilizarse. El CO<sub>2</sub> por su parte, alcanza el rango de pH adecuado en el minuto 140, tardando más tiempo en comparación con las 4 pruebas anteriores, debido a que el valor de entrada de pH (pH=10,32) fue el más alto de todos, pero manteniendo el mismo comportamiento gradual de neutralización del agua residual. La cantidad de ácido consumido en la prueba fue de 78 ml y 0,252 m<sup>3</sup> fue el consumo de gas.



**Figura 9. Prueba de Neutralización AR5**

Parámetros fisicoquímicos como los sólidos suspendidos y sólidos totales tienen una relación directa con la alcalinidad del agua residual como se observa en la figura 10 [22]. Las pruebas con mayor valor de pH a la entrada son la AR1 (pH=10,2), AR4 (pH=10), y AR5 (pH=10,32), son las pruebas con mayor contenido de estos sólidos.



**Figura 10. Cantidad de Sólidos suspendidos y sólidos totales para cada prueba respecto al valor de pH**

La caracterización de las aguas residuales es en este tipo de procesos es muy importante, dado que representa el primer paso en la búsqueda de soluciones para el tratamiento del agua residual [23]. Una vez se realiza la caracterización, se puede determinar que parámetros fisicoquímicos pueden afectar el proceso de neutralización, en este caso el pH, sólidos totales y sólidos suspendidos, los cuales aumentan el grado de alcalinidad del agua de llegada a PTAR y a su vez ocasionan un mayor consumo de agente neutralizante para alcanzar el rango de pH adecuado, como se pudo evidenciar en la AR1, AR4 y AR5. Podrían aplicarse medidas correctivas a estas alteraciones de pH, neutralizando las aguas residuales en puntos estratégicos antes de llegar a PTAR, facilitando el proceso de neutralización en la planta.

Para cada día de prueba se observa un comportamiento muy similar en el proceso de neutralización, tanto para el  $\text{CO}_2$  como para el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Para el caso del primero, se observa que la neutralización se lleva a cabo de manera gradual y una vez se alcanza un rango óptimo de pH se mantiene estable sin alcanzar valores de

acidez. Caso contrario sucede con el  $H_2SO_4$ , con el cual es muy difícil lograr un control preciso de pH, se presentan caídas drásticas del mismo incluso con la dosificación de pequeñas cantidades de ácido. Adicional a esto, el tiempo necesario para alcanzar un pH dentro del rango requerido es menor en comparación con el  $CO_2$  pero presenta dificultad en el control del proceso, dando inestabilidad al sistema e incluso, en ocasiones, alcanzando niveles de acidez altos.

### **2.3. Planteamiento de alternativas para la implementación de $CO_2$ como agente neutralizante**

A continuación se presentan las alternativas para la implementación de  $CO_2$  como agente neutralizante de las aguas residuales industriales de PTAR.

#### **2.3.1. Uso del $CO_2$ subproducto de la Unidad de Generación de Hidrógeno de la Refinería**

La unidad de Generación de Hidrógeno (U-2600) ubicada en el área de Balance de la refinería, carga diariamente 821.000  $m^3$  de gas natural que al reaccionar con vapor de agua producen 353.960  $m^3$  de Hidrógeno ( $H_2$ ) gaseoso y 120 toneladas de  $CO_2$  como subproducto [24]. Este último sale por la cima de la torre despojadora T-2601 (en el anexo H se presenta el diagrama de la unidad) del cual se ventea a la atmósfera aproximadamente el 33% (40 toneladas/día) y el restante es vendido a la compañía Líquido Carbónico (80 toneladas/día) [25]. Este  $CO_2$  presenta un grado de pureza del 98% según la caracterización realizada (Anexo I).

En la anexo J, se muestra la cantidad promedio de  $CO_2$  disponible (toneladas por día) desde el año 2011 hasta el 2014, según los datos reportados en el Sistema de Refinerías (RIS) de la Unidad de Generación de Hidrógeno. Haciendo un promedio anual para los 4 años estudiados, se tiene una disponibilidad

aproximada de 113 toneladas de CO<sub>2</sub> por día. Se debe tener en cuenta que para los cálculos realizados no se incluyeron los días de parada de planta (planta fuera de servicio) y se asumió operación normal de la Unidad de Hidrógeno durante todo el año. Del total de gas disponible, se resta la cantidad vendida a la compañía Líquido Carbónico, quedando así una cantidad de 36 toneladas de CO<sub>2</sub> (venteadas actualmente a la atmósfera) disponibles para los procesos de neutralización de las aguas residuales de PTAR por día. Para el mes de febrero de 2012, no se reportan valores de CO<sub>2</sub> debido a que la planta de Generación de Hidrógeno estaba fuera de servicio, por tanto, no hubo producción de CO<sub>2</sub>.

Por lo anterior, se plantea la alternativa de transportar el CO<sub>2</sub>, subproducto de este proceso, hasta la PTAR, para implementar el proceso de neutralización de las aguas residuales, a la vez que, se da solución al problema de venteo de este gas contaminante a la atmósfera. Para materializar esta propuesta, se debe contar con una línea que transporte el gas desde la Unidad de Generación de Hidrógeno hasta el tanque de neutralización, al mismo tiempo que se hace necesario la compra de un compresor para garantizar la llegada del gas.

