

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

OBTENCIÓN DE ESPONJAS A PARTIR DE LODOS ROJOS PROVENIENTES DEL PROCESO BAYER DE LA EMPRESA CVG-BAUXILUM PARA LA CAPTURA DE CO₂ EN EL GAS NATURAL.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs: Guida L. Mario A.
Herrera R. Jorge A.
Para optar al título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2013

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

Obtención de esponjas a partir de Lodos Rojos provenientes del proceso Bayer de la empresa CVG-Bauxilum para la captura de CO₂ en el Gas Natural.

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Luis V. García B.

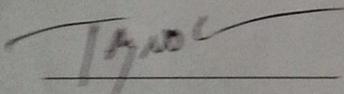
Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs: Guida L. Mario A.
Herrera R. Jorge A.
Para optar al título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2013

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres Mario Casida y Jorge Herrera, titulado:

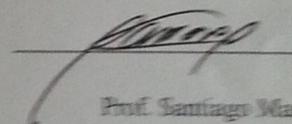
**"OBTENCIÓN DE ESPONJAS A PARTIR DE LODOS ROJOS
PROVENIENTES DEL PROCESO BAYER DE LA EMPRESA CVG-
BAUXILUM PARA LA CAPTURA DE CO₂ EN EL GAS NATURAL"**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran APROBADO.



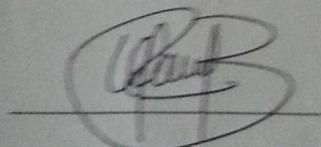
Prof. Trino Romero

Jurado



Prof. Santiago Marrero

Jurado



Prof. Luis V. García B.

Tutor Académico

ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	2
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	2
I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
I.2. ANTECEDENTES.....	4
I.3. OBJETIVOS	7
I.3.1 OBJETIVO GENERAL.....	7
I.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
CAPÍTULO II	8
MARCO TEORICO	8
II.1. ABSORCIÓN.....	8
II.2. ADSORCION	10
II.3. GAS NATURAL.....	12
II.4. ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL	15
II.5.1. ABSORCION CON AMINAS.....	15
II.5.2. MEMBRANAS	17
II.5.3. LECHOS SOLIDOS.....	18
II.5.4. TAMICES MOLECULARES.....	18
II.5.5. ESPONJAS DE HIERRO	19
II.5.6. SULFATREAT	20
II.5. DIOXIDO DE CARBONO.....	22
II.6. LODO ROJO.....	23
II.7. CARBONATACION	30
II.8. CROMATOGRAFIA DE GASES.....	31
CAPÍTULO III	33
MARCO METODOLOGICO	33
III.1. PREPARACIÓN DE LAS ESPONJAS DE POLIURETANO PARA REALIZAR LA IMPREGNACION.....	33

III.2. PREPARACIÓN DE LA SUSPENSIÓN DE LODO ROJO CON LA CUAL SE IMPREGNARAN LAS ESPONJAS.....	34
III.3. IMPREGNACIÓN DE LAS ESPONJAS CON LA SUSPENSIÓN DE LODO ROJO.....	35
III.4. CALCINACIÓN DE LAS ESPONJAS IMPREGNADAS CON LA SUSPENSIÓN DE LODO ROJO.....	36
III.5. MONTAJE Y PUESTA A PUNTO DE UN SISTEMA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CAÍDA DE PRESIÓN DE LAS ESPONJAS SORBENTES.....	38
III.6. MONTAJE Y PUESTA A PUNTO DE UN SISTEMA PARA LA DETERMINACIÓN DE RESISTENCIA MECANICA DE LAS ESPONJAS SORBENTES.....	39
III.7. MONTAJE Y PUESTA A PUNTO UN SISTEMA PARA LA EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE CO ₂ DE UNA CORRIENTES GASEOSAS.....	40
III.8. EFECTO DEL CONTENIDO DE AGUA EN LA CORRIENTE GASEOSA EN LA REMOCIÓN DE CO ₂	42
CAPITULO IV	44
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	44
IV.1. MONTAJE Y PUESTA A PUNTO DE UN SISTEMA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CAÍDA DE PRESIÓN DE ESPONJAS DE LODO ROJO. 48	
IV.2. MONTAJE Y PUESTA A PUNTO DE UN SISTEMA PARA LA MEDIDA DE LA RESISTENCIA MECÁNICA DE LAS ESPONJAS DE LODO ROJO PREPARADAS.....	49
IV.3. EFECTO DEL TAMAÑO DE PORO DE LA ESPONJA DE LODO ROJO EN LA CAÍDA DE PRESIÓN Y LA RESISTENCIA MECÁNICA DE DICHAS ESPONJAS	50
IV.4. PUESTA A PUNTO DE UN SISTEMA PARA LA EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE CO ₂ DE CORRIENTES GASEOSAS.	54
IV.5. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE LAS ESPONJAS DE LODOS ROJOS SOBRE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE CO ₂ . 59	

IV.6. EFECTO DEL CONTENIDO DE AGUA EN LA CORRIENTE GASEOSA EN LA REMOCIÓN DE CO ₂	67
CAPITULO V.....	68
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	68
V.1. CONCLUSIONES	68
V.2. RECOMENDACIONES	70
CAPITULO VI.....	71
BIBLIOGRAFÍA.....	71
APENDICE A	74
APENDICE B	78
APENDICE C.....	79
APENDICE D.....	80
APENDICE E	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1: Sistema de absorción.....	9
Figura N° 2: Curva ideal de ruptura de un adsorbedor de lecho fijo: C_0 concentración de entrada de adsorbato en el fluido, $C(t)$ concentración de adsorbato en el fluido en la salida del adsorbedor.....	11
Figura N° 3: Formación de la monocapa y multicapa durante la absorción en una superficie.....	12
Figura N° 4: Países con mayores reservas de gas natural a nivel mundial (BP, 2010).	13
Figura N° 5: Principios de filtración tangencial (Guizard, 1999).	17
Figura N° 6: Disposición de tetraedros de AlO_4 y SiO_4 que muestra la cavidad cubico-octaédrica de algunas zeolitas. Las esferas blancas representan Si o Al.	19
Figura N° 7: Esponjas de hierro.....	20
Figura N° 8: SULFATREAT.....	21
Figura N° 9: Proceso de producción de alúmina (Wang, 2008)	29
Figura N° 10: Esponjas de poliuretano de poro grande (verdes) y poro pequeño (grises).....	33
Figura N° 11: suspensión de lodo rojo con la cual se impregnaron las esponjas.	34
Figura N° 12: Centrifuga modelo EXD, International Equipment Co.....	35
Figura N° 13: Secado de las estructuras de lodo rojo entre impregnaciones.....	36
Figura N° 14: Mufla Vulcan 3-550 en la cual fueron calcinadas las estructuras.....	37
Figura N° 15: Rampa de calentamiento utilizada para calcinar las esponjas.....	37
Figura N° 16: Sistema para la medición de la caída de presión de las esponjas sorbentes.....	38
Figura N° 17: Sistema para la medición de la resistencia mecánica de las esponjas sorbentes.....	39
Figura N° 18: Esquema del sistema dinámico para la evaluación de la remoción de CO_2 de corrientes gaseosas.....	41
Figura N° 19: Cromatógrafo Variam 3300.	42
Figura N° 20: Saturador de la corriente gaseosa.....	43
Figura N° 21: Esquema del sistema propuesto para la evaluación de la remoción de CO_2 de corrientes gaseosas saturada con agua.....	43
Figura N° 22: Difractograma del lodo rojo antes de la captura de dióxido de carbono.	44
Figura N° 23: Slurry de lodo rojo luego de 24 horas de agitación.....	46
Figura N° 24: Esponjas luego del calcinado.	47
Figura N° 25: Sistema para la determinación de la caída de presión.....	48

Figura N° 26: Sistema para la determinación de la resistencia mecánica.....	49
Figura N° 27: Caída de presión esponjas de poro grande (verdes).....	50
Figura N° 28: Caída de presión esponjas de poro pequeño (grises).	50
Figura N° 29: comparación de las caídas de presión de las esponjas de poro grande (verdes) y poro pequeño (grises).....	51
Figura N° 30: Resistencia mecánica de las esponjas de poro grande (verdes)	52
Figura N° 31: Resistencia mecánica de las esponjas de poro pequeño (grises).....	52
Figura N° 32: Comparación de la resistencia mecánica de las esponjas de poro grande (verdes) y poro pequeño (grises).....	53
Figura N° 33: Planta de producción de hidrogeno.	54
Figura N° 34: reactor.....	55
Figura N° 35 Disposición de las válvulas para obtener los moles iniciales del CO ₂ ..	56
Figura N° 36: Cromatograma resultante para moles iniciales.	56
Figura N° 37: disposición de las válvulas para obtener moles de CO ₂ , luego de la captación.	57
Figura N° 38: Balanza Cahn 1000.	58
Figura N° 39: Reactor de vidrio con lodo rojo.....	59
Figura N° 40 : Moles iniciales de CO ₂ para el lodo rojo.	60
Figura N° 41: moles finales de CO ₂ para el lodo rojo.....	60
Figura N° 42 : Difractograma del lodo rojo luego de la captura de dióxido de carbono.	61
Figura N° 43: Capacidad de captura de esponjas de poro grande (verdes).....	62
Figura N° 44: Capacidad de captura de esponjas de poro pequeño (grises).	63
Figura N° 45: Comparación .de las esponjas de poro grande (verdes) y poro pequeño (grises) en la captación de CO ₂	63
Figura N° 46: Capacidad de captura de las esponjas de poro grande (verdes)	64
Figura N° 47: Capacidad de captura de las esponjas de poro grande (verdes)	65
Figura N° 48: Comparación de la captura de CO ₂ de las esponjas de poro grande (verdes) y poro pequeño (grises).....	65
Figura N° 49: Hoja de datos de seguridad y composición del Nyacol (1/4).....	74
Figura N° 50: Hoja de datos de seguridad y composición del Nyacol (2/4).....	75
Figura N° 51: Hoja de datos de seguridad y composición del Nyacol (3/4).....	76
Figura N° 52: Hoja de datos de seguridad y composición del Nyacol (4/4).....	77
Figura N° 53: Hoja de datos para la preparación de los slurry.	78
Figura N° 54: Hoja de cálculo para determinar la caída presión de las estructuras de lodo rojo.	79
Figura N° 55: Hoja de cálculo para determinar la caída presión de las estructuras de lodo rojo.	80
Figura N° 56: Diagrama del sistema de la microbalanza Cahn 1000	81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1: Composición típica del Gas Asociado en Venezuela (Caro y otros, 2009)	15
Tabla N° 2: Ranking mundial de emisiones de CO ₂ por año (MMT) (Energy Emission Administration, 2009).	23
Tabla N° 3: composición química en los lodos rojos. (Asociación Europea de Aluminio, 2013).	24
Tabla N° 4: Componentes minerales del lodo determinados por DRX.	45
Tabla N° 5: Composición del lodo rojo.	66

Guida L., Mario A.

Herrera R., Jorge A.

**OBTENCIÓN DE ESPONJAS A PARTIR DE LODOS ROJOS
PROVENIENTES DEL PROCESO BAYER DE LA EMPRESA
CVG-BAUXILUM PARA LA CAPTURA DE CO₂ EN EL GAS
NATURAL.**

**Tutor académico: Prof. Luis García. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de
Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2013, 89 p.**

Palabras Claves: lodos rojos, adsorción química, gas natural, endulzamiento,
remoción, dióxido de carbono.

Resumen. En el presente Trabajo Especial De Grado, se prepararon esponjas a partir de lodos rojos provenientes del proceso Bayer de la empresa CVG-Bauxilum, las cuales fueron utilizadas para la captura del dióxido de carbono. De esta manera se busca convertir un pasivo ambiental como son los lodos rojos, los cuales puede causar daños tanto a la salud como al medio ambiente, en un activo que podría ser utilizado por la industria del gas y por los mejoradores de crudo pesado y extra pesado. El dióxido de carbono en el gas natural reduce la capacidad calorífica del mismo, genera problemas operacionales y contribuye con el calentamiento global. Para alcanzar el objetivo propuesto, se realizaron las estructuras utilizando el método de réplica con dos tipos de esponjas de poliuretano con diferente tamaño de poro y calcinadas a diferentes temperaturas, con las cuales se evaluaron parámetros de gran importancia en los lechos solidos como son: caída de presión, resistencia mecánica,

capacidad de captura del dióxido de carbono tanto de manera estática como dinámica y el efecto del contenido del agua en la remoción. Los resultados obtenidos indican que estas estructuras son capaces de captar dióxido de carbono entre un 0,12 hasta 0,30 gramos de CO₂ por gramo de estructura. Con respecto a la caída de presión y resistencia mecánica se obtuvieron los resultados esperados con una baja caída de presión y una alta resistencia mecánica y por último se determinó que la presencia de grandes cantidades de agua dificulta la remoción del dióxido de carbono.

INTRODUCCIÓN

En la búsqueda de desarrollar nuevas tecnologías que sean capaces de disminuir de manera eficiente la contaminación al medio ambiente y colaborar con la industria del gas natural, se plantea evaluar el uso de un desperdicio altamente contaminante de la fabricación del aluminio como es el lodo rojo en la elaboración de esponjas sorbentes capaces de disminuir las cantidades del dióxido de carbono presente en el gas natural y así convertir un pasivo ambiental de bajo costo y grandes cantidades de producción a nivel mundial, alrededor de 50 millones de metros cúbicos anuales, en un activo para la industria.

Para cumplir con el objetivo general de este Trabajo Especial de Grado, se plantean los siguientes objetivos específicos: Determinar el efecto del tamaño de poro de la esponja de lodo rojo en la caída de presión y la resistencia mecánica de dichas esponjas. Realizar el montaje y puesta a punto de un sistema para la determinación de la caída de presión de esponjas de lodo rojo. Efectuar el montaje y puesta a punto de un sistema para la medida de la resistencia mecánica de las esponjas de lodo rojo preparadas. Realizar la puesta a punto de un sistema para la evaluación de la remoción de CO_2 de corrientes gaseosas. Establecer el efecto de la temperatura de calcinación de las esponjas de lodos rojos sobre la capacidad de remoción de CO_2 . Determinar el efecto del contenido de agua en la corriente gaseosa en la remoción de CO_2 .

El Trabajo Especial de Grado está distribuido en cinco capítulos. En el Capítulo I se expone el planteamiento del problema, antecedentes y objetivos; El Capítulo II presenta el marco teórico relacionado con esta investigación; en el Capítulo III se describe la metodología a utilizar para cumplir con los objetivos propuestos; el Capítulo IV presenta los resultados obtenidos así como la discusión de los mismos; en el Capítulo V se exponen las conclusiones y recomendaciones; y en el Capítulo VI se presenta la bibliografía consultada y los anexos.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En el presente capítulo se presentan los lineamientos de la investigación a desarrollar en este Trabajo Especial de Grado mediante la descripción del problema y los objetivos establecidos del mismo.

I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad el aluminio es un metal cuyo consumo aumenta de forma acelerada, lo cual se debe a la diversidad e importancia de sus aplicaciones ya que es ligero, sólido y resistente a la corrosión. Según datos estadísticos el consumo mundial de aluminio se duplica aproximadamente cada 10 años, lo que ha traído como consecuencia además de las grandes cantidades de energía consumida, la cantidad de lodos rojos acumulados como desecho del proceso de producción, pues para generar una tonelada de aluminio metálico se requieren 4 toneladas de bauxita con las cuales se producen 2 toneladas de alúmina y se generan 2 toneladas de este desecho.

En Venezuela, la empresa CVG-Bauxilum produce alrededor de dos millones de toneladas por año de alúmina mediante el proceso Bayer generando la misma cantidad de lodo rojo anualmente, dicha empresa está ubicada en la zona industrial de Matanzas, Ciudad Guayana. En los últimos años se han venido acumulando grandes volúmenes de este desecho, el cual constituye un pasivo ambiental con un alto riesgo de contaminación, estos desechos son ubicados en lagunas establecidas como depósitos al margen del río Orinoco. El aumento en la producción de este subproducto podría causar un gran daño al medio ambiente, ya que los mismos pudieran en algún momento ser vertidos a este río de manera involuntaria, como por ejemplo la ruptura accidental de dichos depósitos, lo que traería como consecuencia graves impactos al medio fluvial capaces de alcanzar la región deltaica. En función a la situación antes descrita, se han realizado diferentes estudios para su

aprovechamiento, entre los cuales se puede mencionar, su neutralización para su deposición , su uso como material de construcción y su uso como material para el endulzamiento de corrientes gaseosas .

Por otra parte, el dióxido de carbono constituye otra fuente de problemas, en este caso de confiabilidad operacional y de impacto ambiental. En cuanto al aspecto operacional, es causante de incrustaciones en líneas de producción, válvulas y bombas, también inconvenientes de corrosión, entre otros. En lo referente al medio ambiente, el mayor impacto ocasionado por la presencia de CO₂ es el efecto invernadero, generado por el aumento de las emisiones de este compuesto a la atmosfera, lo que contribuye significativamente al problema del calentamiento global del planeta.

En Venezuela el gas natural contiene grandes proporciones de CO₂, comprendidos entre 0,2% y 30% molar, por lo cual es necesario buscar maneras eficientes de capturarlo para así evitar daños al medio ambiente. Es por ello que se propone transformar un pasivo ambiental como el lodo rojo y particularmente un desecho industrial de bajo costo, en un activo para la industria específicamente para el tratamiento del gas natural mediante la remoción de CO₂, debido a esto, y en este sentido se plantea evaluar la factibilidad de manufactura a partir del lodo rojo esponjas sorbentes capaces de cumplir características apropiadas de resistencia mecánica, baja caída de presión y una buena capacidad de captura del gas antes mencionado.

I.2. ANTECEDENTES

El lodo rojo puede ser aplicado como absorbente, y en este sentido se han ejecutado una serie de investigaciones orientadas hacia esta aplicación, (Yadav y otros, 2009) realizaron un trabajo científico titulado “Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud” donde presentaron la carbonatación mineral como uno de los mejores métodos para la remoción de dióxido de carbono, ya que lo almacena de forma permanente en Carbonatos y es un proceso exotérmico que presenta una buena viabilidad económica. La Carbonatación de los materiales alcalinos presentes en el lodo rojo es un proceso económico y seguro que conduce a la formación de productos termodinámicamente estables. En la referencia antes mencionada se señala que el lodo rojo se puede utilizar eficazmente para el secuestro de dióxido de carbono y que las altas concentraciones de las fases minerales Chantallite y Cancrinita son las responsables de la carbonatación del lodo rojo y que la presencia del agua es necesaria para que la carbonatación ocurra (aunque un exceso de esta dificultaría la difusión del CO₂ a través de los poros del sólido) mientras que el uso de poca agua promueve la formación de Carbonato de Calcio, por lo que es de sumo interés el estudio del contenido de agua en la reacción de carbonatación. Se estableció un tiempo de 3 horas y media como tiempo de reacción ya que (Yadav y otros, 2009) observaron que para un lapso de 12 horas la mayor porción de captura de CO₂ se lleva a cabo en dicho periodo tiempo y el resto del tiempo es decir las otras 9 horas la captura fue baja, permitiendo despremiar dichas cantidades.

Teniendo como base la problemática ambiental (Pérez y otros, 2010) desarrollaron un proyecto en la faja del Orinoco titulado “Capture and Sequestration of CO₂ Produced by In-Situ Combustion Pilot Project (ISCPP), Orinoco Oil Belt, Venezuela: A Mineral Carbonation Laboratory” en el cual presentaron como una opción para la captura y almacenamiento del CO₂ la carbonatación mineral en productos derivados cáusticos (licor y lodo rojo) de la producción de alúmina y se evaluó a escala de laboratorio. En dicha investigación el licor caustico saturado de

CO₂ (g) disminuye el pH de 12 a 8,3 precipitando los carbonatos, ayudando a reducir drásticamente el riesgo ambiental y obteniendo una capacidad de captura de CO₂ de 7,9 Kg CO₂/m³ normal de gas natural, esto permite señalar que el licor cáustico almacenado es suficiente para capturar todo el CO₂ que se generara en el proyecto piloto de combustión in situ (ISCPP), aunque la capacidad de captura para el CO₂ en el lodo rojo equivale a 86,1 Kg CO₂/m³ normal de gas natural, lo que equivale a decir que la suspensión de lodo rojo tiene una mayor habilidad para la captura de CO₂ que el licor caustico, esto debido a la poca separación de fases por la presencia de un agente aglutinante al momento de preparar el slurry con lodo rojo.

Otra aplicación industrial de gran interés es el uso de los lodos rojo en la sorción, específicamente en el empleo de lechos sólidos para la captura del CO₂, que se caracterizan por presentar una baja caída de presión y unas excelentes cualidades morfológicas para una óptima operación. Es por ello el proceso para la obtención de cerámicas por el método de esponja polimérica ha demostrado un incremento en su empleo, a medida que se desarrollan aplicaciones en las cuales se generan grandes oportunidades económicas y tecnológicas. El uso de este tipo de cerámicas se asocia principalmente con algunas de sus propiedades, tales como: baja densidad, alta área superficial, baja conductividad térmica y de alta permeabilidad, estas propiedades hacen que los materiales cerámicos porosos sean factibles para distintas aplicaciones. En el año 2008, Deadame, Rosifini, Borba, Carvalho y Minatt realizaron un trabajo de investigación científica denominada “Obtenção e caracterização de cerâmicas pelo método da esponja polimérica” en el cual aplicaron el método de la esponja de polímero, ya que es simple y de bajo costo. Este consta en realizar una inmersión de la esponja, en este caso de poliuretano en una suspensión cerámica (dicho paso se denominara impregnación) que consiste en óxido de metal mezclado con aditivos (agente aglutinante y dispersante) luego la eliminación de exceso de suspensión en la esponja seguido por un proceso de secado en la estufa posteriormente una de calcinación para la eliminación de agua presente y finalmente sinterización del cuerpo cerámico. En dicha investigación determinaron que con 3 impregnaciones, las

estructuras obtenidas presentan una moderada resistencia mecánica, espesor y porosidad suficiente para ser empleadas como por ejemplo en la manufactura de prótesis para el reemplazo de tejidos; cabe destacar que la unión de las partículas presentes en la suspensión y la adhesión de la suspensión sobre la esponja es atribuida a la presencia del agente aglutinante.

Con el objetivo de desarrollar nuevas tecnologías dirigidas a resolver el problema de los lodos rojos se han realizado distintas investigaciones en las instituciones y empresas tanto públicas como privadas, ya que estos representan un pasivo ambiental, uno de los trabajos realizados para manejar este problema esta titulado “Obtención industrial de materiales cerámicos a partir de lodos rojos del proceso Bayer” de autoría (Pérez, Guitián y De Aza, 1998), en el cual expusieron la caracterización y proceso para realizar los materiales cerámicos como ladrillos, obteniendo los resultados esperados. Estos autores determinaron que el lodo rojo principalmente por su composición mineralógica, desarrolla después de su calcinación bajo condiciones apropiadas de temperatura (1100 °C), valores adecuados de resistencia al choque térmico, resistencia a la flexión y a la compresión.

I.3. OBJETIVOS

I.3.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el uso de lodos rojos en la preparación de esponjas sorbentes para la remoción de gases contaminantes como CO₂ en la industria del gas natural.

I.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Realizar el montaje y puesta a punto de un sistema para la determinación de la caída de presión de esponjas de lodo rojo.

- ✓ Efectuar el montaje y puesta a punto de un sistema para la medida de la resistencia mecánica de las esponjas de lodo rojo preparadas.

- ✓ Determinar el efecto del tamaño de poro de la esponja de lodo rojo en la caída de presión y la resistencia mecánica de dichas esponjas.

- ✓ Realizar la puesta a punto de un sistema para la evaluación de la remoción de CO₂ de corrientes gaseosas

- ✓ Establecer el efecto de la temperatura de calcinación de las esponjas de lodos rojos sobre la capacidad de remoción de CO₂.

- ✓ Determinar el efecto del contenido de agua en la corriente gaseosa en la remoción de CO₂

CAPÍTULO II

MARCO TEORICO

En este capítulo se presenta una serie de conceptos teóricos que son necesarios para el entendimiento de los aspectos involucrados en el desarrollo de este trabajo especial de grado

II.1. ABSORCIÓN

La absorción es un proceso físico o químico en el cual átomos, moléculas o iones pasan de una primera fase a otra incorporándose al volumen de la segunda fase, esta se emplea para eliminar uno o varios componentes de una corriente gaseosa utilizando un disolvente (Morales, 2009). Este proceso puede presentar diversos objetivos tales como:

- Recuperar un componente gaseoso deseado.
- Eliminar un componente gaseoso no deseado. Se puede tratar, por ejemplo, de la eliminación de una sustancia nociva de una corriente de gases residuales.
- Obtención de un líquido; un ejemplo sería la producción de ácido clorhídrico por absorción de HCl gaseoso en agua.

En el proceso absorción participan por lo menos tres sustancias: el componente gaseoso a separar (absorbato), el gas portador y el disolvente (absorbente). Según la naturaleza del componente gaseoso a separar, tiene que emplearse un disolvente que disuelva selectivamente dicho componente, en este caso, selectivamente significa que el disolvente absorbe principalmente el o los componentes a separar, y no el gas portador.

Es indispensable conocer que este proceso se lleva a cabo a presiones elevadas y temperaturas bajas, ya que favorecen la absorción, en donde dependiendo del tipo de disolvente, el gas se absorbe por disolución física (absorción física) o por reacción

química (absorción química). Para separar los componentes gaseosos del disolvente, la etapa de absorción va seguida, en la mayoría de los casos, de una etapa de desorción para regenerar el disolvente. En la etapa de desorción se reduce la solubilidad de los gases en el disolvente, por medio del efecto de temperaturas elevadas y presiones bajas, eliminando dichos gases del mismo. Por lo tanto, se puede reutilizar el disolvente que se devuelve al circuito. A continuación se presenta la Figura N°1 que describe lo antes mencionado:

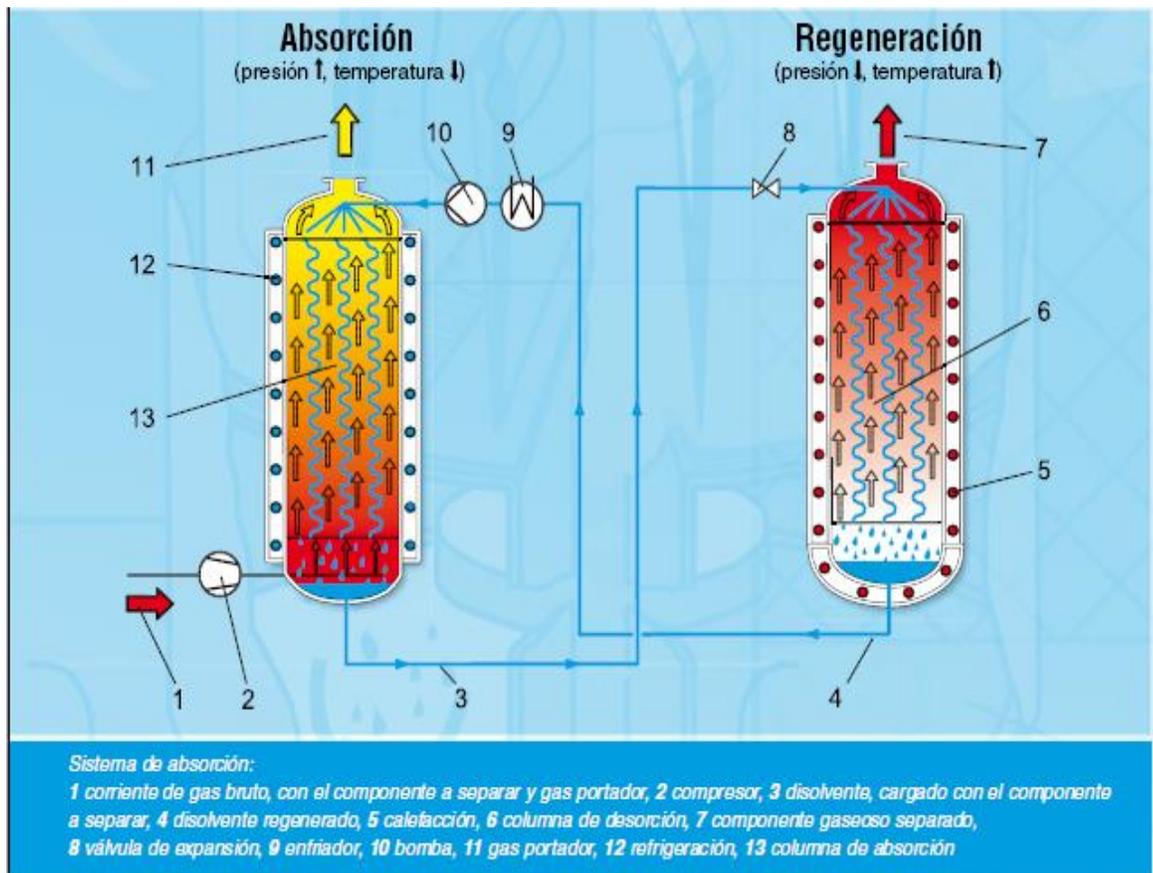


Figura N° 1: Sistema de absorción.

II.2. ADSORCION

La adsorción es la operación unitaria que se realiza al poner en contacto un sólido con una mezcla fluida. Las condiciones en que se produce el contacto son tales que una parte del fluido resulta adsorbida por la superficie del sólido, con lo que la composición del fluido no adsorbido resulta alterada, y se lleva a cabo en la fase gas – sólido. Este proceso se utiliza para eliminar de forma individual los componentes de una mezcla gaseosa o líquida, en donde el componente a separar se liga de forma física o química a una superficie sólida. Para este mecanismo, el sólido recibe el nombre de adsorbente y el componente que se adsorbe en él, se denomina adsorbato; cabe resaltar que el adsorbente se debería ligar en lo posible sólo a un adsorbato, y no a los demás componentes de la mezcla a separar (Morales, 2009).

Otros requisitos que debe cumplir el adsorbente son: una gran superficie específica (gran porosidad) y tener una buena capacidad de regeneración. Dado que la adsorción se favorece por temperaturas bajas y presiones altas, para la regeneración, es decir, para la desorción, se emplean temperaturas altas y presiones bajas. De este modo, para la regeneración del adsorbente se puede utilizar, por ejemplo, vapor de agua o un gas inerte caliente. Si un fluido con una concentración constante de un componente a eliminar (adsorbato) pasa a través de un adsorbedor de lecho fijo, dicho fluido se adsorbe inicialmente en la zona inferior del lecho fijo (adsorbente), permitiendo obtener una corriente libre de adsorbato durante ese período. Según transcurre el tiempo, disminuye la capacidad de adsorción en la zona inferior del lecho fijo y el adsorbato se va ligando al adsorbente en zonas cada vez más altas, lo que se traduce en una migración de la zona de transferencia de masa con el tiempo, una vez la zona de transferencia de masa ha migrado completamente a través del lecho fijo se produce la ruptura, la cual consiste en el adsorbente que ya no puede ligar más adsorbato a lo largo del lecho fijo y la concentración del adsorbato en la salida del adsorbedor equivale entonces a la concentración en la entrada. Las curvas de ruptura se emplean para diseñar adsorbedores de lecho fijo y su forma es

característica, según el comportamiento de la adsorción como se observa en la Figura N° 2, en la cual se asume una curva ideal.

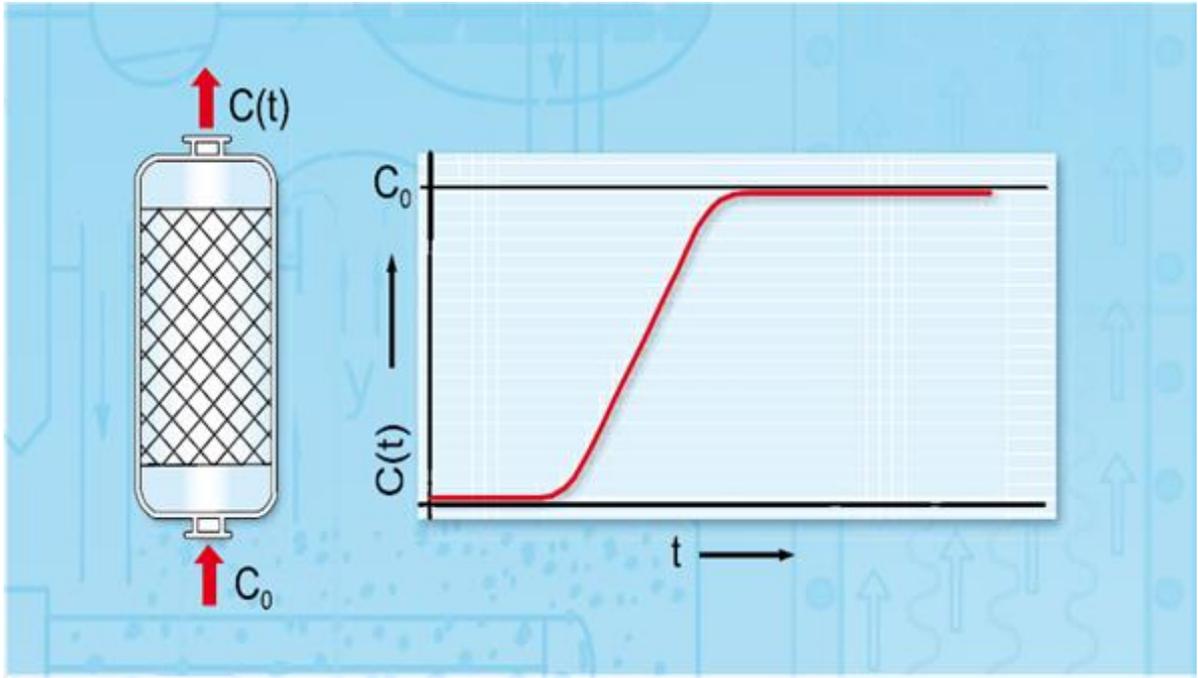


Figura N° 2: Curva ideal de ruptura de un adsorbedor de lecho fijo: C_0 concentración de entrada de adsorbato en el fluido, $C(t)$ concentración de adsorbato en el fluido en la salida del adsorbedor

También es necesario reconocer los tipos de adsorción como lo son la Fisorción y Quimisorción, en donde se puede decir que la fisorción es el proceso donde la especie adsorbida (fisorbida) conserva su naturaleza química, precisa de una energía de adsorción baja, es reversible y se forman capas sucesivas de adsorción; mientras que por otro lado en el proceso de quimisorción la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación para dar lugar a una especie distinta, requiere mayor energía de adsorción respecto a la fisorción, es irreversible y queda restringida a sola capa. En la presente Figura N°3 se puede observar el mecanismo de formación de capas durante la adsorción.

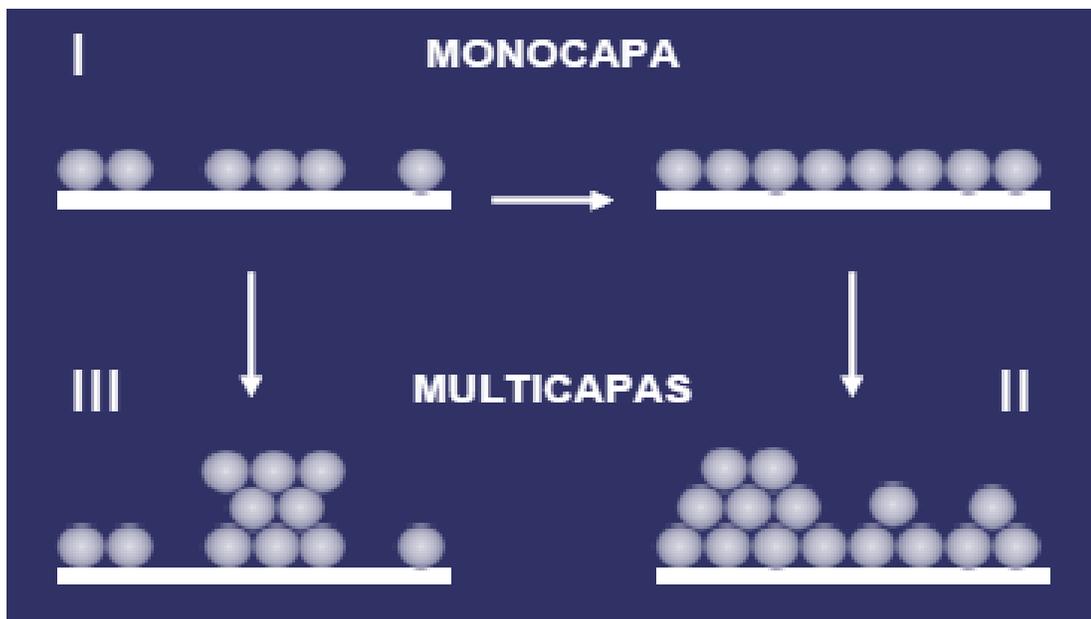


Figura N° 3: Formación de la monocapa y multicapa durante la absorción en una superficie.

II.3. GAS NATURAL

El gas natural es una de las más importantes fuentes de energía no renovables, está formado por los hidrocarburos más volátiles de la serie parafinica, principalmente metano, junto con cantidades menores de etano, propano y butano, además de cantidades menores de compuestos más pesados y de otros gases no hidrocarburos como dióxido de carbono, sulfuro de hidrogeno, nitrógeno, helio y vapor de agua, entre otros. El gas natural puede obtenerse como tal en yacimientos de gas libre o puede venir asociado en crudos de petróleo o condensado (porciones volátiles del petróleo) (Martínez M, 1995). En los últimos años se han contabilizado en Venezuela alrededor de 190 Billones de pies cúbicos normales (MMPCN) de reservas probadas (Gaceta Oficial N° 39.496, de fecha jueves 26 de agosto de 2010) como se observa a continuación en la Figura N° 4.

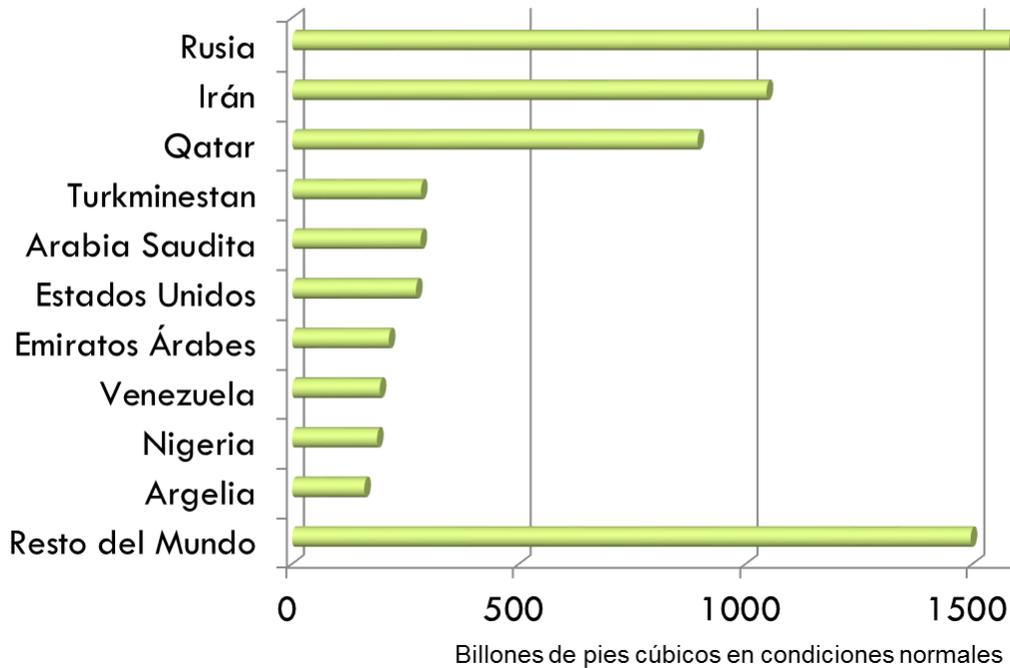


Figura N° 4: Países con mayores reservas de gas natural a nivel mundial (BP, 2010).

Es importante destacar que Venezuela al contar con grandes reservas de gas natural se dedicó a desarrollar un conjunto de planes estratégicos con proyecciones hacia la independencia tecnológica del país llamado Plan Siembra Petrolera, estos se basan en la certificación de reservas, proyecto Orinoco, impulso en infraestructura y refinación, industrialización del gas e integración regional. Quizás permitiendo resaltar el proyecto sobre la industrialización del gas, pues este proyecto gasífero llamado DeltaCaribe en referencia al Delta del Orinoco y el Caribe está dividido en varios ejes específicos siendo los de mayor envergadura la Plataforma Deltana, donde ya comenzaron las perforaciones; la construcción del Complejo Industrial Gran Mariscal de Ayacucho (CIGMA), en la Península de Paria, del estado Sucre y

finalmente pero no menos importante el proyecto Rafael Urdaneta, en el Golfo de Venezuela e inmediaciones de la Península de Paraguaná, en el estado Falcón.

Venezuela al poseer tan extensas reservas de gas natural, no existe una composición o mezcla que se pueda tomar para generalizar la composición del gas natural. Cada gas tiene su propia composición, de hecho dos pozos de un mismo yacimiento pueden tener composiciones diferentes entre sí (Martínez M, 1995). Dependiendo de su origen y composición puede clasificarse en:

- Gas asociado: es el que se extrae junto con el petróleo y contiene grandes cantidades de hidrocarburos, como etano, propano, butano y naftas.
- Gas no asociado: es el que se encuentra en depósitos que no contienen petróleo crudo.
- Gas amargo: contiene derivados del azufre (mercaptanos, sulfuros y disulfuros).
- Gas dulce: libre de derivados del azufre, se obtiene generalmente al endulzar el gas amargo utilizando adsorbentes.
- Gas húmedo: Contiene cantidades importante de hidrocarburos más pesados que el metano, como es el caso del gas asociado.
- Gas seco: Contiene cantidades menores de otros hidrocarburos, tal como se observa en el gas no asociado.

En la Tabla N°1 se presenta la composición típica del gas asociado en Venezuela en donde se puede observar, que el gas asociado venezolano contiene una proporción importante de CO₂, el cual es necesario remover, ya que reduce el poder calorífico del gas que se mercadea, genera corrosión al combinarse con agua formando ácido carbónico y contribuye al efecto invernadero.