### **2.3.2. Compra de CO<sub>2</sub> a un Tercero**

Se propone la compra de CO<sub>2</sub> a un tercero (empresa externa: Praxair, Cryogas) la cual debe incluir todo el sistema de suministro del gas y su respectivo mantenimiento al mismo tiempo que garantice la integridad de los equipos y el funcionamiento del proceso de neutralización.

Esta alternativa surge, debido a que la implementación de neutralización con el CO<sub>2</sub> producido en la refinería, tardaría varios meses, dado que el proceso de instalación de la línea que transporte el gas hasta PTAR y la compra del compresor que se requiere, deben ser gestionados por medio de proyectos con protocolos internos de la empresa que tardan tiempo en ser estudiados y aprobados.

Actualmente la Unidad Generadora de Hidrógeno del área de Balance, vende CO<sub>2</sub> a un tercero a un precio aproximado de \$20,2 por Kg. Se cotizó el suministro

de CO<sub>2</sub> con la empresa Praxair la cual ofrece el Kg de CO<sub>2</sub> a un costo de \$1253, que para la neutralización de las aguas residuales representa un costo anual de aproximadamente \$457.345.000.

### **2.3.3. Línea alterna de suministro de CO<sub>2</sub> a PTAR en el desarrollo del proyecto “Captura de CO<sub>2</sub> para la recuperación mejorada de petróleo (EOR)”**

Actualmente, se está adelantando un proyecto De captura del CO<sub>2</sub> generado en toda la refinería para ser usado en la inyección de pozos como técnica de recobro mejorado. Se busca, con este proyecto, capturar la mayor cantidad de CO<sub>2</sub>, dado que estos procesos requieren de grandes cantidades de gas. Dentro de las posibles fuentes de suministro de este gas, se contemplan las Unidades generadoras de Hidrógeno ubicadas en el área de Balance y cerca de la Planta de Parafinas, cuya disponibilidad es de aproximadamente 68 toneladas de CO<sub>2</sub>/ día. El mecanismo de transporte del gas hasta los pozos, sería a través de líneas de suministro desde la salida de cada una de las plantas de producción del mismo, hasta los puntos de inyección.

Por tanto, se plantea la posibilidad de construir una línea alterna que garantice el suministro de CO<sub>2</sub> para la neutralización de las aguas residuales de la PTAR, y el gas restante sea enviado a pozo, esto con el fin de dar prioridad a las necesidades de la refinería misma.

### 3. CONCLUSIONES

- El proceso de neutralización actual de la PTAR consume aproximadamente 10 barriles por día de  $H_2SO_4$ , para neutralizar las aguas residuales, con valores de pH dentro del rango requerido para el proceso 6,5 y 8,5. El consumo de ácido es mayor del requerido, lo cual se debe a la falta de un control riguroso de medición y dosificación en la operación de neutralización.
- La capacidad de neutralizar aguas residuales de diferentes características fisicoquímicas, utilizando  $CO_2$  y  $H_2SO_4$  como agentes neutralizantes quedó demostrada a escala laboratorio mediante las variaciones de pH durante el proceso de neutralización. El uso de  $CO_2$  presenta ventajas operacionales sobre el ácido, debido a que la neutralización del gas se hace de forma gradual, no se presentan cambios de pH drásticos y se evita la sobre acidez durante el proceso.
- Se plantearon 3 alternativas para la implementación del  $CO_2$  como agente neutralizante de las aguas residuales industriales de PTAR, las cuales fueron: Uso del  $CO_2$  subproducto de la Unidad de Generación de Hidrógeno de la Refinería, Compra de  $CO_2$  a un Tercero y la construcción de una línea alterna de suministro de  $CO_2$  a PTAR en el desarrollo del proyecto. El  $CO_2$  presenta importantes ventajas como agente neutralizante, es un gas subproducto que se genera en la refinería misma, y de ser usado en el proceso de neutralización, se le daría un valor agregado, al mismo tiempo que se disminuiría significativamente la contaminación ocasionada por el venteo de este gas a la atmósfera.

#### 4. RECOMENDACIONES

- Desarrollar pruebas de neutralización empleando como variable de respuesta adicional al pH, la determinación de DQO, sólidos suspendidos, sólidos totales, fenol, con el objetivo de evaluar el efecto de los agentes neutralizantes sobre la calidad del agua. En este mismo sentido, realizar un estudio de las reacciones que se puedan presentar durante el proceso de neutralización entre cada uno de los agentes neutralizantes ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y los demás compuestos presentes en el agua residual (sulfuros, sulfatos, sodas, fenol), y como estas reacciones pueden llegar a afectar operaciones posteriores.
- Realizar una evaluación ambiental del uso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como agente neutralizante de la PTAR de la GRB, con el fin de determinar los impactos que este tiene sobre el medio ambiente y que se reconozcan las consecuencias de su uso en el proceso de neutralización.

## CITAS BIBLIOGRAFICAS

[1] RANADE, Vivek; BHANDARI, Vinay. Chapter 14 – Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuse Past, Present and Future. En: Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse. 2014, p. 521–535.

[2] REVISTA AMBIENTUM. Clasificación de aguas residuales industriales [en línea]. <[http://www.ambientum.com/revista/2002\\_22/CLSFCCNG1.asp](http://www.ambientum.com/revista/2002_22/CLSFCCNG1.asp)> [citado el 25 de Marzo de 2015].