Tabla N° 1: Composición típica del Gas Asociado en Venezuela (Caro y otros, 2009)

Componentes	% Volumétrico
Metano	74,7
Etano	8,7
Propano	4,9
I-Butano	0,9
n-Butano	1,3
I-Pentano	0,4
N-Pentano	0,3
Hexanos	0,3
Heptanos	0,2
Dióxido de Carbono	8,2
Nitrógeno	0,2

II.4. ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL

Entre las técnicas existentes para la captación de este gas en la actualidad, se encuentran la absorción con aminas, membranas, lechos sólidos, entre otras. Cabe destacar que la técnica de lechos solidos como mallas o tamices moleculares, esponja de hierro y el óxido de zinc presentan problemas operacionales en el proceso de endulzamiento para volúmenes por encima de 15MMPCDN (millones de pies cúbicos por día en condiciones normales), según se menciona en “Ingeniería del gas, principios y aplicaciones” (Martínez M, 1995).

II.5.1. ABSORCION CON AMINAS

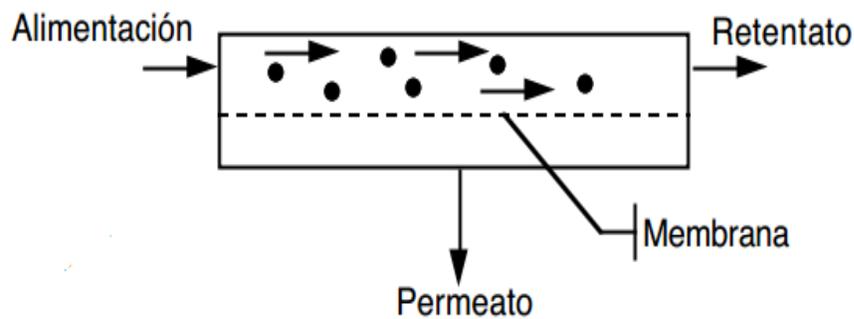
En este proceso los componentes ácidos del gas natural reaccionan químicamente con un componente activo en solución, que circula dentro del sistema, en donde el producto de la reacción química produce compuestos inestables, los cuales se pueden descomponer en sus integrantes originales mediante la aplicación de

calor y/o disminución de la presión de operación del sistema. El componente activo del solvente puede ser una alcanolamina o una solución básica, conociendo de manera general que los solventes químicos presentan alta eficiencia en la eliminación de los gases ácidos, aun cuando se trate de un gas de alimentación con baja presión parcial de CO_2 . Dentro de las principales desventajas se tiene la alta demanda de energía, la naturaleza corrosiva de las soluciones y la limitada carga de gas ácido en solución, tal como, las reacciones químicas son reguladas por la estequiometría de la reacción. Uno de los solventes de mayor utilidad en la absorción de gas, a través de solventes químicos, son las aminas, que son compuestos orgánicos fundamentalmente polares, y que la mayoría de ellas pueden formar puentes de hidrógeno, por lo que tendrán puntos de ebullición mayores u otros compuestos de igual peso molecular. Algunos tipos de aminas empleadas en el proceso de endulzamiento del gas natural son:

- Monoetanolamina (MEA): La MEA es una amina primaria, de color claro, transparente e higroscópica, con ligero olor amoniacal, cuya fórmula química es $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, esta es la más reactiva de las Etanolaminas y además es la base más fuerte de todas las aminas aunque la presencia de compuestos sulfurosos pueden degradarla.
- Dietanolamina (DEA): La DEA es una amina secundaria, líquida, de color claro, higroscópica y viscosa, con un suave olor amoniacal, siempre y cuando este en presencia de temperaturas mayores a la del ambiente. Esta se obtiene haciendo reaccionar la MEA con el óxido de Etileno ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), su fórmula química queda expresada de la siguiente manera $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ y tiene su mayor aplicabilidad en el tratamiento de gas de refineras, en los cuales pueden existir compuestos sulfurosos.
- Metildietanolamina (MDEA): La MDEA es una amina terciaria, acuosa y de fórmula química $(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, esta es ligeramente tóxica y puede provocar problemas en la piel, por lo que se debe almacenar en lugares ventilados, frescos y secos, alejados de las fuentes de calor.

II.5.2. MEMBRANAS

La filtración es un proceso conocido desde hace mucho tiempo, se basa en la retención por un tamiz de las partículas suspendidas en un fluido en función de su tamaño, esta depende del tamaño relativo de las partículas y del tamaño de los poros del tamiz (o filtro), en donde los límites de este proceso son por un lado el tamaño más pequeño de las partículas que se pueden separar y por otro lado la formación de una torta que puede causar la obstrucción durante el proceso de filtración, la cual debe ser eliminada periódicamente para regenerar los filtros. En los años sesenta la filtración presentó un nuevo impulso debido a la aparición de un proceso continuo de



filtración tangencial que utiliza membranas artificiales como se muestran en la Figura N°5 (Guizard, 1999).

Figura N° 5: Principios de filtración tangencial (Guizard, 1999).

Las membranas deben responder a las exigencias siguientes:

- Un flujo con una permeabilidad intrínseca alta, relacionada con la estructura porosa o densa, así como con el espesor de la capa activa.
- Una resistencia mecánica, química y térmica que dependa de la naturaleza química del material utilizado y que se deba adaptar al proceso de filtración escogido.

Existen diferentes categorías de membranas, las cuales son consecuencia de numerosos factores ligados a los tipos de materiales utilizados, a su modo de preparación, a su estructura y al modo de transporte de materia en la membrana. Los materiales utilizados en la preparación de las membranas pueden ser de naturaleza orgánica, inorgánica o mixta (inorgánica-orgánica), pues la escogencia y la síntesis de estos se hacen en función de su aplicación futura, ya que cada proceso necesita de membranas que presentan propiedades particulares. Por ejemplo, la ultrafiltración necesita de materiales porosos mientras que los materiales densos se adaptan a las membranas de ósmosis inversa o de separación de gases. En cuanto a las condiciones de operación, las membranas inorgánicas se prefieren sobre las orgánicas para procesos que ocurren a altas temperaturas, en presencia de solventes orgánicos o cuando se requieren condiciones de limpieza muy drásticas.

II.5.3. LECHOS SOLIDOS

Desde que se implementó esta técnica, en la década de los 40 hasta la actualidad, su desarrollo ha ido en aumento y más si se tiene en cuenta, que dicho desarrollo ha tenido lugar en los últimos 20 años. El desarrollo de esta técnica ha sido limitada por restricciones hidrodinámicas (canalizaciones, aumento de la pérdida de carga) y efectos de transmisión de calor (existencia de puntos calientes), así como por consideraciones de diseño (recipientes de elevado volumen preparados para resistir altas presiones, grandes requerimientos de intercambio de calor para el suministro o recuperación de energía térmica, etc.). Para la eliminación de gases ácidos se utilizan los Tamices Moleculares, las Esponjas de Hierro, SULFATREAT, entre otros. Permitiendo destacar las siguientes características de cada uno de ellos.

II.5.4. TAMICES MOLECULARES

Las mallas o tamices moleculares son sistemas de lecho sólido, a través de estos agentes fluye el gas ácido para remover los constituyentes ácidos. Se utiliza para el endulzamiento del gas natural, en plantas de Gas Natural Licuado (GNL),

donde el CO_2 esté presente en cantidades de 1,5 a 2% molar, en el tratamiento de líquidos, para secar el gas de alimentación a una planta criogénica y en la remoción de H_2S y Mercaptanos (RHS), aunque no es un proceso atractivo para altas tasas de flujo o grandes concentraciones de CO_2 . En la Figura N°6 se presenta la estructura de los tamices moleculares.

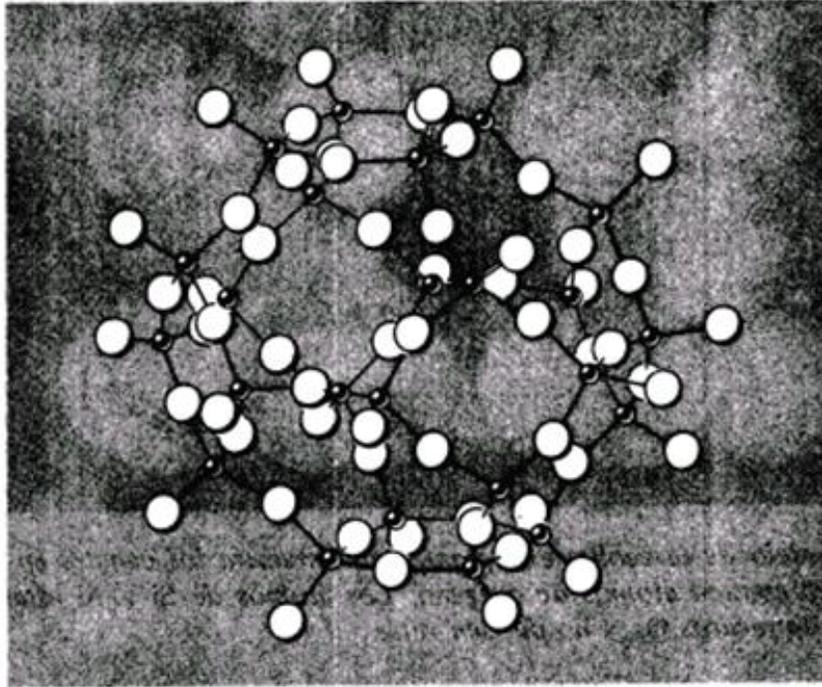


Figura N° 6: Disposición de tetraedros de AlO_4 y SiO_4 que muestra la cavidad cubico-octaédrica de algunas zeolitas. Las esferas blancas representan Si o Al.

II.5.5. ESPONJAS DE HIERRO

Este proceso fue desarrollado en Europa para los procesos de purificación de gas de refinerías, gas de síntesis, entre otros. Estos componentes son selectivos para los compuestos de azufre y otros agentes oxidables, ya que por lo general los óxidos de hierro se mezclan con viruta de madera como se observa en la Figura N°7 para formar un material que puede reaccionar con el H_2S del gas, dichas virutas sirven como un agente esponjoso que permite el paso fácil del gas y provee un área

de contacto del óxido de hierro con el gas. Este método no se recomienda para remoción en masa de grandes cantidades de H_2S . Los óxidos tienen una gran versatilidad en sus propiedades para la remoción del sulfuro de hidrógeno, la eficiencia del proceso está relacionada con el estado fisicoquímico de los componentes y el contenido de humedad juega un importante papel en la reacción.



Figura N° 7: Esponjas de hierro.

II.5.6. SULFATREAT

Es una mezcla de productos granulares no peligrosos basados en la química de óxido de hierro, diseñado para la remoción del sulfuro de hidrógeno presente en corrientes gaseosas. Durante el proceso de adsorción, el vapor de agua contenido en el gas fluye a través del lecho absorbente Sulfatreat. El sulfuro de hidrógeno presente en la corriente gaseosa reacciona químicamente con el Sulfatreat absorbente para formar un subproducto estable y seguro. El consumo del producto solo depende de la cantidad de sulfuro de hidrógeno que realmente pasa a través del lecho. La instalación apropiada requiere un separador de entrada para eliminar líquidos libres del gas aguas arriba, además de incluir también un sistema de

inyección de agua para saturar el gas de entrada. Cabe destacar que Sulfatreat se selecciona para diferentes aplicaciones, en base de las condiciones de proceso y los requisitos operacionales, ya que es capaz de trabajar con caudales de 2,5 MMPCND (Millones de Pies Cúbicos en Condiciones Normales por Día), con concentraciones de sulfuro de hidrógeno de 100 ppm V hasta 4 ppm V y se recomienda renovarlo a los 330 días. En la Figura N° 8 se observa el SULFATREAT.



Figura N° 8: SULFATREAT.

De manera que el mecanismo presentado por los lechos solidos o fijos en el cual se encuentra involucrado el SULFATREAT, consta de una estructura, la cual será el núcleo activo donde ocurrirá la reacción y quedara depositado el producto de dicha reacción, obteniendo como se mencionó anteriormente, el gas de salida con una concentración del compuesto a remover mucho menor que a la entrada.

II.5. DIOXIDO DE CARBONO

El dióxido de carbono es un gas sin color, olor ni sabor que se encuentra presente en el gas natural no es tóxico pero como se mencionó anteriormente genera otro tipo de problemas, en este caso en lo referente al medio ambiente. Debido al rápido aumento de la población mundial y la industrialización de cada vez más países, el consumo de energía se ha encontrado en aumento. Actualmente más del 85 % de la demanda mundial de energía está siendo apoyado por la quema de combustibles fósiles (Rackley, 2010). Las razones de esta dependencia hacia los combustibles fósiles como fuente de energía primaria, son debido a su abundancia y la dependencia de la sociedad en la adquisición y comercialización de estos recursos. Los combustibles fósiles continuaran desempeñando un papel importante en el futuro, en donde la quema de estos combustibles generaran grandes cantidades de dióxido de carbono (CO₂) el cual será liberado a la atmósfera, a pesar de que el aumento en la generación de este gas ha tenido influencias evidentes en el clima global en un período muy corto de tiempo (Rackley, 2010).

Desde el comienzo de la era industrial, la concentración de CO₂ en la atmósfera ha aumentado de 280 a 390 ppm en 2010 (Rackley, 2010). El aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera influye en el equilibrio de la energía entrante y saliente en el sistema de la atmósfera, dando lugar a un aumento de la temperatura media de la superficie de la tierra, por lo tanto, el CO₂ ha sido a menudo citado como el principal gas causante del efecto invernadero así como uno de los gases principales causantes del cambio climático. Es necesario precisar estrategias para reducir las emisiones de CO₂, ya que se necesitan con urgencia para minimizar el cambio climático y la cantidad de este gas liberado a la atmósfera por año las cuales, superan las 19381 MMT/A como se presenta en la Tabla N°2.

Tabla N° 2: Ranking mundial de emisiones de CO₂ por año (MMT) (Energy Emission Administration, 2009).

China	6.017,7
EEUU	5.902,8
Rusia	1.704,4
India	1.293,2
Japón	1.246,8
Alemania	857,6
Canadá	614,3
Reino Unido	585,7
Corea del Sur	514,5
Irán	471,5
Venezuela	172,5

A pesar de que la técnica de lechos solidos presenta los inconvenientes antes descritos, se han venido desarrollando investigaciones basadas en la utilización de lodo rojo, que permitan solventar estas dificultades y lograr la captura de CO₂ presente en el gas natural.

II.6. LODO ROJO

El lodo rojo es un residuo resultante de la digestión caustica de la bauxita durante el proceso de producción de alúmina. Por cada tonelada de alúmina producida se generan aproximadamente dos toneladas en peso seco de dicho residuo La producción mundial de lodo rojo es de aproximadamente 60 millones de toneladas (en peso seco) por año.

El lodo rojo está constituido principalmente por óxidos de hierro, aluminio y titanio, y en menor cantidad por silicio, óxido de calcio, y álcalis, como se presenta en la Tabla N° 3. Generalmente, también contiene elementos traza como el fósforo, vanadio, manganeso, cromo, magnesio, estroncio, cinc, circonio y galio.

Tabla N° 3: composición química en los lodos rojos. (Asociación Europea de Aluminio, 2013).

Componente	Rango (%)
Fe ₂ O ₃	20-45
Al ₂ O ₃	10-22
TiO ₂	4-20
CaO	0-14
SiO ₂	5-30
Na ₂ O	2-8

Este residuo presenta diversas propiedades que dificultan su vertido y almacenamiento, entre las que se incluyen una elevada alcalinidad, presentando un pH del orden de 10 o incluso mayor, alto contenido en agua y características físicas parecidas a la arcilla mojada. Generalmente el lodo rojo se almacena en grandes fosas o lagunas establecidas como depósitos para este desecho; en la presencia de climas áridos se propone ahora como el mejor método disponible, el apilamiento en seco que emplea la radiación solar para concentrar el lodo, aunque este método de apilamiento en seco presenta un problema ambiental debido a los requerimientos de grandes áreas de secado, lo cual aumenta la posibilidad de generación de polvo.

Se han dirigido cuantiosos esfuerzos para la reutilización eficaz del lodo rojo, sin embargo, el alto riesgo de impacto ambiental durante su almacenamiento presenta una tendencia elevada en cuanto a daño ambiental, por lo que el interés de algunas propuestas para aprovechar este pasivo y así disminuir el riesgo de un vertido involuntario de estos desechos que pudieran afectar al medio ambiente y poblaciones cercanas.

En primer lugar, hay propuestas de uso del lodo rojo con muy poco tratamiento previo, por ejemplo: como material de construcción en diques, terraplén de carreteras, cubiertas de vertederos, suelos sintéticos, fertilizante, y en el control de la erosión costera.

En segundo lugar, hay opciones para utilizar el lodo rojo con un tratamiento moderado, por ejemplo, se pueden producir ladrillos añadiendo silicato de sodio a las partículas de lodo rojo, estos ladrillos solo necesitan ser secados al sol en lugar de ser tratados en hornos; también otros productos de construcción como puertas, vigas y postes pueden ser fabricados utilizando lodo rojo (con un contenido en agua inferior al 0,5%).

En tercer lugar, existen opciones para extraer metales del lodo rojo, pues se ha mostrado que más del 90% (en peso) de la alúmina contenida en el lodo, puede ser recuperada mediante lavado cáustico con un pretratamiento adecuado, la concentración de óxido de titanio puede llegar a ser lo suficientemente alta como para justificar su recuperación mediante un proceso de lavado ácido y también se han desarrollado investigaciones en la industria del gas natural específicamente en el endulzamiento de este debido al elevado contenido de óxido de hierro en los lodos rojos.

Los usos del lodo rojo podrían llegar a ser económicamente viables, en este sentido, el coste del almacenamiento será un aspecto clave a la hora de considerar las diferentes soluciones, y las condiciones locales serán importantes para todas las opciones que supongan un pretratamiento mínimo (González, 2007).

Como se mencionó anteriormente, los lodos rojos son un desecho generado durante la producción de alúmina (Al_2O_3), para la extracción de esta a partir de la bauxita, el proceso comercial más utilizado y económico en uso lleva por nombre Bayer patentado por Karl Josef Bayer. Este proceso consiste, esencialmente en cuatro etapas: digestión, clarificación del licor, precipitación del hidrato de alúmina y calcinación de la alúmina.

Digestión de la bauxita: La etapa de digestión de la bauxita comprende una seguidilla de etapas que son: Molienda, desilicación y digestión.

Molienda: En esta primera etapa fragmentos de bauxita lavada con un tamaño máximo de 20 mm se muelen en molinos para mejorar el contacto sólido-líquido durante la digestión. Se añade una disolución reciclada de sosa cáustica (NaOH) para producir un lodo capaz de ser bombeado, también se añade cal para el control de los fosfatos y el acondicionamiento del lodo (Rubinos, 2007).

Desilicación: Los componentes de silicio de la bauxita son atacados químicamente por la sosa cáustica, provocando pérdidas de alúmina y sosa por combinación, para desilicar el lodo previamente a la digestión, éste se calienta y se mantiene a presión atmosférica en bancos de pretratamiento. La mayor parte de los productos de desilicación pasan a formar parte del lodo residual como aluminosilicatos. El DSP no es un compuesto simple, sino que está constituido por una serie de compuestos de tipo zeolítico (Rubinos, 2007).

Digestión: El lodo presentando un contenido de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se bombea mediante bombas de alta presión a los digestores Al mezclarse con el vapor y la disolución cáustica, la alúmina de la bauxita forma una disolución de aluminato de sodio, quedando sin disolver impurezas, principalmente óxidos de hierro y titanio, y compuestos de silicio. Las condiciones empleadas en el digestor (concentración,

temperatura y presión) pueden variar en función de las propiedades de la bauxita. Si bien teóricamente las temperaturas más altas son más favorables para el proceso, éstas también producen desventajas debido a procesos de corrosión y también debido a la posibilidad de que otros óxidos, además de la alúmina, se disuelvan pasando así al licor cáustico (Rubinos, 2007).

Adecuando los tiempos de tratamiento en el digestor se pueden alcanzar porcentajes de extracción superiores al 97% de la alúmina total. Después de la digestión, aproximadamente el 30% (en peso) de la bauxita permanece en suspensión en forma de un lodo rojizo rico en óxidos de hierro y titanio, y silicatos (lodo rojo). El lodo rojo se extrae de los tanques digestores y se enfría, el calor desprendido se usa para precalentar el licor cáustico que se hace circular (Rubinos, 2007).

Clarificación del licor: Después de la etapa de extracción, el licor (que contiene la alúmina disuelta) se separa del residuo insoluble de la bauxita, se purifica al máximo y se filtra. El lodo rojo se lava para extraer la sosa que será reutilizada. La mayor parte de los sólidos residuales que constituyen el lodo rojo se retiran del licor por sedimentación en grandes tanques de sedimentación. Se añaden flocculantes para aumentar la velocidad de sedimentación y lograr un sobrenadante lo suficientemente clarificado (Rubinos, 2007).

El lodo rojo se lava con agua para recuperar la sosa y la alúmina que pueda haber quedado en el lodo antes de su bombeo para almacenamiento. Se añade cal al licor cáustico para eliminar los carbonatos (Na_2CO_3) que se forman por reacción con los compuestos de la bauxita y que reducen la efectividad del licor cáustico para disolver la alúmina. La cal regenera la sosa cáustica, y el carbonato de calcio insoluble que se forma se elimina con el lodo rojo (Rubinos, 2007).