[3] S. K. Choi; K. S. Ko, H. D. Chun y J.G. Kim. Utilization of Carbon Dioxide for neutralization of alkaline wastewater. En: Greenhouse Gas Control Technologies. 2003, Vol. 2, p. 1871-1874.

[4] AGUA, TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO Y MEDIO AMBIENTE. Tratamiento de aguas para uso industrial [en línea]. <[http://iq.ua.es/MedioAmbiente/Agua,\\_tecnologias\\_de\\_tratamiento\\_y\\_medio\\_ambiente/Tratamiento\\_de\\_aguas\\_para\\_uso\\_industrial.html](http://iq.ua.es/MedioAmbiente/Agua,_tecnologias_de_tratamiento_y_medio_ambiente/Tratamiento_de_aguas_para_uso_industrial.html)> [citado el 30 de Marzo de 2015].

[5] INDUSTRIAL WASTEWATER MANAGEMENT AND DISPOSAL [en línea]. <<http://www.water.wa.gov.au/PublicationStore/first/89343.pdf>> [citado el 05 de Abril de 2015].

[6] EL-NAAS, Muftah; ABU, Manal y AL-ZUHAIR. Evaluation of a three-step process for the treatment of petroleum refinery wastewater. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. Marzo, 2014, Vol. 2, p. 56-62.

[7] ECOPETROL S.A. MANUAL PTAR 2008-CA02\_rev0. Barrancabermeja. 2008.20p.

[8] ECOPETROL S.A. Informe de caracterización del Agua Residual de la Unidad PTAR. Barrancabermeja. 2013. Libro Excel.

[9] HENRY, J. Glynn y HEINKE, Gary W. Eutroficación. En: Ingeniería Ambiental. 2 ed. Mexico: Prentice Hall, 1999, p. 326-337.

[10] BOLETÍN DIARIO DEL ESTADO DEL TIEMPO. Ministerio de medio ambiente, vivienda y desarrollo territorial [En línea]. <<http://bart.ideam.gov.co>>. [citado el 05 de Abril de 2015].

[11] MOHAN, Niha, *et al.* Neutralization of alkaline industrial wastewaters using *Exiguobacterium* sp. En: International Biodeterioration & Biodegradation. Junio, 2010, Vol. 64, p. 191-196.

[12] COLOMBIA. MINISTERIO DE AGRICULTURA. Decreto 1594 (26, junio, 1984). Por el cual se reglamenta parcialmente el Título I de la Ley 09 de 1979, así como el Capítulo II del Título VI - Parte III - Libro II y el Título III de la Parte III Libro I del Decreto 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos. Bogotá D.C. 1984. 55 p.

[13] CAI, Ting; PARK, Stephen y LI, Yebo. Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: Status and prospects. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. Marzo, 2013, Vol. 19, p. 360-369.

[14] RIGOLA, Miguel. Fundamentos de la Química del agua. En: Tratamiento de aguas industriales: Aguas de proceso y residuales. España: Marcombo, 1990, p.11-26.

[15] ABELLO LINDE S.A. Neutralización de aguas residuales industriales alcalinas. España. [En línea]: <<http://www.abellolinde.es>>.

[16] PEI-SHI, Sun, *et al.* A new approach to the comprehensive treatment of waste slag, waste gas and wastewater at sulfuric acid plants in China. En: Waste Management & Research. 1995, p. 13-19.

[17] ECOPETROL S.A. Sistema de Información Operacional (SIO). Reporte de Envío de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a la Unidad PTAR. Barrancabermeja. 2014.

- [18] NEMEROW, Nelson y DASGUPTA, Avijit. Tratamiento con ácido sulfúrico de vertidos alcalinos. En: Tratamiento de vertidos industriales y peligrosos. Madrid: Díaz de Santos, 1991, p. 113-119.
- [19] ECOPETROL S.A. Tabla de seguimiento a todas operaciones del área. Unidad PTAR. Barrancabermeja. 2014. Libro Excel.
- [20] XU, Jingtao, *et al.* Physiological responses of *Phragmites australis* to wastewater with different chemical oxygen demands. En: Ecological Engineering. Octubre, 2010, Vol. 36, p. 1341-1347.
- [21] CAPAR, Goksen; YILMAZ, Levent y YETIS, Ulku. Reclamation of acid dye bath wastewater: Effect of pH on nanofiltration performance. En: Journal of Membrane Science. Septiembre, 2006, Vol. 281, p. 560-569.
- [22] PEREZ, Rafael, *et al.* Neutralization of acid mine drainage using the final product from CO<sub>2</sub> emissions capture with alkaline paper mill waste. En: Journal of Hazardous Materials. 2010, Vol. 177, p.762-772.
- [23] RANADE, Vivek y BHANDARI, Vinay. Chapter 1 – Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuse: An Overview. En: Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse. 2014, p. 1-80.
- [24] ECOPETROL S.A. MANUAL DE LA UNIDAD DE HIDRÓGENO.2007-CA02\_rev0. Barrancabermeja. 2008.27p.
- [25] ECOPETROL S.A. Informe de producción de CO<sub>2</sub> Unidad de Generación de Hidrógeno U-2600. Sistema de Refinerías (RIS). Barrancabermeja. 2014.