El licor sobrenadante procedente de la etapa de sedimentación contiene trazas de lodo fino, así que se filtra utilizando filtros de presión constante con membranas de polipropileno. Una vez que se eliminan la totalidad de los sólidos, el licor que

abandona la zona de filtrado es una disolución clara sobresaturada en alúmina. Esta disolución se enfría y el calor desprendido se utiliza para calentar el licor que se reutiliza en la etapa de digestión (Rubinos, 2007).

Precipitación del hidrato de alúmina: En esta etapa, la alúmina disuelta se recupera del licor cáustico por precipitación cristalina. La alúmina precipita como el trihidrato de alúmina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). El licor rico en alúmina se conduce a los tanques de precipitación, en los cuales se añade alúmina trihidratada cristalina, para promover el crecimiento cristalino. La mezcla es sometida a agitación en los tanques de precipitación, con un tiempo de residencia de aproximadamente tres horas. Dentro de las 25-30 horas siguientes a la precipitación, se producen cristales de alúmina de varios tamaños. La temperatura de entrada, la velocidad de adición de alúmina cristalina y la concentración cáustica son variables de control utilizadas para regular la distribución del tamaño de partícula del producto. Puesto que un tamaño de partícula adecuado es una de las variables más importantes para las operaciones de fundición. La mezcla de cristales de diverso tamaño se separa del licor y se clasifican según su tamaño en fracciones en los denominados tanques de clasificación por “gravedad” (Rubinos, 2007).

En los clasificadores primarios se selecciona la fracción gruesa, la cual constituye el producto hidratado. Los cristales de tamaño intermedio y fino de los clasificadores secundarios y terciarios, se lavan y se devuelven a los tanques de precipitación como promotores de la misma. El licor cáustico libre de sólidos, que queda como sobrenadante en el clasificador terciario, se recupera mediante una etapa de evaporación, durante la cual también se concentra, se calienta y se recicla para disolver más alúmina en los digestores. Finalmente, se añade más sosa cáustica fresca para compensar las pérdidas durante el proceso (Rubinos, 2007).

Calcinación de la alúmina: El lodo de alúmina hidratada gruesa procedente de los tanques precipitadores primarios se bombea a tanques de almacenamiento, filtrándose y lavándose, empleando filtros de vacío para eliminar el licor cáustico

empleado en el proceso. El producto obtenido se conduce a una serie de unidades de calcinación. Los cristales de alúmina trihidratada se calcinan para eliminar el agua libre y el agua de cristalización (combinada químicamente). Se emplean temperaturas superiores a los 1100 °C, generalmente usando gas natural como combustible. Al final se obtiene partículas arenosas de alúmina con un tamaño de aproximadamente 45 µm (90%). La siguiente etapa es la etapa de enfriamiento. Para enfriar la alúmina procedente de los hornos de calcinamiento se emplean enfriadores rotatorios, al mismo tiempo que se recupera la energía para el precalentamiento del gas de combustión de los hornos. A continuación, la temperatura se reduce hasta los 90 °C, antes de depositarse la alúmina en cintas transportadoras para el transporte a los silos de almacenamiento (Rubinos, 2007).

En la Figura N°9 se muestra el proceso de producción de alúmina del cual se obtiene el lodo rojo.

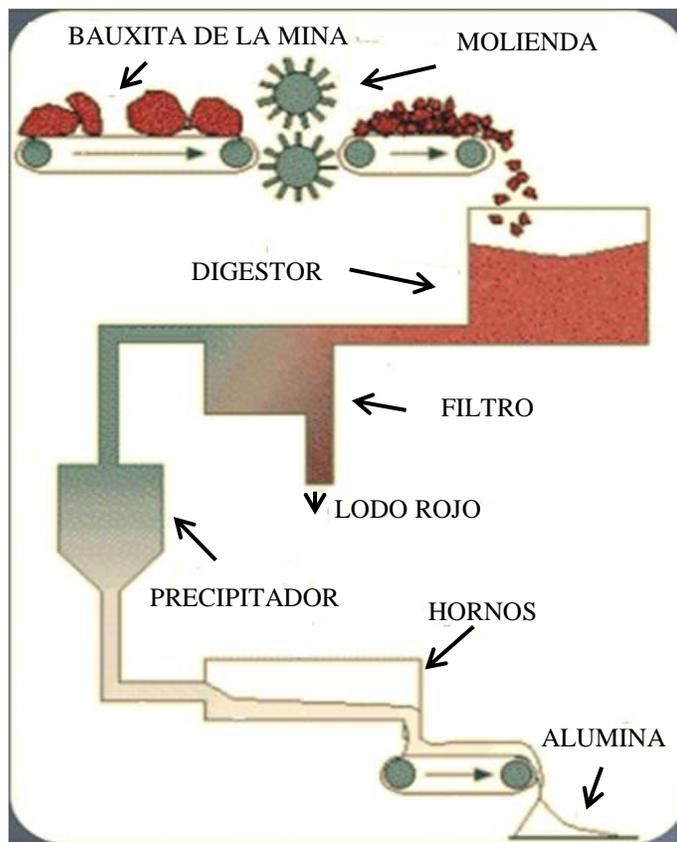


Figura N° 9: Proceso de producción de alúmina (Wang, 2008)

Una vez presentado el proceso de producción de alúmina, del cual es generado el lodo rojo se tiene idea de los distintos componentes existentes en este desecho, por lo que es importante resaltar los efectos en los seres humanos y el medio ambiente.

En los seres humanos, por la presencia del óxido de sodio (NaO) en contacto con el agua puede formar hidróxido de sodio (NaOH) que puede causar fuertes quemaduras en la piel y las mucosas, de manera similar ocurre con el óxido de calcio (CaO), ya que generaría afecciones de las mucosas, piel y vías respiratorias, y por ultimo algunas sustancias toxicas presentes en el lodo como trazas de Cromo (Cr), Mercurio (Hg) y Arsénico (As), además de estar en capacidad de acumularse en el organismo y causar diferentes enfermedades.

En el medio ambiente, puede destruir la vegetación y el suelo permanecería estéril por aproximadamente 10 años, mientras que si es vertido a un hábitat marino puede destruir las escamas y otras protecciones cutáneas de los peces, moluscos y crustáceos debido a su alto contenido de sustancias alcalinas. Este podría causar distintas enfermedades o la muerte en los animales que conforman, el hábitat antes mencionado (González, 2007).

II.7. CARBONATACION

El secuestro de dióxido de carbono mediante la carbonatación mineral, imita el desgaste natural de las rocas de calcio o magnesio que ha tenido lugar desde la creación de la Tierra. La carbonatación mineral fue propuesta en primer término por Seifritz (Seifritz, 1990) aunque los primeros estudios pertenecen a Lackner (Lackner, 1997). Desde entonces, los estudios se hallan en constante evolución siendo cada vez más completos y concretos.

Existen varios métodos para el secuestro o captura de dióxido de carbono, en donde se encuentra la adsorción por lavado húmedo física y química, adsorción por oscilación de temperatura, los modos de destilación criogénica y el proceso de mineralización de sólido, es decir, la carbonatación mineral (White y otros, 2003). La carbonatación mineral es uno de los mejores métodos para la eliminación de dióxido de carbono, ya que da como resultado el almacenamiento permanente de dióxido de

carbono como carbonatos minerales. El proceso de carbonatación es exotérmico, lo que representa una gran ventaja y cabe destacar que podría tener el potencial de ser económicamente viable.

Por otra parte, la composición química de los óxidos y el carácter alcalino del lodo rojo, presentan buenas características para el secuestro de dióxido de carbono por carbonatación, ya que esta técnica es favorecida por materiales alcalinos que conducen a la formación de productos termodinámicamente estables y ocasionan que el proceso sea barato y seguro (Wouter y otros, 2005). El uso de la carbonatación puede ser una solución ventajosa para la superación de problemas asociados con el almacenamiento de lodo rojo y las emisiones de varios miles de toneladas de dióxido de carbono de los fabricantes de aluminio y demás industrias cada año (Agrawal y otros, 2004).

II.8. CROMATOGRAFIA DE GASES

A pesar de que, como ya se ha indicado, la cromatografía es básicamente una técnica de separación, su gran capacidad para resolver muestras complejas ha conducido a utilizarla cada vez más como técnica analítica. Esta utilización, ha conducido al desarrollo de una instrumentación, que utilizando siempre la separación por elución, puede operar en continuo, con mayor eficacia en la separación y con un mayor control de las condiciones cromatográficas para incrementar la reproducibilidad de los resultados.

Entre las técnicas cromatográficas utilizadas con fines analíticos, la cromatografía de gases es probablemente la técnica más amplia; ninguna técnica analítica puede ofrecer su capacidad de separación o su sensibilidad a la hora de analizar compuestos volátiles. Por otra parte, el hecho de que con esta técnica las mezclas sean separadas en fase gaseosa, establece los límites de su utilización, que estarán marcados fundamentalmente por la estabilidad térmica de los compuestos a separar. Por lo general, la utilización de la cromatografía de gases está restringida a la separación de compuestos con un peso molecular menor de 1000°C a una temperatura

máxima de trabajo de aproximadamente 400 °C; dentro de estos límites, como ya se ha mencionado, la única limitación existente será la estabilidad térmica de la muestra.

Para realizar una separación mediante cromatografía de gases, se inyecta una pequeña cantidad de la muestra a separar en una corriente de un gas inerte a elevada temperatura; esta corriente de gas, atraviesa una columna cromatografía que separará los componentes de la mezcla por medio de un mecanismo de partición (cromatografía gas líquido), de adsorción (cromatografía gas sólido) o, en muchos casos, por medio de una mezcla de ambos. Los componentes separados, emergerán de la columna a intervalos discretos de tiempo y pasarán a través de algún sistema de detección adecuado, o bien serán dirigidos hacia un dispositivo de recogida de muestras.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLOGICO

A continuación se presenta la metodología experimental que será empleada en el presente Trabajo Especial de Grado, para cumplir con los objetivos establecidos en el mismo.

III.1. PREPARACIÓN DE LAS ESPONJAS DE POLIURETANO PARA REALIZAR LA IMPREGNACION.

Para realizar la preparación de las esponjas que fueron impregnadas con la suspensión de lodo rojo, se tomaron dos esponjas de diferente tamaño de poro, en este caso se tomó la goma espuma y la esponja para pecera ya que ambas cuentan con un tamaño de poro uniforme en toda la superficie de la esponja, estas fueron cortadas mediante un molde en forma de cilindro de una pulgada de diámetro y tres pulgadas de altura como se muestra en la Figura N° 10, se realizaron en total cuarenta cortes de esponjas con las cuales se evaluó la resistencia mecánica, la caída de presión, la remoción de CO₂ de corrientes gaseosas y se estudió el efecto del agua en la remoción de CO₂, a estas esponjas se les realizó un lavado con una solución jabonosa y abundante agua para eliminar cualquier desecho que pudieran contener y por último, se dejaron secar a temperatura ambiente.



Figura N° 10: Esponjas de poliuretano de poro grande (verdes) y poro pequeño (grises).

III.2. PREPARACIÓN DE LA SUSPENSIÓN DE LODO ROJO CON LA CUAL SE IMPREGNARON LAS ESPONJAS.

La suspensión de lodo rojo fue preparada con una proporción de 40 % en peso de lodo rojo y 60% en peso de líquido ya que por investigaciones previas se ha establecido que estas cantidades son las más apropiadas para obtener resultados satisfactorios (Ballaben K. y Salazar M, 2013). El lodo rojo a ser utilizado en este trabajo experimental fue suministrado por el profesor Santiago Marrero, de la Facultad de Ciencias. El lodo rojo fue triturado en un mortero de ágata hasta obtener un polvo muy fino, este polvo fue mezclado con el 40 % de líquido, el cual está compuesto por una solución acuosa del agente aglutinante, en este caso se utilizó una solución de alúmina coloidal, la cual contiene 20% en peso de alúmina debido a los buenos resultados obtenidos en el Trabajo Especial de Grado realizado por Román y Torres (2011), este producto fue suministrado por la empresa Nyacol. La mezcla resultante se colocó en un agitador vertical a 900 RPM durante un periodo de 24 horas como se muestra en la Figura N°11, tiempo suficiente para obtener una suspensión homogénea y estable con la cual se impregnaron las esponjas de poliuretano.



Figura N° 11: suspensión de lodo rojo con la cual se impregnaron las esponjas.

III.3. IMPREGNACIÓN DE LAS ESPONJAS CON LA SUSPENSIÓN DE LODO ROJO

La impregnación de los dos tipos de esponjas se llevó a cabo sumergiéndolas en la suspensión de lodo rojo y comprimiéndolas para lograr impregnar todos los poros, una vez las esponjas fuera de la suspensión se presionaron para así retirar el exceso de la misma, posteriormente las esponjas se colocaron en la centrifuga que se muestra en la Figura N°12, por un periodo de 5 minutos y 5000 RPM para asegurar la eliminación de los restos de suspensión que pudieran quedar, seguidamente se colocaron durante 30 min en una estufa a 90 °C, se repitió este procedimiento dos veces más sin presionar las esponjas solo sumergiéndolas en la suspensión para evitar dañar la estructura anteriormente formada.



Figura N° 12: Centrifuga modelo EXD, International Equipment Co.

Una vez obtenidas estas estructuras se procedió a impregnar tres veces más, de igual forma sumergiéndolas en la suspensión pero en este caso la eliminación del exceso de la suspensión de lodo rojo se realizó mediante un flujo de aire proveniente

de un compresor para luego ser colocadas en la estufa durante 30 min a 90 °C, como se muestra en la Figura N°13



Figura N° 13: Secado de las estructuras de lodo rojo entre impregnaciones.

III.4. CALCINACIÓN DE LAS ESPONJAS IMPREGNADAS CON LA SUSPENSIÓN DE LODO ROJO.

Una vez realizada la impregnación de las esponjas se procedió al calcinar las esponjas de poliuretano mediante una mufla con temperatura programada (Figura N°14) donde se estudiaron diferentes temperaturas de calcinado. Las temperaturas a estudiadas fueron 200°C, 400°C, 600 °C, 900 °C, inicialmente con una rampa de calentamiento de 3 °C/min hasta 250 °C donde permanecieron por un periodo de 3 horas, luego se llevó a las temperaturas a estudiar con una rampa de calentamiento de 5 °C/min donde permaneció por un lapso de 3 horas y por último se dejaron enfriar hasta 50 °C como se representa en la Figura N°15.



Figura N° 14: Mufla Vulcan 3-550 en la cual fueron calcinadas las estructuras.

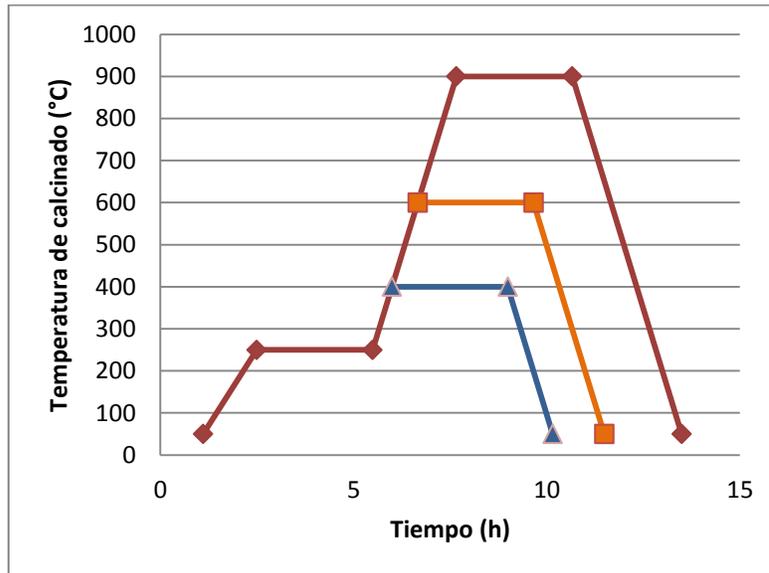


Figura N° 15: Rampa de calentamiento utilizada para calcinar las esponjas.

III.5. MONTAJE Y PUESTA A PUNTO DE UN SISTEMA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CAÍDA DE PRESIÓN DE LAS ESPONJAS SORBENTES.

Para determinar la caída de presión de las esponjas ya calcinadas se procedió desarrollar un sistema el cual está compuesto por un manómetro diferencial con tetracloruro de carbono como fluido manométrico, el cual cada extremo se acoplo mediante mangueras y conexiones a dos te de hierro galvanizado de 1 pulgada estas a su vez fueron conectadas a una tuberías de hierro galvanizado de 6 pulgadas de largo 1 pulgada de diámetro donde se colocaron las estructuras , en las conexiones de las te restantes se colocaron las mangueras de entra y salida de aire con el cual se determinó la caída de presión, para lograr un buen ajuste de las esponjas a la tubería se recubrieron las misma con lana mineral para evitar que puedan quedar canales preferenciales que afectaran la medición, entre la tubería y la se te coloco una unión universal para facilitar el montaje y desmontaje de las esponjas. En la Figura N°16 se muestra un esquema del montaje antes descrito.

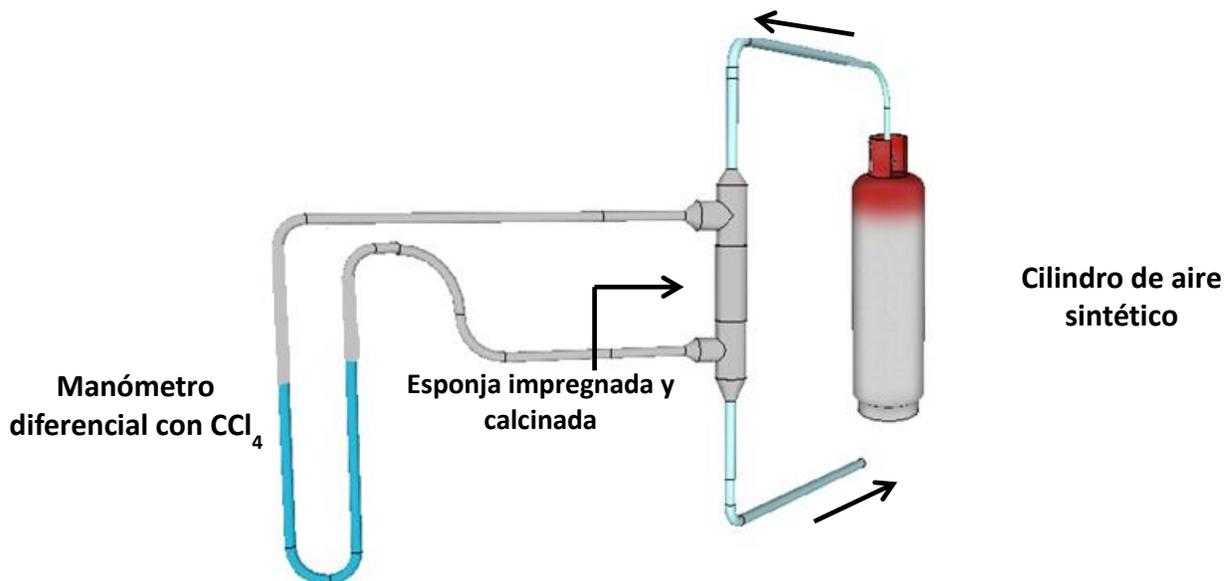


Figura N° 16: Sistema para la medición de la caída de presión de las esponjas sorbentes.

III.6. MONTAJE Y PUESTA A PUNTO DE UN SISTEMA PARA LA DETERMINACIÓN DE RESISTENCIA MECANICA DE LAS ESPONJAS SORBENTES.

Otro parámetro importante que se debe tener en cuenta es la resistencia mecánica que ejercen las esponjas sorbentes es por ello que se realizó un sistema como el que se muestra en la Figura N°17, el cual estará compuesto por un tubo de acrílico de una pulgada de diámetro en el cual se insertaron las esponjas a su vez dentro se introdujo un tubo con un extremo sellado donde se colocaron pesos de manera progresiva hasta observar el momento en que la esponja se fracturó, una vez conocido el peso justo antes que se fracture se aplicó la ecuación (Ec.1) para determinar la resistencia mecánica de la esponja.

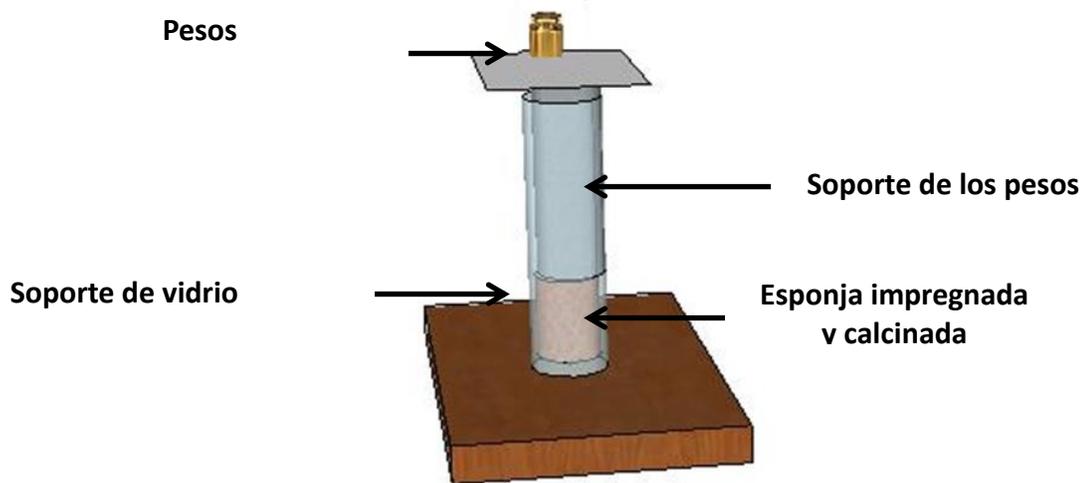


Figura N° 17: Sistema para la medición de la resistencia mecánica de las esponjas sorbentes.

$$Rm = \frac{m * g}{a} \quad (Ec. 1)$$

Dónde:

Rm: Resistencia mecánica de la esponja sorbentes (Pa)

m: Masa justo antes de la fractura (kg)

g: Gravedad (m/s^2)

a: área de contacto (m^2)

III.7. MONTAJE Y PUESTA A PUNTO UN SISTEMA PARA LA EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE CO₂ DE UNA CORRIENTES GASEOSAS.

Para comprobar la capacidad sorbente de los diferentes tipos de esponjas impregnadas con lodo rojo se utilizó una balanza Cahn 1000 para el sistema estático, en cual se colocó una muestra de las estructuras, se determinó la masa inicial realizando vacío para posteriormente dejar ingresar dióxido de carbono hasta 14,7 Psi y se fue reportando los cambios en masa. Para el sistema dinámico se utilizó la cromatografía de gases. Para ello se realizó el montaje de sistema que se muestra en la Figura N°18 , en el reactor se colocó la estructura impregnada con lodo rojo y calcinada, se hizo pasar una corriente con 91,8% volumétrico de argón como gas de arrastre y 8,2 % volumétrico dióxido de carbono, posteriormente esta corriente se analizó en un cromatógrafo de gases marca Varian 3300 (Figura N°19), el cual contiene un detector de conductividad térmica y mediante un registrador se obtuvo un cromatograma con el cual se pudo conocer la composición resultante posterior a la captación.

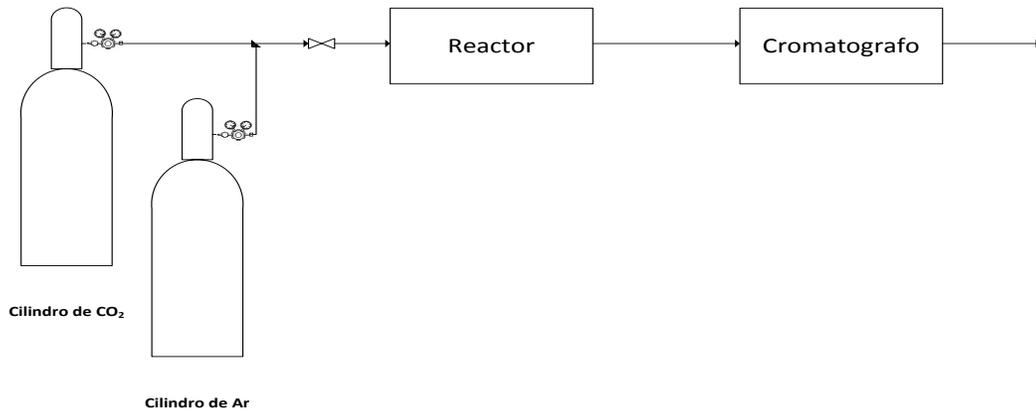


Figura N° 18: Esquema del sistema dinámico para la evaluación de la remoción de CO₂ de corrientes gaseosas.

Para calcular los moles CO₂ a la salida del sistema se realizó una corrida sin la estructura de lodo rojo para obtener el área bajo la curva del cromatograma y mediante Ec. 2 obtener los moles iniciales de dióxido de carbono, una vez obtenido este valor se procedió a realizar las diferentes corridas con las estructuras de lodo rojo y obtener las diferentes áreas bajo la curva y por último se determinó los moles finales luego de la captación de dióxido de carbono de igual forma mediante la ecuación Ec.2

$$N_{CO_2} = Fr * a \quad (Ec. 2)$$

Dónde:

Fr: Factor de respuesta (mol*seg/cuenta)

N_{CO_2} : Moles de CO₂ (mol)

a: área bajo la curva (cuenta*seg)



Figura N° 19: Cromatógrafo Variam 3300.

III.8. EFECTO DEL CONTENIDO DE AGUA EN LA CORRIENTE GASEOSA EN LA REMOCIÓN DE CO₂.

Para determinar el efecto del contenido del agua sobre las diferentes esponjas sorbentes y por consiguiente sobre remoción de CO₂, se realizó un esquema similar al propuesto anteriormente en la figura N° 18 con la variante de introducir un gas con una concentración determinada de argón, CO₂ y agua, para lograrlo se colocó un saturador (Figura N°20) antes del reactor, como se muestra en la figura N°21.

Para determinar los moles a la salida se realizara el mismo procedimiento descrito anteriormente con el uso de la ecuación Ec.2



Figura N° 20: Saturador de la corriente gaseosa.

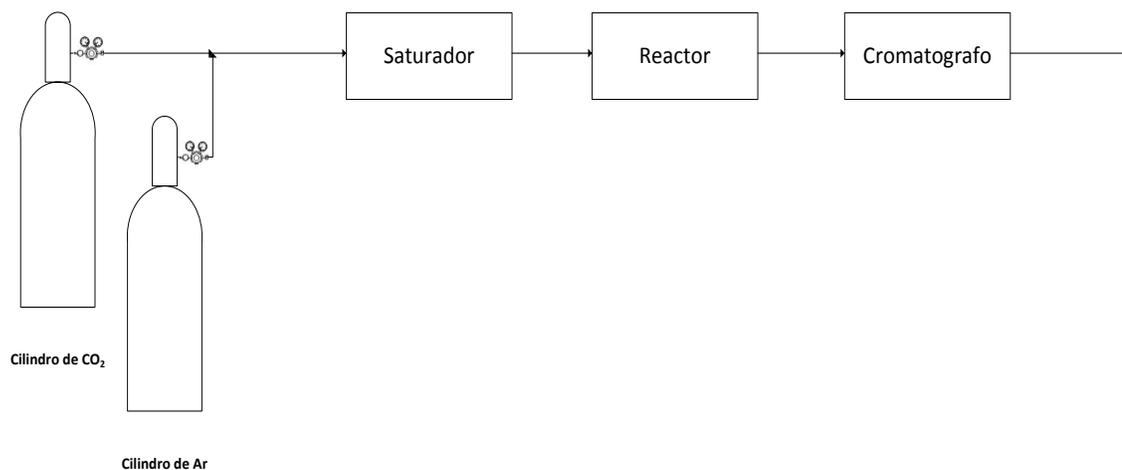


Figura N° 21: Esquema del sistema propuesto para la evaluación de la remoción de CO_2 de corrientes gaseosas saturada con agua.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el desarrollo de este capítulo, se presentan los resultados obtenidos a partir de la metodología expuesta, con sus respectivos análisis para cumplir con los objetivos del presente Trabajo Especial de Grado.

CARACTERIZACIÓN DEL LODO ROJO

El lodo rojo utilizado en este Trabajo Especial de Grado fue suministrado por Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT), de la Facultad de Ciencias de Universidad Central de Venezuela, conjuntamente con patrón de Difracción de Rayos X, el cual se muestra en la Figura N° 22, adicionalmente se muestran los componentes minerales presente en esta muestra sobre la Tabla N° 5.

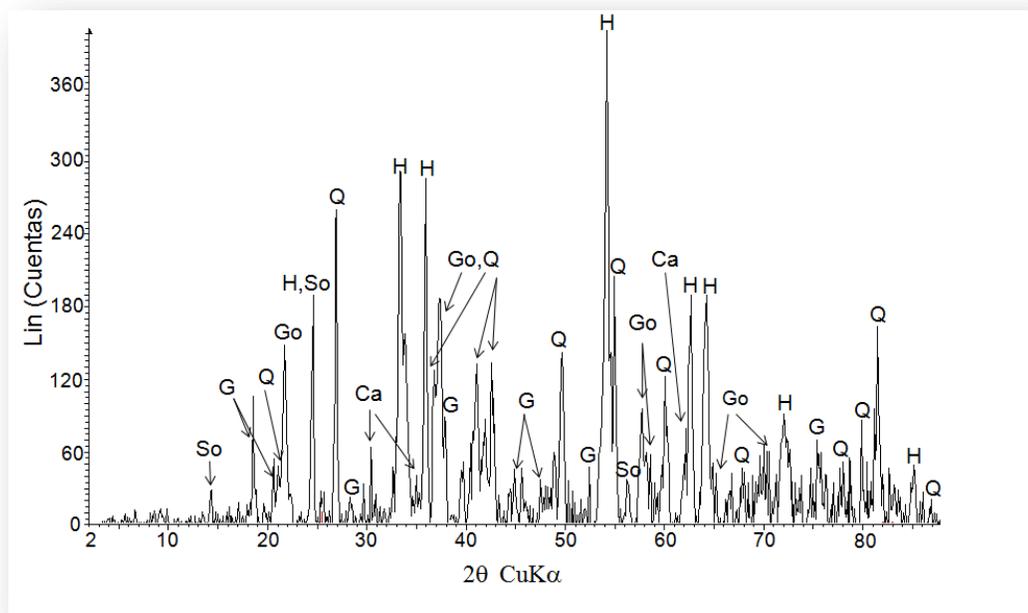


Figura N° 22: Difractograma del lodo rojo antes de la captura de dióxido de carbono.

Tabla N° 4: Componentes minerales del lodo determinados por DRX.

Fases minerales	
Hematita (H)	Calcita (Ca)
Goethita (Go)	Gibbsita (G)
Cuarzo (Q)	Sodalita (So)

Como se puede observar en el difractograma, el pico que presento mayor intensidad corresponde al patrón de difracción de la hematita, la cual es un mineral compuesto principalmente de óxido férrico (Fe_2O_3), presentando un 70% de hierro en estado puro y encontrándose principalmente en los yacimientos sedimentarios (PDVSA, 1997) seguidamente, el patrón de intensidad del cuarzo mostro una intensidad modera con respecto a la hematita, el Sílice (SiO_2) está contenido en dicho mineral (PDVSA, 1997), por otro lado la gibbsita que posee como fórmula química $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, puede estar contenida en otros minerales como la Bohemita y Diáspora, la Gibbsita mostro un patrón de difracción con menor intensidad a los anteriores. Finalmente los demás picos detectados, fueron consistentes con los patrones de la calcita, conocida también como carbonato de calcio (CaCO_3), la cual dependiendo de otros compuestos contenidos en ella determinan su color y es fácil encontrarla asociada a minerales como siderita, barita y dolomita (PDVSA,1997), la goethita que es un mineral del tipo hidróxido de hierro ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$), en donde un contenido del 63% de este es Hierro (Fe) y encontrándose con frecuencia en suelos (PDVSA,1997), por último la sodalita, que pertenece al grupo de los silicatos, cuya fórmula química es $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ donde se aprecia un alto contenido de Sodio (Na) (PDVSA,1997).

OBTENCION DE LAS ESTRUCTURAS DE LODO ROJO.

Siguiendo la metodología descrita en el Capítulo III, se prepararon las estructuras de lodo rojo, para lo cual se trituro el material de partida utilizando un mortero de ágata hasta obtener un polvo muy fino, por problemas de infraestructura fue imposible tamizar dicho polvo para conocer el tamaño de partícula; por esta razón, se preparó una suspensión de lodo en agua, la cual fue sometida a agitación a una velocidad de 900 RPM durante 24 horas.

En la Figura N°23 se puede el observar uno de los slurry utilizado para la impregnación de las esponjas luego de las 24 horas de agitación, donde se puede notar una suspensión viscosa que presenta un color uniforme lo que indica una suspensión homogénea y estable ya que al pasar el tiempo se mantuvo esta característica, sin sedimentación de las partículas de lodo rojo.



Figura N° 23: Slurry de lodo rojo luego de 24 horas de agitación.

Una vez impregnadas las esponjas con la suspensión de lodo rojo se procedió a calcinar las estructuras en una mufla Vulcan 3-550, mediante la rampa de calentamiento presentada anteriormente, donde la primera rampa fue de 3°C/min hasta 250°C para retirar el contenido de agua remanente en las estructuras de manera progresiva para evitar la fractura de las estructuras por expansión súbita del agua, la segunda rampa fue de 5 °C/min hasta la temperatura de estudio, obteniendo las estructuras que se muestra en la Figura N° 24.



Figura N° 24: Esponjas luego del calcinado.

IV.1. MONTAJE Y PUESTA A PUNTO DE UN SISTEMA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CAÍDA DE PRESIÓN DE ESPONJAS DE LODO ROJO.

La caída de presión es un parámetro de gran importancia en la técnica de lechos sólidos, ya que una elevada caída de presión genera problemas operacionales en los equipos destinados para la remoción de gases ácidos presentes en el gas natural, es por ello que para estudiar la caída de presión de las estructuras realizadas a partir de lodo rojo se diseñó un sistema el cual esta acoplado a un manómetro diferencial con tetracloruro de carbono (CCl_4) como fluido manométrico, ya que este es utilizado comúnmente para determinar una caída de presión baja, dicho sistema consta de dos te, dos niples (superior e inferior) de seis pulgadas de largo, una unión universal, cuatro reducción 1- $\frac{1}{4}$ cuatro conexiones para manguera, todos estos materiales de una pulgada y de hierro galvanizado siendo estos acoplados al manómetro diferencial médiante mangueras de plástico de $\frac{1}{4}$, en la Figura N° 25 se muestra el montaje de dicho sistema.



Figura N° 25: Sistema para la determinación de la caída de presión.

Para la puesta a punto de este sistema se utilizó nitrógeno como gas de arrastre, con una velocidad de 500 mL/min y una presión de 40 Psi las cuales se ajustaron mediante un burbujometro y un manómetro acoplado al cilindro respectivamente. Las estructuras de lodo rojo fueron colocadas en el sistema insertándolas en el niple superior, ajustándolas con lana de vidrio para evitar canales preferenciales que pudieran afectar la medición y por ultimo sellando el sistema mediante el ajuste de la unión universal ubicada entre el niple superior e inferior.

IV.2. MONTAJE Y PUESTA A PUNTO DE UN SISTEMA PARA LA MEDIDA DE LA RESISTENCIA MECÁNICA DE LAS ESPONJAS DE LODO ROJO PREPARADAS.

La resistencia mecánica es otra parámetro de gran importancia en la técnica de lechos sólidos, ya que una elevada resistencia mecánica permite colocar mayor cantidad de lechos en una columna disponiéndolos unos sobre otros, lo que conlleva a un mayor tiempo entre parada de planta para remplazar el lecho, por lo que se evaluó este parámetro en un sistema constituido por pesos de diferente magnitud, un tubo de vidrio de 1 plg de diámetro, un cilindro de madera de $\frac{3}{4}$ diámetro y ambos con una altura de 6 plg. Las esponjas fueron situadas en el interior del tubo de vidrio conjuntamente con el cilindro de madera ubicándolo sobre esta como se muestra en la Figura N°26 para posteriormente colocar pesos sobre este cilindro de manera progresiva hasta observar la fractura de la estructura.



Figura N° 26: Sistema para la determinación de la resistencia mecánica.

IV.3. EFECTO DEL TAMAÑO DE PORO DE LA ESPONJA DE LODO ROJO EN LA CAÍDA DE PRESIÓN Y LA RESISTENCIA MECÁNICA DE DICHAS ESPONJAS

Los resultados obtenidos mediante el sistema para determinar la caída de presión, de las estructuras de lodo rojo calcinadas a diferentes temperaturas, se puede observar en la Figura N° 27 para las esponjas de tamaño de poro grande (verdes) y en la Figura N° 28 para las esponjas de tamaño de poro pequeño (grises).

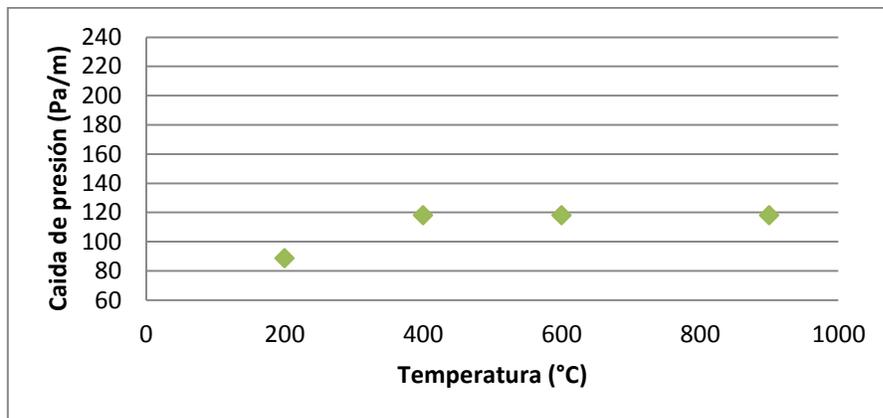


Figura N° 27: Caída de presión esponjas de poro grande (verdes).

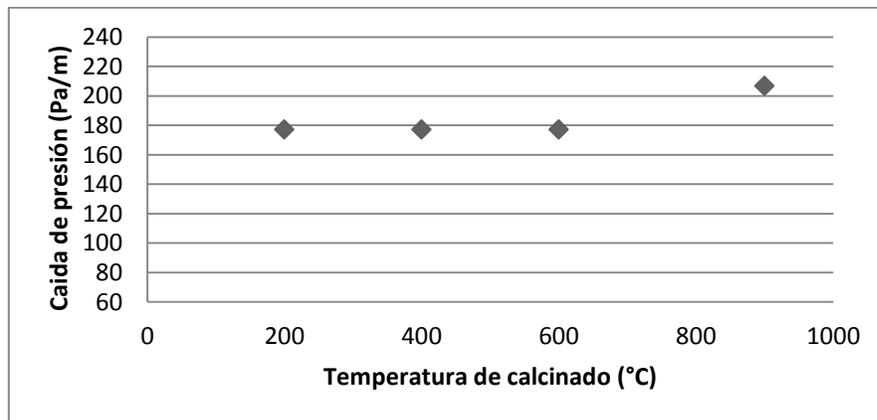


Figura N° 28: Caída de presión esponjas de poro pequeño (grises).

Como se puede observar en las Figuras N° 27 y 28, la caída de presión de las esponjas de poro grande (verdes) alcanzaron un valor cercano a 120 Pa por metro de estructura, de igual manera las esponjas de poro pequeño (grises) mostraron una caída de presión de 180 Pa por metro de estructura a las distintas temperatura de calcinación como se muestra en las figuras antes mencionadas. Al comparar ambos resultados, se obtuvo que las esponjas de poro grande (verdes) presentan una menor caída de presión por metro de estructura que las esponjas de poro pequeño (grises) como se puede observar claramente en la Figura N° 29, esto se debe al tamaño de poro significativamente mayor que estas poseen, generando gran cantidad de canales por donde el gas puede fluir sin mayor resistencia, mientras que las esponjas de poro pequeño (grises) presentan poros de menor tamaño, lo cual genera una mayor caída de presión. Sin embargo, la caída de presión para ambas esponjas es sumamente baja, razón por la cual ambas estructuras pueden ser empleadas en la captura de Dióxido de Carbono.

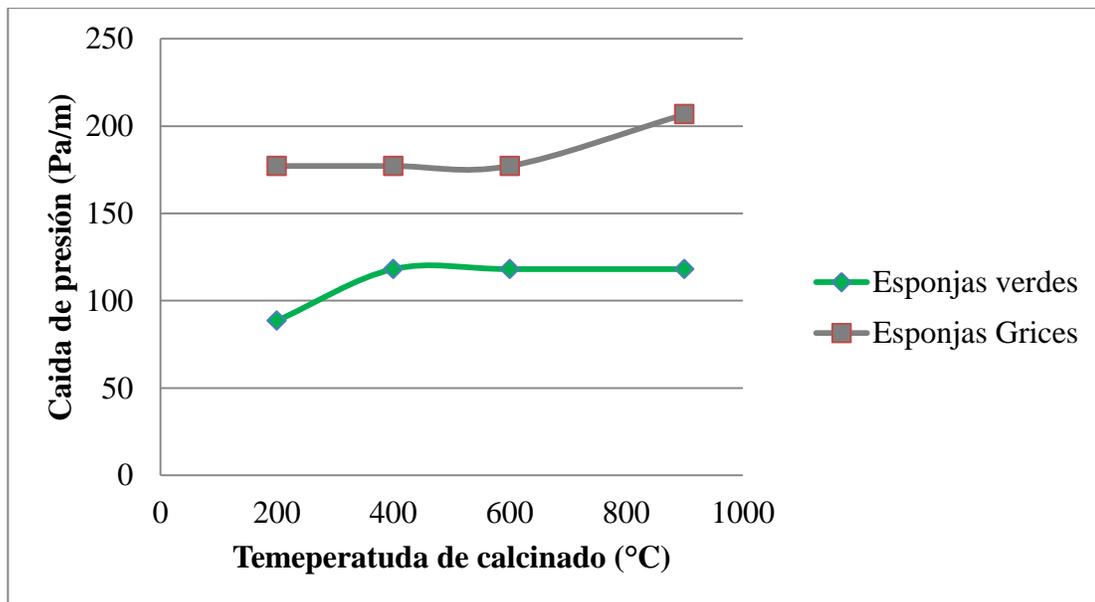


Figura N° 29: comparación de las caídas de presión de las esponjas de poro grande (verdes) y poro pequeño (grises).