## BIBLIOGRAFÍA

ABELLO LINDE S.A. Neutralización de aguas residuales industriales alcalinas. España. [En línea]: < <http://www.abellolinde.es>>.

AGUA, TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO Y MEDIO AMBIENTE. Tratamiento de aguas para uso industrial [en línea]. <[http://iq.ua.es/MedioAmbiente/Agua,\\_tecnologias\\_de\\_tratamiento\\_y\\_medio\\_ambiente/Tratamiento\\_de\\_aguas\\_para\\_uso\\_industrial.html](http://iq.ua.es/MedioAmbiente/Agua,_tecnologias_de_tratamiento_y_medio_ambiente/Tratamiento_de_aguas_para_uso_industrial.html)> [citado el 30 de Marzo de 2015].

BOLETÍN DIARIO DEL ESTADO DEL TIEMPO. Ministerio de medio ambiente, vivienda y desarrollo territorial [En línea]. <<http://bart.ideam.gov.c>>. [citado el 05 de Abril de 2015].

CAI, Ting; PARK, Stephen y LI, Yebo. Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: Status and prospects. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. Marzo, 2013, Vol. 19, p. 360-369.

CAPAR, Goksen; YILMAZ, Levent y YETIS, Ulku. Reclamation of acid dye bath wastewater: Effect of pH on nanofiltration performance. En: Journal of Membrane Science. Septiembre, 2006, Vol. 281, p. 560-569.

COLOMBIA. MINISTERIO DE AGRICULTURA. Decreto 1594 (26, junio, 1984). Por el cual se reglamenta parcialmente el Título I de la Ley 09 de 1979, así como el Capítulo II del Título VI - Parte III - Libro II y el Título III de la Parte III Libro I del Decreto 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos. Bogotá D.C. 1984. 55 p.

ECOPETROL S.A. MANUAL PTAR 2008-CA02\_rev0. Barrancabermeja. 2008.20p.

ECOPETROL S.A. Informe de caracterización del Agua Residual de la Unidad PTAR. Barrancabermeja. 2013. Libro Excel.

ECOPETROL S.A. Informe de producción de CO<sub>2</sub> Unidad de Generación de Hidrógeno U-2600. Sistema de Refinerías (RIS). Barrancabermeja. 2014.

ECOPETROL S.A. MANUAL DE LA UNIDAD DE HIDRÓGENO.2007-CA02\_rev0. Barrancabermeja. 2008.27p.

ECOPETROL S.A. Sistema de Información Operacional (SIO). Reporte de Envío de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a la Unidad PTAR. Barrancabermeja. 2014.

ECOPETROL S.A. Tabla de seguimiento a todas operaciones del área. Unidad PTAR. Barrancabermeja. 2014. Libro Excel.

EL-NAAS, Muftah; ABU, Manal y AL-ZUHAIR. Evaluation of a three-step process for the treatment of petroleum refinery wastewater. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. Marzo, 2014, Vol. 2, p. 56-62.

HENRY, J. Glynn y HEINKE, Gary W. Eutroficación. En: Ingeniería Ambiental. 2 ed. Mexico: Prentice Hall, 1999, p. 326-337.

INDUSTRIAL WASTEWATER MANAGEMENT AND DISPOSAL [en línea]. <<http://www.water.wa.gov.au/PublicationStore/first/89343.pdf>> [citado el 05 de Abril de 2015].

MOHAN, Niha, *et al.* Neutralization of alkaline industrial wastewaters using *Exiguobacterium* sp. En: International Biodeterioration & Biodegradation. Junio, 2010, Vol. 64, p. 191-196.

NEMEROW, Nelson y DASGUPTA, Avijit. Tratamiento con ácido sulfúrico de vertidos alcalinos. En: Tratamiento de vertidos industriales y peligrosos. Madrid: Díaz de Santos, 1991, p. 113-119.

PEI-SHI, Sun, *et al.* A new approach to the comprehensive treatment of waste slag, waste gas and wastewater at sulfuric acid plants in China. En: Waste Management & Research. 1995, p. 13-19.

PEREZ, Rafael, *et al.* Neutralization of acid mine drainage using the final product from CO<sub>2</sub> emissions capture with alkaline paper mill waste. En: Journal of Hazardous Materials.2010, Vol. 177, p.762-772.

RANADE, Vivek y BHANDARI, Vinay. Chapter 1 – Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuse: An Overview. En: Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse. 2014, p. 1-80.

RANADE, Vivek; BHANDARI, Vinay. Chapter 14 – Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuse Past, Present and Future. En: Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse. 2014, p. 521–535.