La evolución de la resistencia mecánica de las estructuras de lodo rojo en función de la temperatura de calcinación, como se muestra en la Figura N° 30 para las preparadas a partir de la esponja de poros grandes (verde), mientras que, para la esponja de poros pequeños (gris) se muestra en la Figura N° 31

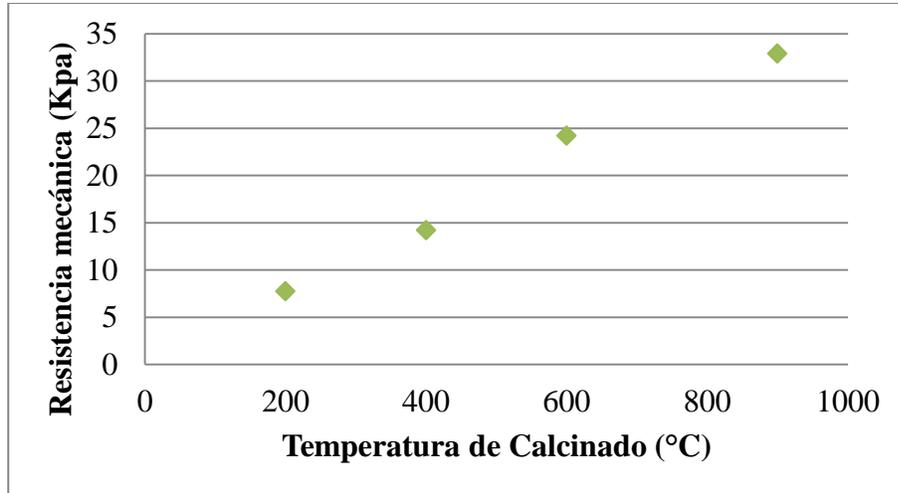


Figura N° 30: Resistencia mecánica de las esponjas de poro grande (verdes)

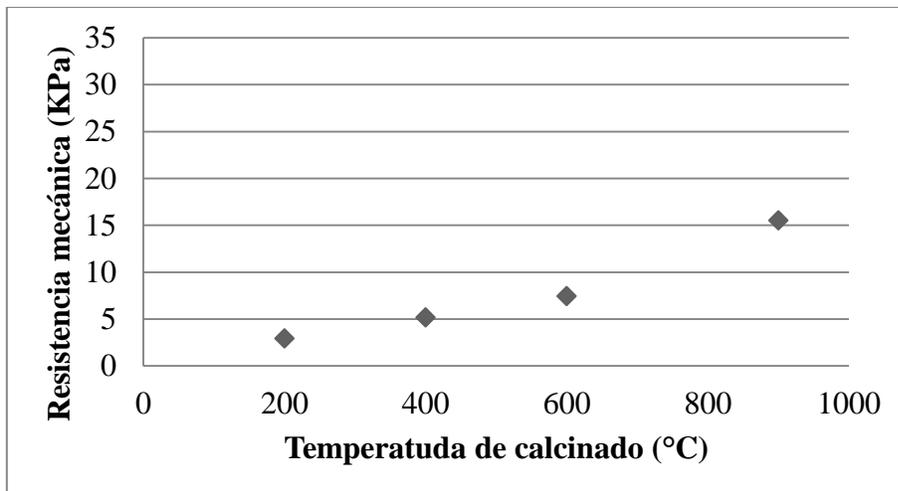


Figura N° 31: Resistencia mecánica de las esponjas de poro pequeño (grises).

Como se puede observar en la Figura N°30, resistencia mecánica de las esponjas de poro grande (verdes) presentaron un comportamiento ascendente a medida que se aumentó la temperatura de calcinación, con respecto a las esponjas de poro pequeño (grises) mostraron un comportamiento similar según se aumentó la temperatura de calcinación como se muestra en la Figura N°31. Al comparar ambos resultados, se obtuvo que las esponjas de poro grande (verdes) presentan una mayor resistencia mecánica que las esponjas de poro pequeño (grises) como se puede observar claramente en la Figura N°32, esto se debe al tamaño de poro que presenta la esponja verde, el cual permitió una mejor impregnación de toda la estructura de poliuretano llenando espacios que con la esponja de poros pequeños (gris) fueron imposibles alcanzar debido a los diferentes tamaños de partículas de lodo rojo que conforman el slurry, ya que por no contar con los equipos ni la infraestructura adecuada, no se pudo obtener un tamaño de partícula uniforme para lograr contrarrestar este efecto.

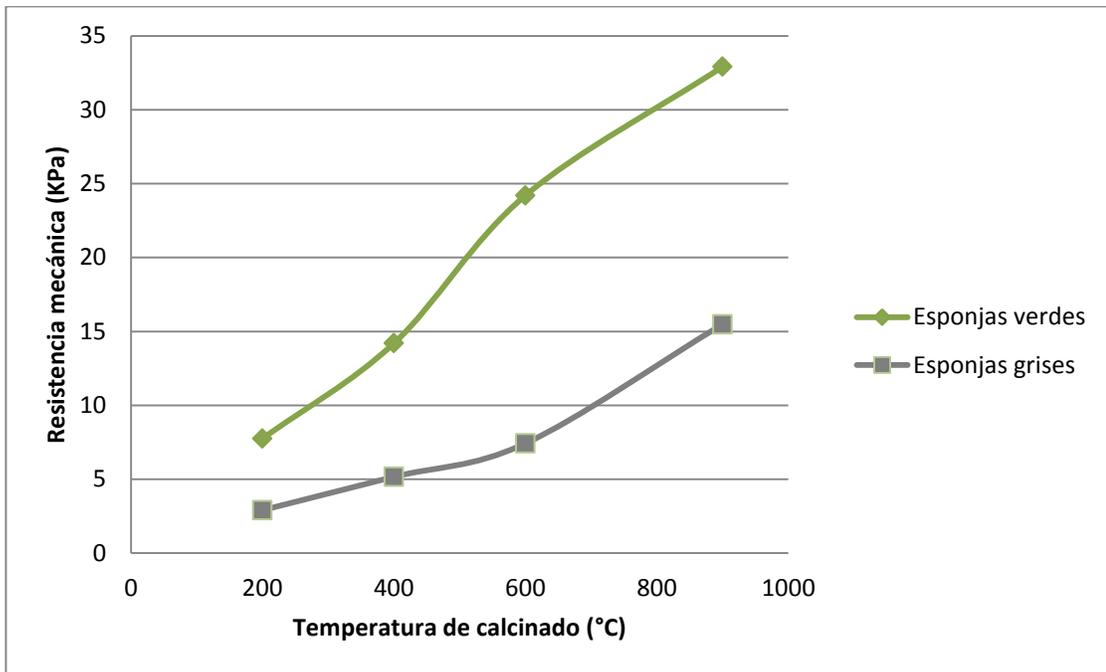


Figura N° 32: Comparación de la resistencia mecánica de las esponjas de poro grande (verdes) y poro pequeño (grises).

Las estructuras secadas a 200°C fueron descartadas para las pruebas de captación de dióxido de carbono y captación de dióxido de carbono con agua, debido a la baja resistencia mecánica que presentaron.

IV.4. PUESTA A PUNTO DE UN SISTEMA PARA LA EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE CO₂ DE CORRIENTES GASEOSAS.

Para determinar la capacidad de captura de dióxido de carbono en las estructuras de lodo rojo calcinadas a diferente temperatura se realizó tanto de manera estática como dinámica, para este último sistema se utilizaron los equipos de una planta a escala de laboratorio para la producción de hidrogeno la cual consta de dos cilindros de argón, un cilindro de dióxido de carbono, un cilindro de nitrógeno, un cromatógrafo Variam 3300, dos controladores de flujo, un reactor tubular, un mezclador, cinco válvulas de paso rápido, mangueras de ¼ con sus respectivas conexiones, una válvula del cromatógrafo y un dispositivo de recolección de datos, todos estos conectados como se muestra Figura N°33 y Figura N°34 el reactor utilizado.

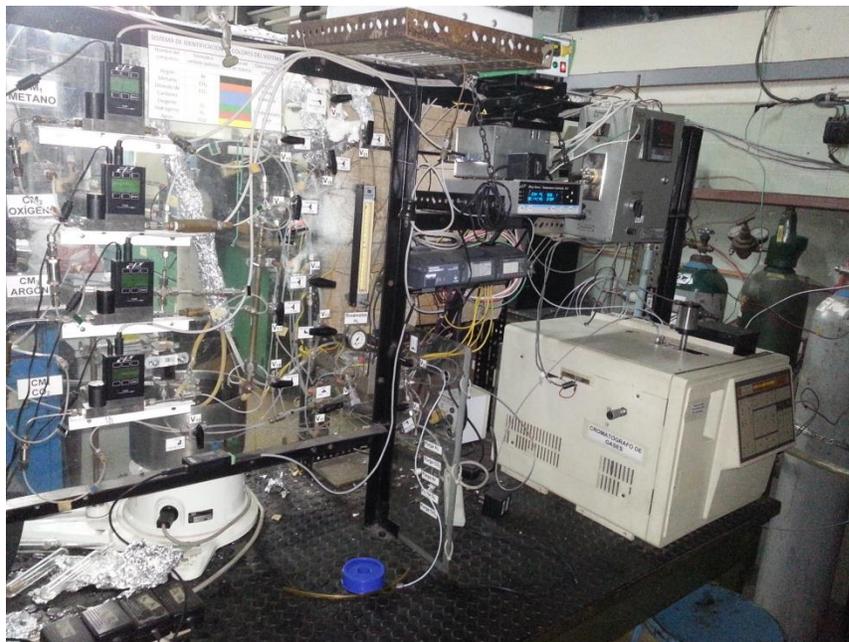


Figura N° 33: Planta de producción de hidrogeno.



Figura N° 34: reactor

Para realizar la puesta a punto del sistema, se inició purgando todas líneas con argón para así retirar cualquier rastro de otros compuestos que pudieran estar contenidos en las mismas, luego se hizo pasar un flujo de argón por la columna del cromatógrafo por un lapso de 48 horas a temperaturas de 150 °C la columna e inyector y de 200°C para el detector, permitiendo limpiarla y activarla, por último se introdujo al cromatógrafo Variam 3300 una corriente gaseosa de composición conocida, para verificar el óptimo funcionamiento del mismo y el detector de conductividad térmica. Posteriormente de la puesta a punto del sistema, se llevó a cabo la determinación del flujo de la mezcla gaseosa compuesta por argón y dióxido de carbono, para ello se tomó como referencia una velocidad espacial de 21 h^{-1} (Muñoz y otros, 2011), obteniendo como resultado un flujo volumétrico de 100 mL/min, donde se tomó la composición de dióxido de carbono típica del gas asociado en Venezuela para esta corriente, la cual es de 8,2% v/v (Caro y otros, 2009), resultando un flujo de 8,2 mL/min de este gas y 91,8 mL /min de argón. La operación de este sistema comenzó con la apertura de los cilindros de argón, nitrógeno y dióxido de carbono hasta alcanzar una presión de 40 Psi, seguidamente se procedió al ajuste de los controladores de flujo hasta obtener los flujos antes mencionados. Una

vez estabilizados dichos controladores, se colocó la temperatura del filamento del detector a 280°C , se dispusieron las válvulas en posición mezcladores y bypass como se muestra en la Figura N° 35, para así determinar los moles iniciales de la mezcla mediante el cromatograma mostrado en la Figura N°36, generado por el dispositivo de recolección de datos.



Figura N° 35 Disposición de las válvulas para obtener los moles iniciales del CO_2 .

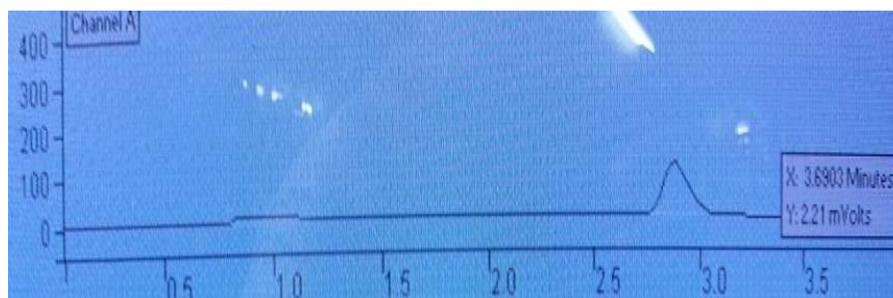


Figura N° 36: Cromatograma resultante para moles iniciales.

Una vez obtenidos los moles iniciales de la mezcla gaseosa se cambió la disposición de la válvula de bypass a reactor como se observa en la Figura N° 37, permitiendo el paso de dicha corriente a través de la estructura de lodo rojo ubicada dentro de este equipo, la corriente resultante de este proceso se analizó en el cromatógrafo utilizando una columna empacada de 1/8 de pulgada de diámetro por 6 pies de longitud de Porapac Q, obteniendo el cromatograma con el cual se determinó el número de moles luego de la captación.

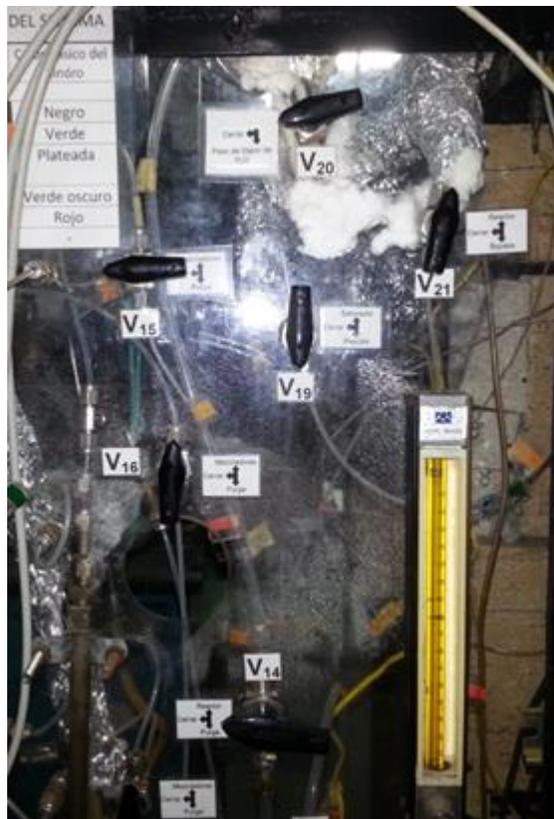


Figura N° 37: disposición de las válvulas para obtener moles de CO₂, luego de la captación.

Con respecto al sistema de estático para la evaluación de la remoción del dióxido de carbono de corrientes gaseosas, las muestras fueron consignadas a la persona encargada la balanza Cahn 1000 en la cual, se colocó una cantidad menor a 100 mg de estructura de lodo rojo, como primer paso se disminuyó la presión del sistema hasta 2×10^{-2} Torr para determinar la masa inicial de la muestra, posteriormente se introdujo dióxido de carbono al sistema incrementando la presión progresivamente en 1 Psi verificando la masa de la muestra hasta 15 Psi, por último se realizó nuevamente vacío del sistema y se reportó la masa luego de esta operación.



Figura N° 38: Balanza Cahn 1000.

IV.5. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE LAS ESPONJAS DE LODOS ROJOS SOBRE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE CO₂.

Para llevar a cabo este objetivo, se realizó una primera experiencia en donde el lodo rojo se le hizo pasar, una mezcla gaseosa con las composiciones descritas en el objetivo anterior; este lodo fue ubicado en un reactor de vidrio como se muestra en la Figura N° 39, el cual fue evaluado en el sistema dinámico que se presentó en el objetivo IV.4, para así tener como referencia la capacidad de captura de dióxido de carbono por parte de este pasivo ambiental. Primeramente, se presenta en un cromatograma en la Figura N°40 del cual fueron determinados los moles iniciales de dióxido de carbono obteniendo como resultado un valor de 0,00744 moles de CO₂.



Figura N° 39: Reactor de vidrio con lodo rojo.

Seguidamente, se realizó la captura del dióxido de carbono con el lodo, obteniendo los moles finales del cromatograma presentado en la Figura N° 41, los cuales fueron removidos casi en su totalidad de la mezcla gaseosa.

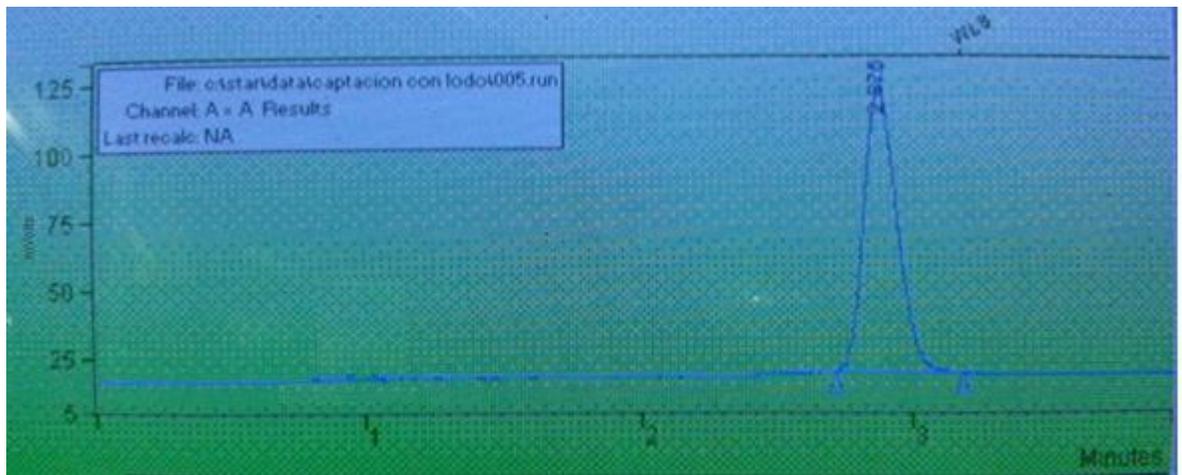


Figura N° 40 : Moles iniciales de CO₂ para el lodo rojo.

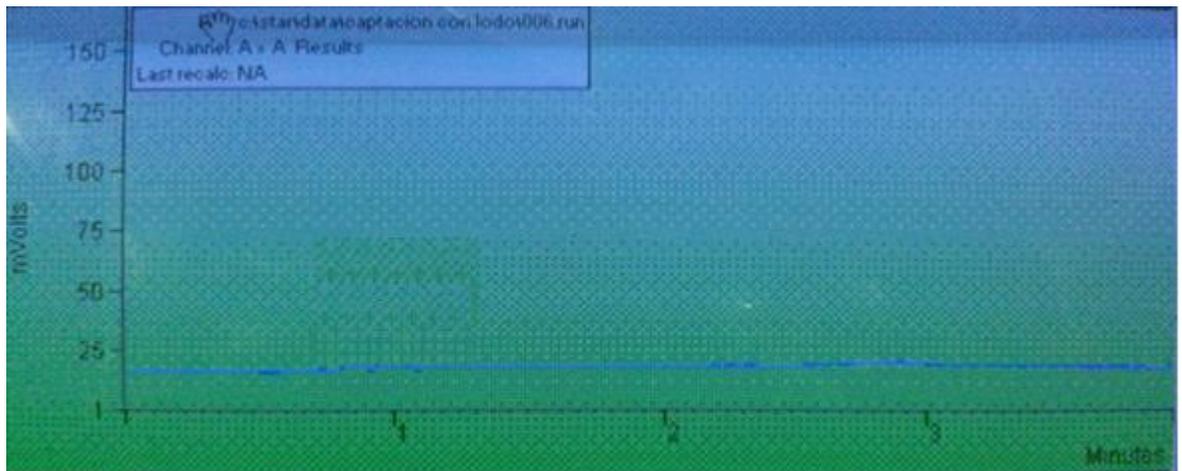


Figura N° 41: moles finales de CO₂ para el lodo rojo.

Como se puede observar en los cromatogramas presentados, la respuesta en cuanto al dióxido de carbono fue para un tiempo de 2,8 min, la disminución del pico en la Figura N° 40 con respecto a la Figura N°41, demuestra, que la adsorción se realizó a las condiciones esperadas de temperatura y presión, reflejándose como resultado 0,65 gr de CO₂/ gr de lodo, la muestra de lodo rojo obtenida luego de la captura fue analizada mediante difracción de rayos X obteniendo el difractograma mostrado en la FiguraN°42.