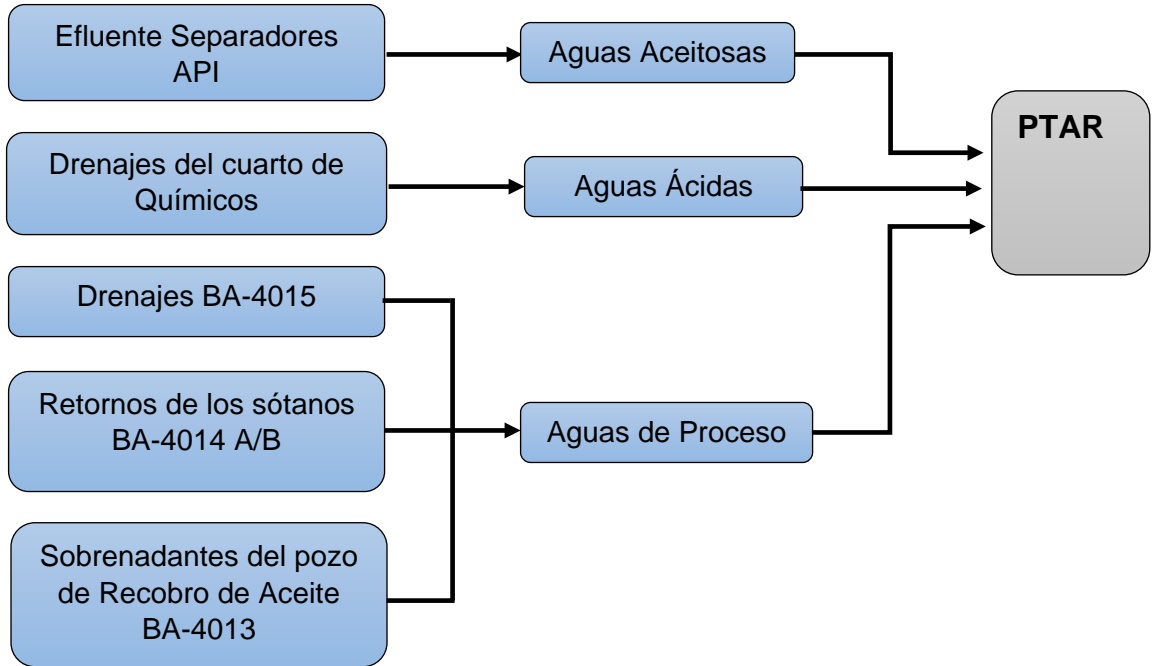
REVISTA AMBIENTUM. Clasificación de aguas residuales industriales [en línea]. <[http://www.ambientum.com/revista/2002\\_22/CLSFCCNG1.asp](http://www.ambientum.com/revista/2002_22/CLSFCCNG1.asp)> [citado el 25 de Marzo de 2015].

RIGOLA, Miguel. Fundamentos de la Química del agua. En: Tratamiento de aguas industriales: Aguas de proceso y residuales. España: Marcombo, 1990, p.11-26.

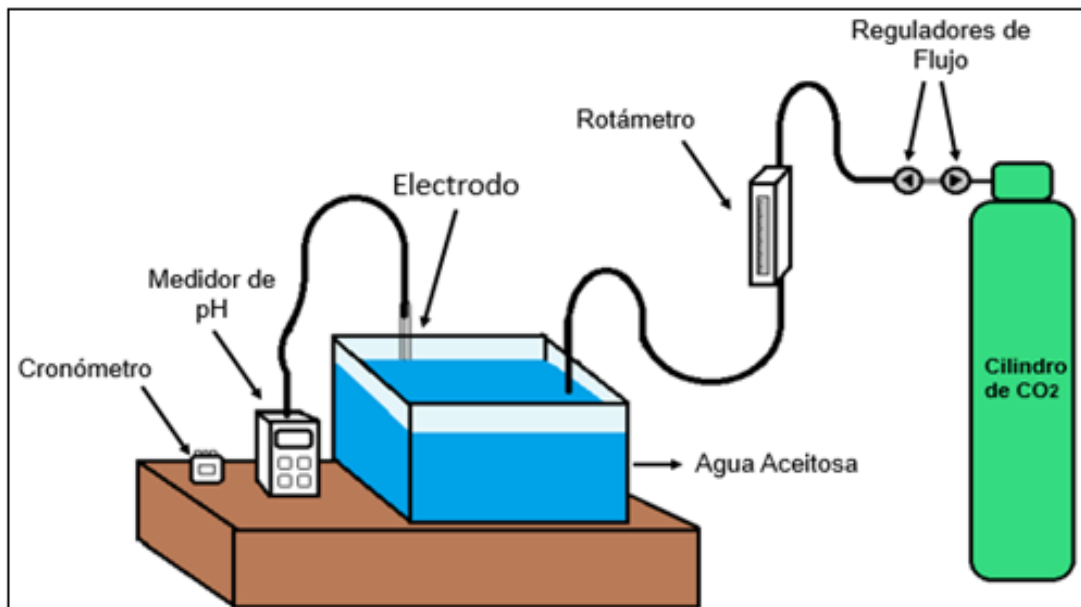
S. K. Choi; K. S. Ko, H. D. Chun y J.G. Kim. Utilization of Carbon Dioxide for neutralization of alkaline wastewater. En: Greenhouse Gas Control Technologies. 2003, Vol. 2, p. 1871-1874.

XU, Jingtao, *et al.* Physiological responses of *Phragmites australis* to wastewater with different chemical oxygen demands. En: Ecological Engineering. Octubre, 2010, Vol. 36, p. 1341-1347.

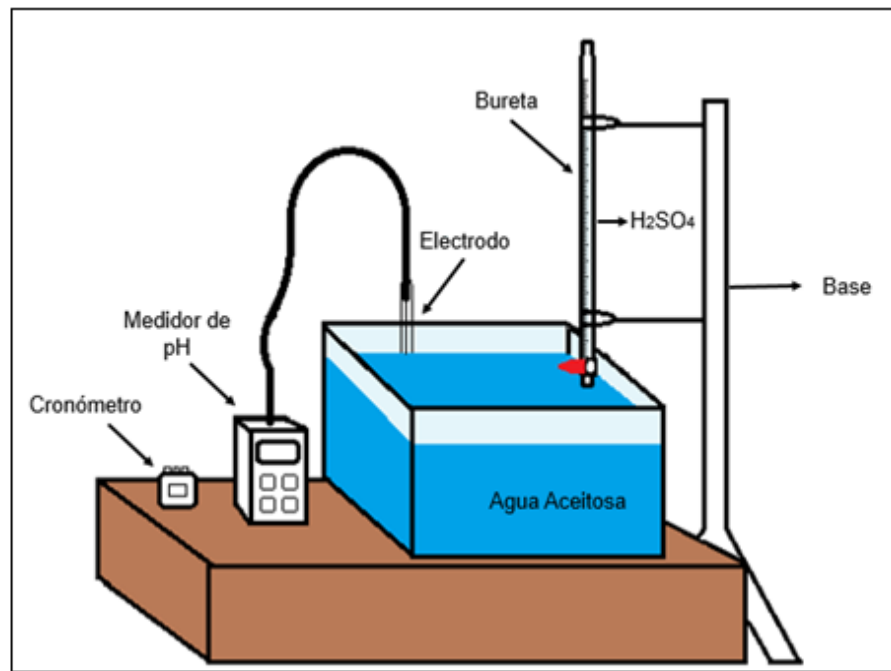
**ANEXOS**  
**Anexo A. Cargas a la Unidad PTAR**



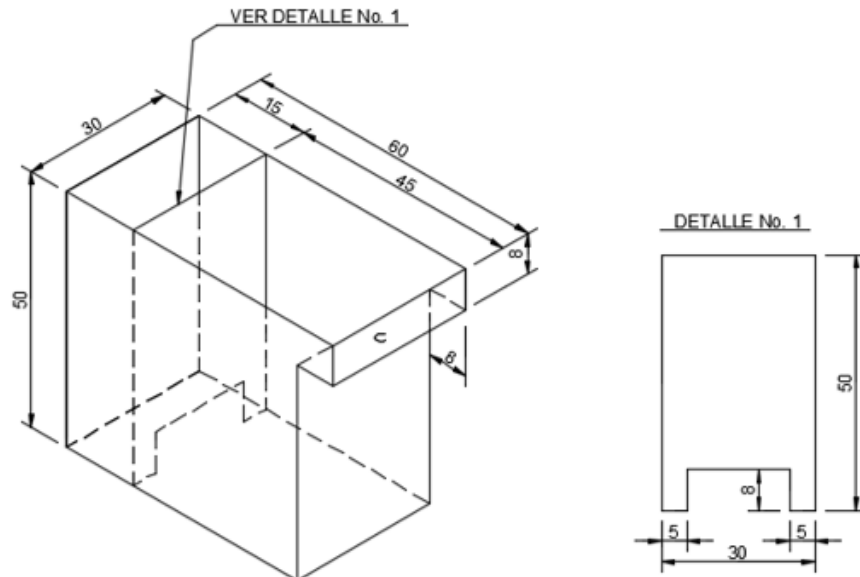
**Anexo B. Montaje experimental prueba de neutralización con CO<sub>2</sub>**