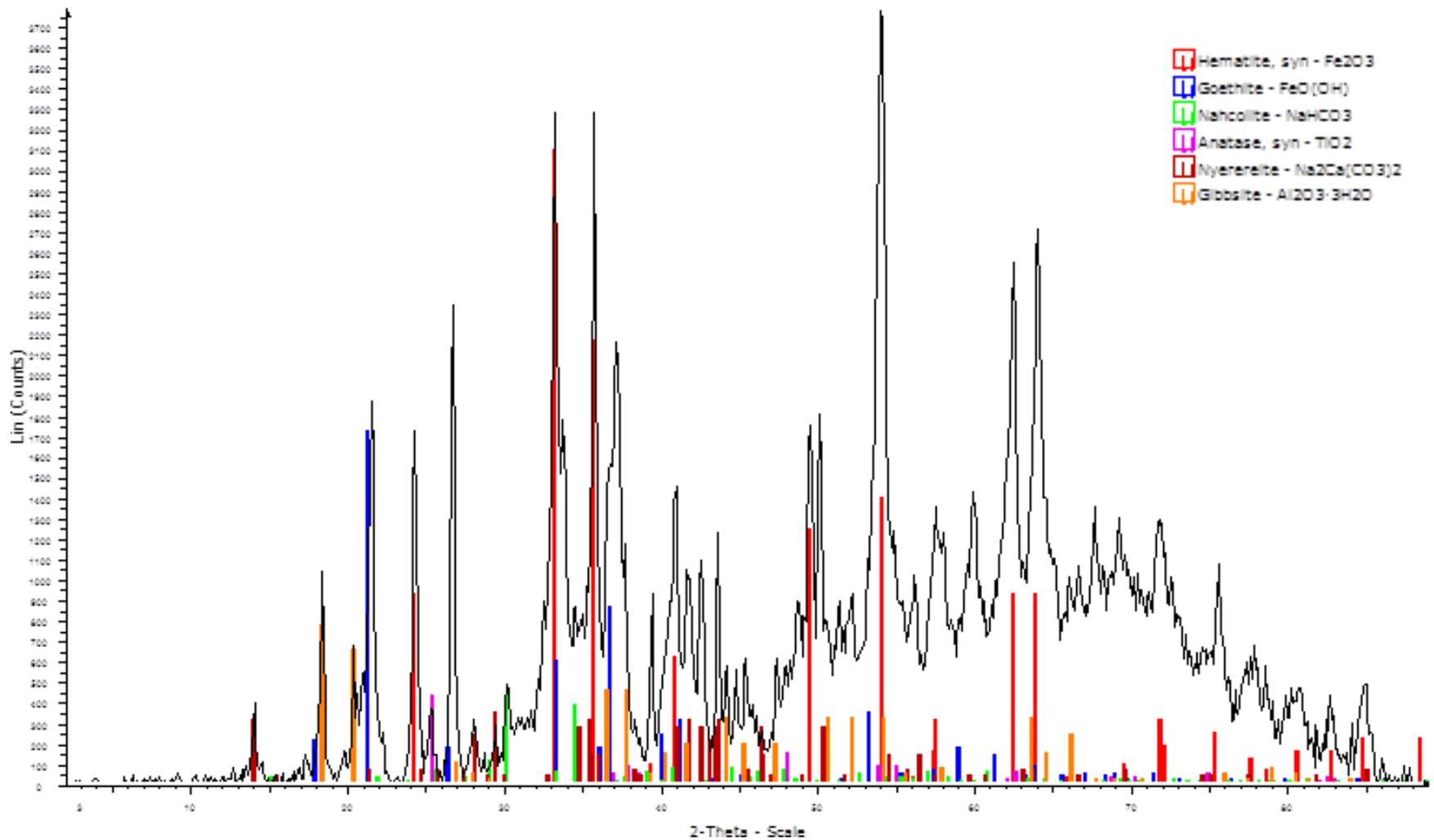


Figura N° 42 : Difractograma del lodo rojo luego de la captura de dióxido de carbono.

En la Figura N°42 se pueden observar las fases minerales luego de la captura del dióxido de carbono, al comparar este difractograma con el del lodo rojo Figura N° 22, se puede notar la presencia de las fases minerales anastasa (TiO_2), nyerereite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$) y nahcolite(NaHCO_3), evidenciando la quimisorción del lodo rojo, lo que permite afirmar que este desecho industrial, puede ser utilizado para la remoción del dióxido de carbono en el gas natural de manera permanente, permitiendo convertirlo en un activo para la industria, específicamente para el endulzamiento del gas natural en Venezuela.

Para lograr alcanzar el presente objetivo, se dispuso de dos sistemas uno de funcionamiento estático y un segundo de funcionamiento dinámico, donde los valores obtenidos se muestran a continuación:

Sistema estático.

En el presente sistema, los resultados obtenidos para las distintas temperaturas de calcinación de las esponjas de lodo rojo, se reflejan en la Figura N°43 para las esponjas de poro grande (verdes), en la Figura N°44 para las esponjas de poro pequeño (grises) y finalmente en la Figura N°45 donde se realiza una comparación entre las esponjas utilizadas.

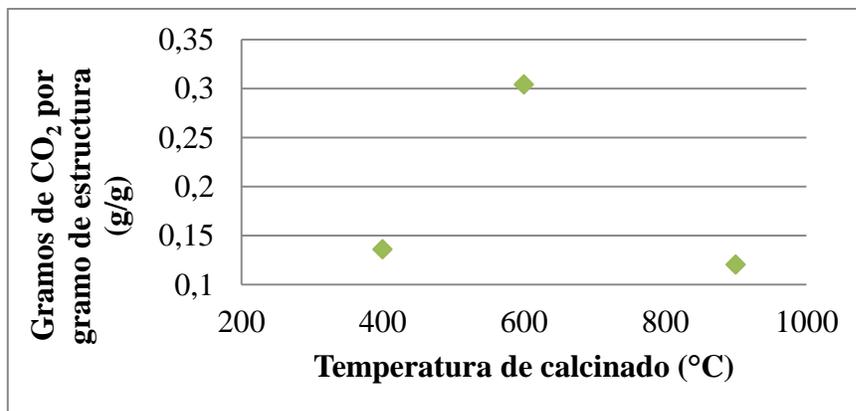


Figura N° 43: Capacidad de captura de esponjas de poro grande (verdes).

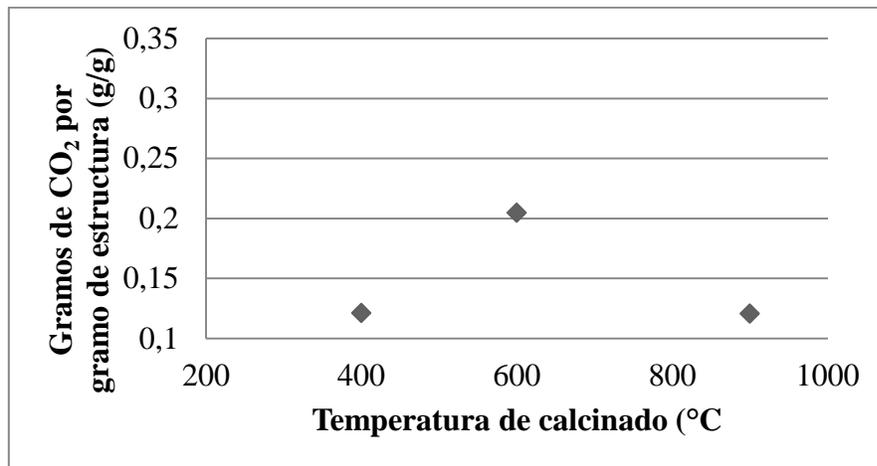


Figura N° 44: Capacidad de captura de esponjas de poro pequeño (grises).

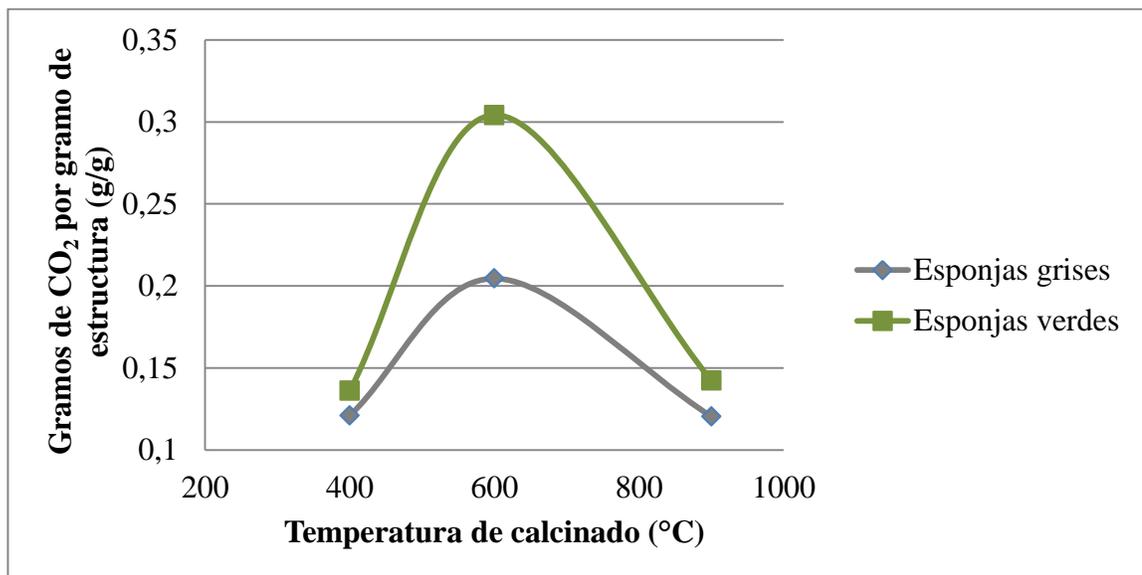


Figura N° 45: Comparación de las esponjas de poro grande (verdes) y poro pequeño (grises) en la captación de CO₂.

En las Figura N° 43 y 44, se observa que la mejor temperatura para la captura de dióxido de carbono contenido en una corriente gaseosa es de 600°C para ambos tipos de esponja obteniendo una capacidad de captura de 0,30 gramos de CO₂ por gramo de estructura para las esponjas de poro grande (verdes) y 0,20 gramos de CO₂

por gramo de estructura para las esponjas de poro pequeño (grises). En la Figura N°45, se ilustra la comparación entre las esponjas calcinadas a diferentes temperaturas, las cuales describen un comportamiento ascendente a medida que se acerca a la temperatura de 600°C y al sobrepasar este valor, se presenta una disminución de la capacidad de captura en los dos tipos de esponja, esto se debe al cambio en las estructuras cristalinas de los compuestos presentes en el lodo, las cuales ocurren a medida que aumenta la temperatura, ya que inhiben la generación de una mayor cantidad de sitios activos en la estructura de lodo rojo calcinado. Con respecto a la captura de dióxido de carbono para la temperatura de 400°C, se reflejó un bajo comportamiento tomando como referencia la capacidad de captura de las esponjas calcinadas a 600°C, esto debido al empleo de una muestra diferente de lodo rojo cuya composición puede ser distinta a la presentada por las muestras utilizadas para la obtención de las esponjas ya calcinadas a 900°C y 600°C respectivamente.

Sistema dinámico.

Con respecto a los valores de remoción del dióxido de carbono a las diferentes temperaturas de calcinación de las esponjas de poro grande (verdes), mostraron una ligera tendencia parabólica, los cuales se presentan en la Figura N°46.

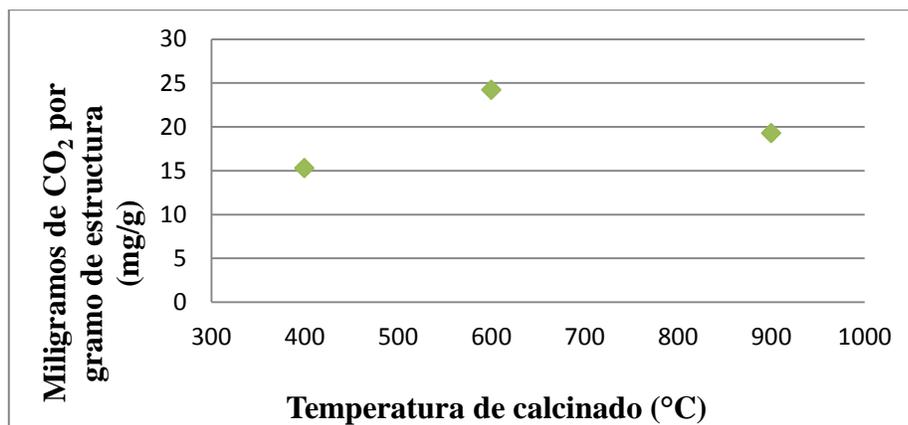


Figura N° 46: Capacidad de captura de las esponjas de poro grande (verdes)

Posteriormente, los resultados de remoción de dióxido de carbono de las esponjas de poro pequeño (grises) a las diferentes temperaturas de calcinación, presentaron una trayectoria parabólica, dichos resultados se observan en la Figura N°47.

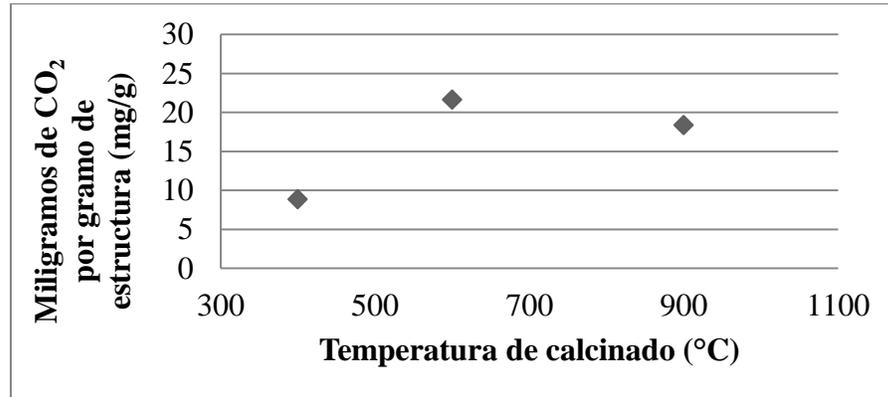


Figura N° 47: Capacidad de captura de las esponjas de poro grande (verdes)

De manera que, al comparar las distintas graficas presentadas se podría decir que la temperatura adecuada de calcinación, para ambas esponjas de lodos rojos sobre la captación de dióxido de carbono es la de 600°C, como se observa en la Figura N°48.

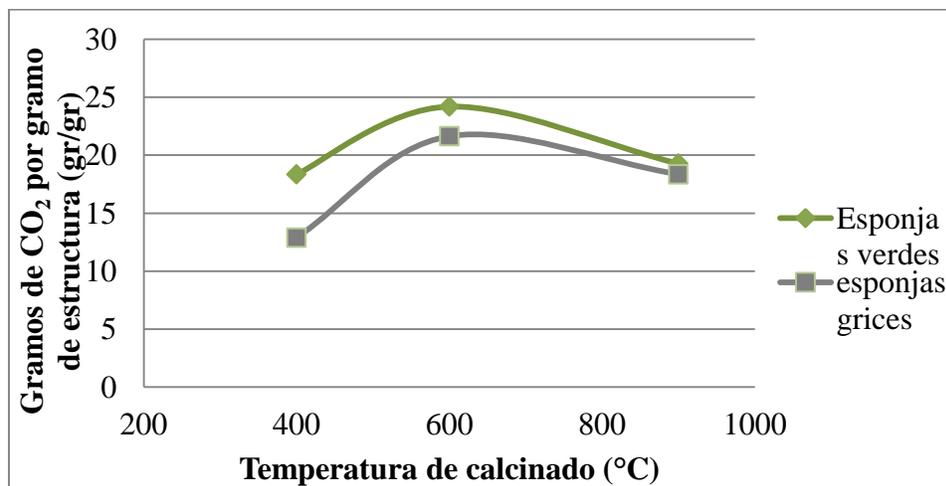


Figura N° 48: Comparación de la captura de CO₂ de las esponjas de poro grande (verdes) y poro pequeño (grises).

La captación de dióxido de carbono de las esponjas de poro grande (verdes) y grises a esta temperatura es la mejor, pues al calcinar las esponjas a 900 °C, se entraría modificando la estructura cristalina de las fases que constituyen el lodo, llevando las estructuras de los compuestos presentes en este, como se exhibe en la Tabla N°5 a unas más estables, impidiendo la formación de sitios activos para que ocurra la reacción de carbonatación mineral, en la cual ocurre la captura del dióxido de carbono en forma de carbonatos por los óxidos presentes en dicho desecho. Mientras que para la temperatura de 400°C la adsorción fue mucho menor, debido a la variación de muestras de lodos rojos consignadas por el ICT con las cuales se realizaron toda la metodología empleada hasta obtener la esponja calcinada a 600°C, donde se esperaba una captura de dióxido de carbono similar a la obtenida por las esponjas calcinadas a 600°C, ya que a dicha temperatura las fases existentes, presentan sitios activos capaces de permitir la quimisorción.

La diferencia entre los sistemas para la captación de dióxido de carbono planteados anteriormente, se debe a la velocidad espacial establecida en el dinámico por ser elevada para la escala de laboratorio, lo que trae como consecuencia que la corriente gaseosa atraviese la estructura con mayor rapidez evitando que el adsorbato que en este caso fue el dióxido de carbono encuentre los sitios activos de las estructuras, finalmente disminuyendo la capacidad de remoción de dióxido de carbono.

Tabla N° 5: Composición del lodo rojo.

Compuesto	% m/m
Fe ₂ O ₃ (±0,3)	39,0
Al ₂ O ₃ (±0,2)	21,9
SiO ₂ (±0,1)	14,2
TiO ₂ (±0,2)	3,1
Na ₂ O (±0,1)	2,2
CaO (±0,1)	3,6
K ₂ O (±0,01)	0,13

IV.6. EFECTO DEL CONTENIDO DE AGUA EN LA CORRIENTE GASEOSA EN LA REMOCIÓN DE CO₂

En el siguiente objetivo, donde se desea determinar el efecto del contenido de agua en la remoción de dióxido de carbono, se realizó solo en un sistema dinámico, ya que para realizarlo en un sistema estático fue imposible acoplar un dispositivo para saturar la corriente gaseosa con agua.

En el sistema dinámico se dispuso del mismo modo que se describió en el objetivo IV, presentando una modificación antes del reactor y después del mezclador, pues la corriente gaseosa proveniente del mezclador con dióxido de carbono y helio, se hace atravesar un bulbo con agua, el cual saturó dicha corriente con una composición de 1% molar, luego esta se llevó al reactor para realizar la captura del dióxido de carbono.

Se obtuvo como resultado unos valores similares tanto para los moles iniciales como los moles finales, lo que se traduce en una mínima capacidad de captura de dióxido de carbono por gramo de estructura, estos resultados se le atribuye a que el lodo rojo es higroscópico, lo cual se comprobó pesando una cantidad de 10 gr de este, posteriormente sometiéndolo ha secado por 24h y 90°C y finalmente se pesó la muestra luego del secado obteniendo un valor de 9,075 gr.

Las estructuras ya calcinadas a las diferentes temperaturas estuvieron en contacto con el medio ambiente, adsorció el vapor de agua presente en este. El fenómeno antes descrito, en conjunto con el porcentaje molar de agua otorgado por el saturador dificultaron la difusión del dióxido de carbono en los poros del sólido (Yadav y otros, 2009).

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en este Trabajo Especial de Grado y su análisis, en el presente capítulo se destacan las siguientes conclusiones y recomendaciones.

V.1. CONCLUSIONES

- La constitución mineralógica del lodo rojo empleado para la preparación de las estructuras presento la fases hematita (Fe_2O_3), calcita (CaCO_3), goethita ($\alpha\text{-Fe(OH)}$), gibsita (Al(OH)_3), cuarzo (SiO_2) y sodalita ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$).
- La puesta a punto del sistema para determinar la caída de presión de las estructuras funciono de manera exitosa, ya que las medidas son confiables, repetibles y reproducibles.
- Al determinar la resistencia mecánica de las estructuras, se pudo obtener los resultados apropiados, ya que fueron reproducibles al efectuar satisfactoriamente, la puesta a punto del sistema para realizar esta experiencia.
- Las estructuras preparadas a partir de las esponjas de poro grande (verdes), presentaron una caída de presión de 120 Pa por metro de estructura, la cual fue menor que la obtenida con las esponjas de poro pequeño (grises) y una resistencia mecánica de 180 Pa por metro de estructura, donde se observo un resultado mayor al generado por las esponjas de poro pequeño, esto se debe al tamaño de poro notablemente mayor presentado por las esponjas de poro grande (verdes).
- La puesta a punto del sistema dinámico para la remoción del dióxido de carbono de una corriente gaseosa se efectuó sin mayores inconvenientes, logrando obtener los resultados necesarios y reproducibles.

- El lodo rojo pulverizado sin ningún tipo de tratamiento previo presentó una capacidad de captura de dióxido de carbono con un valor de 0,65 gramos de CO₂ / gramo de lodo rojo.
- Las estructuras calcinadas a 600 °C presentaron mayor capacidad de captura de dióxido de carbono tanto en el sistema estático como el dinámico, esto se debe al cambio en las estructuras cristalinas de los compuestos presentes en el lodo, las cuales ocurren a medida que aumenta la temperatura, ya que inhiben la generación de una mayor cantidad de sitios activos en la estructura de lodo rojo calcinada.
- La diferencia en los resultados obtenidos en el sistema estático y dinámico se debió a la elevada velocidad espacial empleada en el sistema dinámico.
- Se determinó que el lodo rojo es higroscópico, lo que implica que este es capaz de captar vapor de agua del ambiente.
- El contenido de agua presente en la corriente gaseosa para la remoción de dióxido de carbono conjuntamente con el agua adsorbida del medio ambiente, disminuyó considerablemente la capacidad de captura del CO₂.
- Se ratificó la capacidad de captura del dióxido de carbono mediante las estructuras de lodo rojo, pudiendo llegar a ser empleado en la industria del gas.