### Anexo C. Montaje experimental prueba de neutralización con $H_2SO_4$

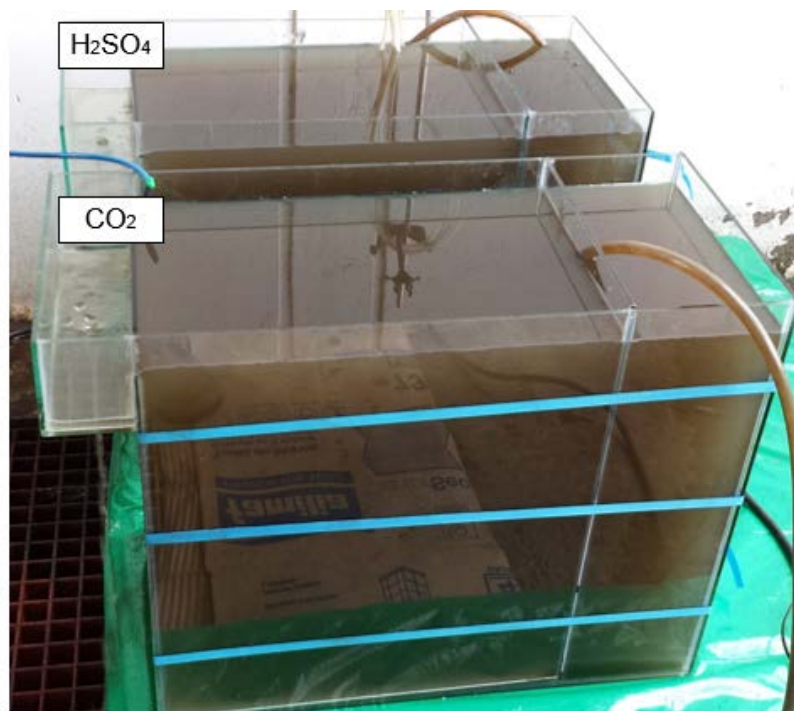
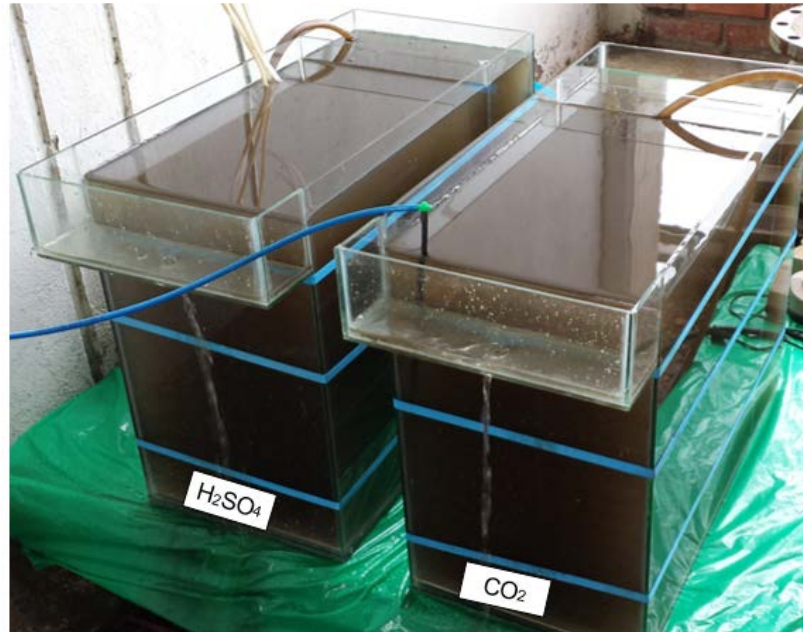