V.2. RECOMENDACIONES

- Realizar el análisis de porosidad y área superficial de las esponjas de poliuretano empleadas para la preparación de las estructuras de lodo rojo.
- Realizar las estructuras de lodo rojo utilizando esponjas de poliuretano con mayor tamaño de poro.
- Adecuar la infraestructura para utilizar tamices moleculares necesarios en la determinación del tamaño de partícula más adecuado para realizar el slurry.
- Estudiar la tasa de sedimentación que presenta el slurry con el cual se impregnaron las esponjas.
- Utilizar lodo blanco proveniente de la empresa CVG-Bauxilum como sustituto del agente aglutinante (Nyacol) empleado en este trabajo.
- Estudiar temperaturas de calcinación superiores a 1000 °C.
- Adquirir sensores de presión con membrana superficial AEP TP7DN para realizar la resistencia mecánica de las estructuras.
- Optimizar el sistema dinámico para la remoción del dióxido de carbono como la velocidad espacial del reactor.
- Estudiar la capacidad de remoción de sulfuro de hidrogeno con estructuras de lodo rojo.
- Estudiar la capacidad de remoción en mezclas de dióxido de carbono y sulfuro de hidrogeno.
- Estudiar la re impregnación de las estructuras de lodo rojo ya saturadas como método de regeneración de estas estructuras.
- Estudiar la elaboración de estructuras preparadas a partir de lodo rojo como soporte para catalizadores.

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFÍA

- Actualización y oficialización las reservas probadas totales de hidrocarburos, Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela N° 39.496, Caracas, jueves 26 de agosto de 2010.
- Agrawal, K.K. Sahu, B.D. Pandey, Solid waste management in non-ferrous industries in India, Resour. Conserv. Recy. 42 (2) (2004) 99–120.
- Alberty R. A.; Silbey R. J. (1997). Physical Chemistry. Second ed. New York: Ed John Wiley & Sons Inc., p. 843.
- Ballaben K. y Salazar M. (2013). Preparación de slurrys. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- C.M. White, B.R. Strazisar, E.J. Granite, J.S. Hoffman, H.W. Pennline, Separation and capture of CO₂ from large stationary sources and sequestration in geological formation-coalbeds and deep saline aquifers, J. Air Waste Manag. Assoc. 53 (2003) 645–647.
- Caro, R. y otros. (2009). La industria del Gas Natural en Venezuela. 3ra ed. Caracas. ANIH. 188 pp.
- European Aluminium Association. (2013) “Bauxite Residue Management: Best Practice”. World Aluminium, 1, 2-32.
- Facultad de Ingeniería de Guaratinguetá. Campus de Guaratinguetá. (2008). “Obtenção e caracterização de cerâmicas pelo método da esponja polimérica”. São Paulo: Deadame, Rosifini, Borba, Carvalho y Minatt.
- Glasstone S. (1976). Tratado de química física. Séptima ed. Madrid: p. 1072.
- H. Genc-Fuhrman, J.C. Tjell, D. McConchie, Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud, Environ. Sci. Technol. 38 (2004) 2428–2434.

- J.J. Wouter, J. Huijgen, G.-J. Witkamp, N.J.R. Comans, Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation, *Environ. Sci. Technol.* 39 (24) (2005) 9676–9682.
- Julio G, (2011). “Estudio de la capacidad de absorción de H₂S en sólidos a base de ZnO utilizados como endulzantes del gas natural”. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Lackner, K. S., Butt, D. P., Wendt, C. H. Progress on binding CO₂ in mineral substrates. *Energy Conversion and Management*. Vol. 38, 1997, p. 259-264.
- Liu Y, Naidu R y Ming H, (2011) “Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases”. *Geoderma*, 163, 1–12.
- Martínez, M. (1995). *Ingeniería del gas, Principios y Aplicaciones*. Ingenieros Consultores. Maracaibo (Venezuela)
- PDVSA (1997). Museo Geológico Virtual de Venezuela. Obtenida el 20 de octubre del 2013, <http://www.pdv.com/lexico/museo/minerales/plomo.htm>
- Pérez G, Guitián F y De Aza Pendás S. (1998) “Obtención industrial de materiales cerámicos a partir de lodos rojos del proceso Bayer”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 38, 220-226.
- Pérez M y otros, (2010, Noviembre 10-12). “Capture and Sequestration of CO₂ Produced by In-Situ Combustion Pilot Project (ISCPP), Orinoco Oil Belt, Venezuela: A Mineral Carbonation Laboratory”. Paper presentado en la conferencia internacional Society of Petroleum Engineers (SPE) sobre la captura, almacenamiento y utilización del CO₂. New Orleans, Louisiana, USA.
- R.M. Enick, E.J. Beckman, C. Shi, J. Xu, L. Chordia, Remediation of metal-bearing aqueous waste streams via direct carbonation, *Energy Fuels* 15 (2) (2001) 256–262.
- Rai S y otros, (2012). “Neutralization and utilization of red mud for its better waste management”. *Environmental Science*, 6, 13-33.

- Román A, Torres F, (2011).” Estudio de la influencia de la variación de la fuente de oxígeno y del pretratamiento de la estructura metálica del catalizador estructurado en el reformado autotérmico del metano”. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Rubinos G, (2007).” Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos”. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela, España.
- S.A. Rackley, Carbon Capture and Storage, Elsevier, 2010.
- Seifritz, W. CO₂ disposal by means of silicates. Nature. Vol. 345, 1990, p. 486.
- T.D. Burchell, R.R. Judkins, Passive CO₂ removal using a carbon fibre composite molecular sieve, Energy Conserv. Manag. 37 (6–8) (1996) 947-954.
- Wang S, Ang H y Tadó M. (2008) “Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes”. Chemosphere, 72, 1621-1635.
- Yadav S y otros, (2010). “Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mu”. Journal of Hazardous Materials, 176, 1044–1050.

APENDICE A

A continuación se presenta la hoja de datos de seguridad y composición del agente aglutinante Nyacol utilizado en el presente Trabajo Especial de Grado.



SAFETY DATA SHEET

NYACOL® AL20, AL20DW

REVISION: 6/12/2013
SUPERSEDES: 12/17/2012

Section 1: Identification:

Identification of Substance: Aluminum Hydroxide Oxide
 Product Name: NYACOL® AL20 and AL20DW
 Synonym: Colloidal Alumina. Alumina dispersion in water.
 CAS Number: 24623-77-6
 Company Identification: Nyacol Nano Technologies, Incorporated
 Megunko Road, P.O. Box 349, Ashland, MA 01721 U.S.A.
 508-881-2220

In Case of Emergency: CHEMTREC: 800-424-9300
 24 Hours/Day: 7 Days/Week

E-mail Contact: info@nyacol.com
 Internet: www.nyacol.com
 Recommended Use: Ceramics. Textiles. Papermaking.
 Restrictions on Use: For industrial use only, not for food, drug or home use.

Section 2: Hazard(s) Identification

Health	Environmental	Physical
Acute toxicity, Dermal (Category 5)	Not a dangerous substance	Not a dangerous substance
Corrosion/Damage/Irritation Eye (Category 2B)		

GHS label element including precautionary statements: P102 Keep out of reach of children.
 P311 Do NOT induce vomiting. P311 Call a POISON CENTER or doctor/physician if ingested.
 Signal Word / Pictogram: Warning No pictogram required.
 Emergency Overview: White liquid. No odor. Keep spills out of surface waters.
 OSHA Hazards: Not applicable.
 Primary routes of entry: Inhalation. Absorption.
 Target organs: Skin. Eyes.

Hazard Statement(s): List Out	Precautionary Statement(s): List Out
H320 – Causes eye irritation.	P264 – Wash face, hands and any exposed skin thoroughly after handling. P305+P351+P338 – IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present an easy to do. Continue rinsing. P337+P313 – If eye irritation persists, get medical advice/attention.
H313 – May be harmful in contact with skin.	P312 – Call a POISON CENTER or doctor/physician if you feel unwell.

Section 3: Composition / Information on Ingredients

Component Name:	CAS Number	Exposure Limits	Percent By Weight
Aluminum Hydroxide Oxide:	24623-77-6	2 mg/M ³	20 - 25
Nitric Acid:	7697-37-2	5 mg/M ³	<1
Water	7732-18-5	None.	75 - 79
Component Name:	EINECS Number	RTECS Number	REACH Number
Aluminum Hydroxide Oxide:	246-368-8	BD0950000	05-2117294577-26-0000
Nitric Acid:	231-714-2	QU5775000	05-2117294593-32-0000
Water	231-791-2	ZC0110000	None.

Figura N° 49: Hoja de datos de seguridad y composición del Nyacol (1/4)



SAFETY DATA SHEET NYACOL® AL20, AL20DW

REVISION: 6/12/2013
SUPERSEDES: 12/17/2012

Synonyms: Colloidal Alumina, Alumina dispersion in water.
Impurities: None known.
Stabilizing Additives: None known.

Section 4: First-Aid Measures

Eye Contact: Immediately flush eyes with plenty of water for at least 15 minutes. Hold eyelids apart while flushing to rinse entire surface of the eye and lids with water. If irritation persists, get medical attention.

Skin Contact: In case of contact, wash with soap and water. Remove contaminated clothing. Wash clothing before reuse.

Inhalation: Remove person from exposure source. Consult medical professional.

Ingestion: Give water. Do not induce vomiting unless directed by medical professional. Seek medical professional. Never give anything by mouth to an unconscious person.

Advice to Physicians: No recommendations.

First Aid Facilities: Eye wash station.

Section 5: Fire-Fighting Measures

Flammability of the product: Material will not burn in a fire. Containers can build pressure if exposed to heat or fire.

Extinguishing Media: All are acceptable. Cool containers with water spray.

Not Suitable: None known.

Protective Equipment: Wear standard full firefighter turn-out gear (full bunker gear) and respiratory protection (SCBA).

Special Hazard Arising from the Chemical: None known.

Section 6: Accidental Release Measures

Personal Precautions and PPE: Eye protection and impervious gloves. An approved air-purifying respirator should be worn if dust or mist is present.

Environmental Precautions: Water contamination should be avoided.

Method for Cleaning Up:

Spill: Contain spill or leak with sand, clay or absorbents. Recover liquid for recycle or disposal. Do not allow spills into sewers or surface waters. Place absorbents, waste products and contaminated soil into containers for disposal.

Section 7: Handling and Storage

Precautions During Handling: Avoid generating mist or dust during use.

Storage: Store in cool, dry area. Do not freeze.

Section 8: Exposure Controls / Personal Protection

Ingredient(s): NYACOL® AL20 and AL20DW

Engineering Controls: Use exhaust ventilation to keep airborne concentrations below exposure limits.

Hygiene Measures: Change contaminated clothing. Wash hands after working with substance.

Personal Protective Equipment (PPE):

Figura N° 50: Hoja de datos de seguridad y composición del Nyacol (2/4)



SAFETY DATA SHEET NYACOL® AL20, AL20DW

REVISION: 6/12/2013
SUPERSEDES: 12/17/2012

Respiratory:	When respiratory protection required or concentrations are unknown, use an approved air-purifying respirator equipped with dust cartridge.
Hands:	Wear impervious gloves such as neoprene.
Eyes:	Wear approved safety glasses.
Skin:	Wear clean body-covering clothing; impervious gloves such as neoprene.
Environmental Exposure Controls:	Adverse effects of this material on the environment have not been evaluated. Proper disposal techniques to isolate and recover material should be implemented.

Section 9: Physical and Chemical Properties

Appearance (Physical State, Color):	White liquid. AL20 and AL20DW are water-based materials.
Odor:	None.
Vapor Pressure:	2260 kPa (17 mm Hg) at 20° C water.
Density:	1200 kg/M ³
pH:	4
Boiling Point:	100° C (212° F) water
Freezing Point:	0° C (32° F) water
Flashpoint:	None.
Oxidizing Properties:	Not an oxidizer.
Solubility(ies):	Soluble in all proportions.
Specific Gravity:	1.2 (water = 1)
Volatile by Weight:	75 - 80
Viscosity:	<15 cP
Partition coefficient:	Not applicable.
Explosion Limits:	Not applicable.
Evaporation Rate:	Slow (Butyl Acetate = 1).

Section 10: Stability and Reactivity

Chemical Stability:	NYACOL® AL20 and AL20DW are stable under normal ambient and anticipated storage and handling conditions.
Conditions to Avoid:	No recommendation.
Incompatible Materials:	Not available.
Hazardous Decomposition Products:	Oxides of nitrogen.
Hazardous Polymerization:	Will not occur.

Section 11: Toxicological Information

LD₅₀, Rat, Oral:	Aluminum Hydroxide Oxide: >2000 mg/kg
	Nitric Acid: >90 mL/kg
	Water: None reported.
Acute Effects:	
Skin Contact:	Irritant. No published data available. Dry skin has been reported.

Figura N° 51: Hoja de datos de seguridad y composición del Nyacol (3/4)



SAFETY DATA SHEET NYACOL® AL20, AL20DW

REVISION: 6/12/2013
SUPERSEDES: 12/17/2012

Eye Contact:	Irritant. No published data available. Should be irritating based on pH.
Inhalation:	Not available.
Ingestion:	Not available.
Target Organ Effects:	Acute.
Chronic Effects:	None known.
Medication Conditions Aggravated by Over-exposure:	No data available.
Carcinogenicity:	No classification data on carcinogenic properties of this material is available from the EPA, IARC, NTP, OSHA, or ACGIH.

Section 12: Ecological Information

Ecotoxicity (aquatic and terrestrial):	Not available.
Persistence and degradability:	Not available.
Bioaccumulative potential:	Not available.
Mobility in Soil:	Not available.
Acute Aquatic Toxicity:	Not available.
Chronic Aquatic Toxicity:	Not available.
Environmental Effects:	Not available.
Other Adverse Effects:	Not available.

Section 13: Disposal Considerations

This information presented only applies to the materials as supplied. The identification based on characteristic(s) or listing may not apply if the material has been used or otherwise contaminated. It is the responsibility of the waste generator to determine the toxicity and physical properties of the material generated to determine the property waste identification and disposal methods in compliance with applicable regulations. Disposal should be in accordance with applicable regional, national and local laws and regulations.

Disposal Considerations:	Evaporate water from sol and dispose of the solids in a landfill.
United States:	Not a RCRA regulated waste.

Section 14: Transport Information

U.S. Department of Transportation (DOT):	
Proper Shipping Name:	NYACOL® AL20 and AL20DW
Hazard Class:	Not regulated United Nations (UN) Number. Not applicable.
UN/NA Number:	Not applicable, does not meet dangerous goods criteria.
Transport Hazard Class(es):	Not applicable, does not meet dangerous goods criteria.
Packing Group:	Not applicable, does not meet dangerous goods criteria.
ICAO/IATA:	Not applicable, does not meet dangerous goods criteria.
IMO Shipping Name:	Not applicable, does not meet dangerous goods criteria.
IATA Shipping Name:	Not applicable, does not meet dangerous goods criteria.
ADR Shipping Name:	Not applicable, does not meet dangerous goods criteria.
RID Shipping Name:	Not applicable, does not meet dangerous goods criteria.
Labels Required:	Not applicable.
Special Precautions:	None.
International Maritime Organization (IMDG):	Not applicable, does not meet dangerous goods criteria.

Figura N° 52: Hoja de datos de seguridad y composición del Nyacol (4/4)

APENDICE B

A continuación se presenta la hoja de datos utilizada para la preparación de los slurry.

Slurry 1 (900 °C) (C1)							
Lodo rojo	40%	Liquido	60%	Tiempo (h)	24		
liquido							
Nyacol	10%			pH	9,5 (Básico)		
Agua	90%			hora inicio	11,5		
				Hora culminación	23,5		
BASE (gr)		400					
Lodo rojo (gr)	160	Liquido (gr)	240				
		Nyacol (gr)	24				
		Agua (gr)	216				
LR (gr)							
A	20,17	0					
B	15,08	35,25					
C	25,04	60,29					
D	25,11	85,4					
E	25,37	110,77					
F	26,08	136,85					
G	11,93	148,78					
H	12,38	161,16					
Agua (gr)							
A	46,56	0					
B	48,93	95,49					
C	48,78	144,27					
D	49,47	193,74					
E	22,3	216,04					
Nyacol (gr)							
A	24,002						
centrifuga	5 min	30%	inicio	11:12	1145	12:35	03:43
			fin	11:17	1150	12:40	03:48

Figura N° 53: Hoja de datos para la preparación de los slurry.

APENDICE C

A continuación se presenta la hoja de cálculo utilizada para determinar la caída de presión de las estructuras de lodo rojo.

verdes	900
--------	-----

altura de la esponja(m)	0,053		
Densidad del CCL ₄ (Kg/m ³)	1595		
Altura(cm)	0,04		
Altura(m)	0,0004		
ΔP (Pa)	6,25878	Pa/m	118,090189
ΔP (Psi)	0,00090752	Psi/m	0,01712308
ΔP (bar)	0,00062588	Bar/m	0,01180902

gris	900
------	-----

altura de la esponja(m)	0,053		
Densidad del CCL ₄ (Kg/m ³)	1595		
Altura(cm)	0,07		
Altura(m)	0,0007		
ΔP (Pa)	10,952865	Pa/m	206,65783
ΔP (Psi)	0,00158817	Psi/m	0,02996539
ΔP (bar)	0,00109529	Bar/m	0,02066578

Figura N° 54: Hoja de cálculo para determinar la caída presión de las estructuras de lodo rojo.

APENDICE D

A continuación se presenta la hoja de cálculo utilizada para determinar la resistencia mecánica de las estructuras de lodo rojo.

verdes	900
--------	-----

radio (m)	0,022
área (m ²)	0,001520534
masa antes de la fractura (kg)	5,1
Gravedad (m/s ²)	9,81
RM (Pa)	32903,56338
RM (Psi)	4,77101669
RM (Bar)	3,290356338

gris	900
------	-----

radio (m)	0,022
área (m ²)	0,001520534
masa antes de la fractura (kg)	2,4
Gravedad (m/s ²)	9,81
RM (Pa)	15484,02983
RM (Psi)	2,245184325
RM (Bar)	1,548402983

Figura N° 55: Hoja de cálculo para determinar la caída presión de las estructuras de lodo rojo.

APENDICE E

A continuación se presenta el esquema de la Balanza Cahn 1000 utilizada para determinar la remoción del dióxido de carbono de manera estática.

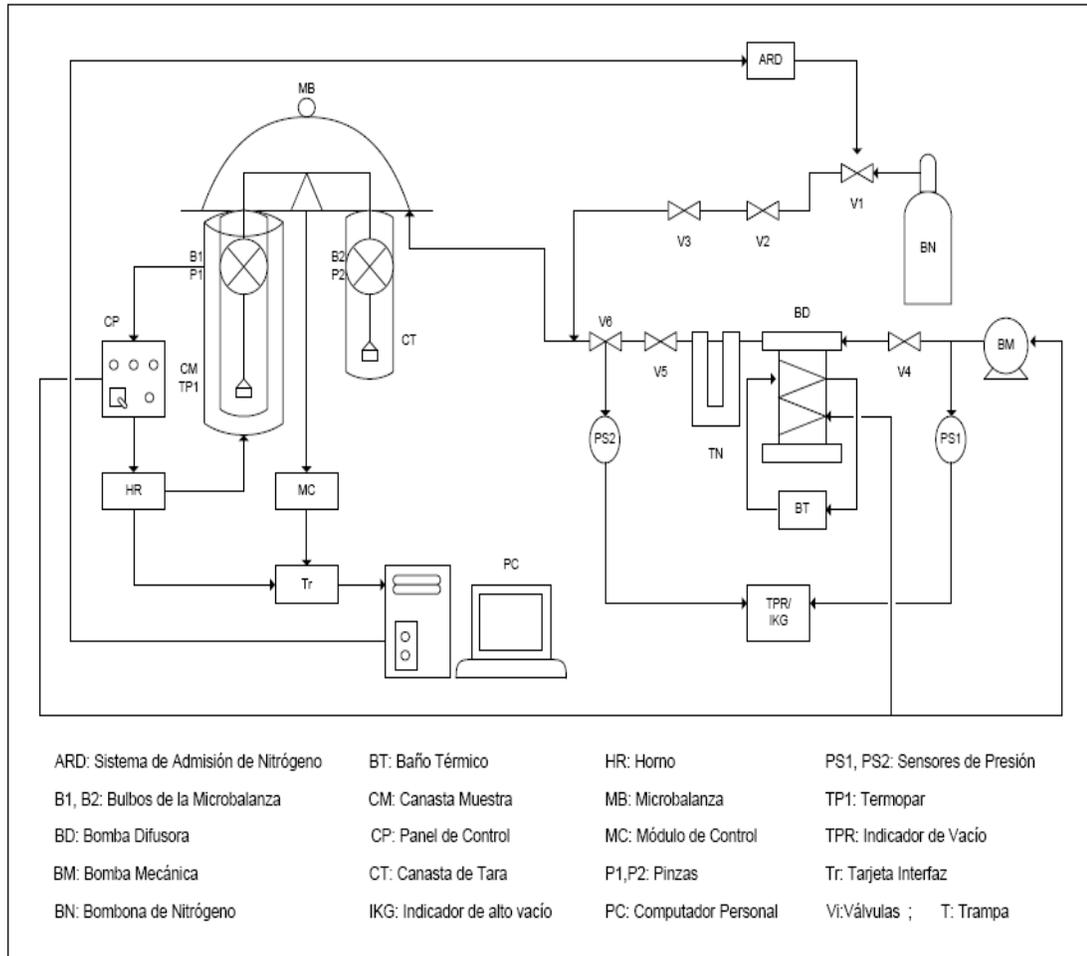


Figura N° 56: Diagrama del sistema de la microbalanza Cahn 1000