### Anexo D. Diagrama del Diseño de los depósitos de Neutralización a escala laboratorio

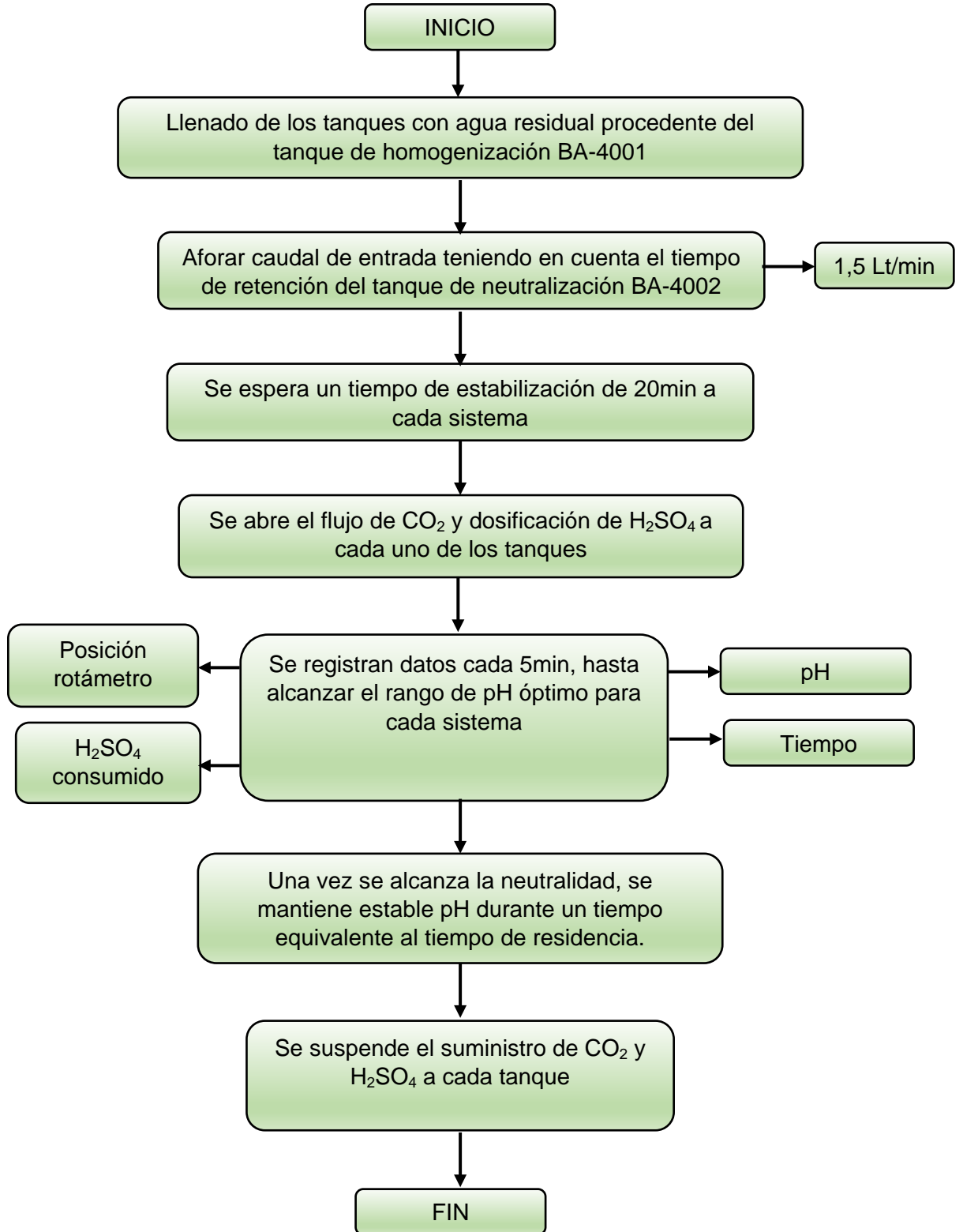


**Nota:** Medidas en Centímetros (cm)

**Anexo E. Depósitos para pruebas de neutralización con afluente de agua residual de la piscina de homogenización**



**Anexo F. Protocolo para el desarrollo experimental de las pruebas de Neutralización a escala laboratorio**



**Anexo G. Tanque de Neutralización BA-4002 Planta PTAR de la GRB**



## Anexo H. Diagrama Unidad de Generación de Hidrógeno

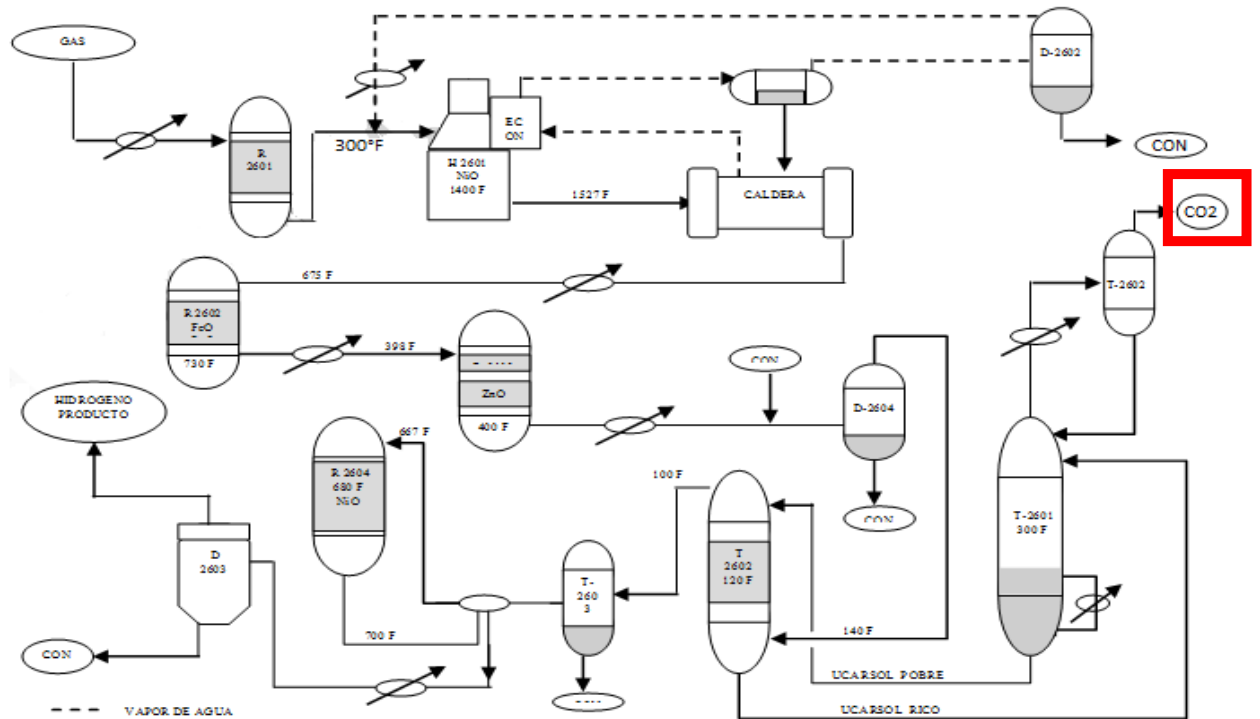


Figura 2-3: Diagrama General de la Unidad de Generación de Hidrógeno

## Anexo I. Caracterización del CO<sub>2</sub> subproducto de la Unidad de Generación de Hidrógeno

COMPONENTE	RESULTADO	UNIDAD	LIMITES
<b>Hidrogeno</b>	0	% mol	N/A
<b>Oxígeno</b>	0,337367	%mol	N/A
<b>Nitrógeno</b>	1,409750	%mol	N/A
<b>Monóxido de Carbono</b>	0,036512	%mol	N/A
<b>Dióxido de Carbono</b>	98,161814	%mol	N/A
<b>Metano</b>	0,054556	%mol	N/A

**Anexo J. Cantidad diaria promedio de CO<sub>2</sub> disponible en la Unidad de  
Generación de Hidrógeno desde 2011 hasta 2014**

Mes	Cantidad de CO <sub>2</sub> Producido (Toneladas/día)			
	2011	2012	2013	2014
Enero	103	107	114	110
Febrero	104	0	119	112
Marzo	109	105	113	112
Abril	109	114	113	118
Mayo	109	122	121	118
Junio	108	121	112	118
Julio	110	121	112	117
Agosto	112	118	103	115
Septiembre	111	105	102	118
Octubre	107	121	110	118
Noviembre	107	123	110	112
Diciembre	107	120	111	117