

**PROPUESTA DE IMPLEMENTACIÓN DE LOGÍSTICA INVERSA DE LAS
AGUAS AGRIAS DE LA REFINERÍA DE CARTAGENA**

JUAN CARLOS CASTAÑO

**UNIVERSIDAD ANTONIO NARIÑO CARTAGENA
FACULTAD DE INGENIERIA
PROGRAMA DE INGENIERÍA INDUSTRIAL
CARTAGENA DE INDIAS D. T. y C.**

2020

**PROPUESTA DE IMPLEMENTACIÓN DE LOGÍSTICA INVERSA DE LAS
AGUAS AGRIAS DE LA REFINERÍA DE CARTAGENA**

JUAN CARLOS CASTAÑO

Proyecto de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Industrial

Director
Rafael Ugarriza Diaz
Ingeniero Industrial
Magister Gestión Logística

**UNIVERSIDAD ANTONIO NARIÑO CARTAGENA
FACULTAD DE INGENIERIA
PROGRAMA DE INGENIERÍA INDUSTRIAL
CARTAGENA DE INDIAS D. T. y C.**

2020

RESUMEN

En el presente documento se realiza una propuesta de implementación de logística inversa de las aguas agrias en la Refinería de Cartagena. A fin de lograr su reutilización en otros procesos a partir de un tratamiento previo con hidróxido de sodio o soda caustica.

Para alcanzar este objetivo, inicialmente se realizó una recopilación de información operacional del método de despojo actual por arrastre de vapor. En el cual se encontró que para el mes de marzo del 2019 no se cumplió con la concentración de amoníaco requerida (<40ppm) para su aprovechamiento en otras unidades.

Seguido a esto, se evaluó el proceso de despojo de amoníaco con soda caustica a escala laboratorio como método de implementación de la logística inversa. Para lo cual, se tomaron muestras del agua de salida de la torre despojadora y se usó soda a diferentes concentraciones. Cuyos resultados, permitieron alcanzar un porcentaje de remoción de nitrógeno amoniacal del 96.8%.

Finalmente, se realizó una evaluación económica para comparar los costos por procesamiento de 249.660.000 galones anuales de agua agria de ambos métodos. Donde, se obtuvo un valor de US\$ $2,44 \times 10^6$ por despojo de vapor frente a un valor de US\$ $9,98 \times 10^6$ empleando la soda#1 y US\$ $19,96 \times 10^6$ empleando la soda#2. Además, si se implementa el método con soda, la empresa ahorraría US\$ $28.793,55 \times 10^6$ en agua cruda y US\$ $16.488.170,5 \times 10^6$ por tratamientos previos a vertimientos.

ABSTRACT

In this document, a proposal is made for the implementation of reverse logistics for sour water at the Cartagena Refinery. In order to achieve its reuse in other processes from a previous treatment with sodium hydroxide or caustic soda.

To achieve this objective, a compilation of operational information was initially carried out on the current steam stripping method. In which it was found that for the month of March 2019 the required ammonia concentration (<40ppm) was not met for its use in other units.

Following this, the ammonia stripping process with caustic soda was evaluated on a laboratory scale as a method of implementing reverse logistics. For which, samples of the water of exit of the tower offal were taken and soda was used to different concentrations. Whose results, allowed to reach a percentage of ammoniacal nitrogen removal of 96.8%.

Finally, an economic evaluation was carried out to compare the processing costs of 249,660,000 gallons of sour water per year for both methods. Where a value of US\$ $2,44 \times 10^6$ was obtained per steam stripping versus a value of US\$ $9,98 \times 10^6$ using soda # 1 and US\$ $19,96 \times 10^6$ using soda # 2. In addition, if the method with soda is implemented, the company would save US\$ $28.793,55 \times 10^6$ in raw water and US\$ $16.488.170,5 \times 10^6$ for pre-discharge treatments.

CONTENIDO

	Pág.
1 EL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	10
1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	10
1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	11
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3 JUSTIFICACIÓN.....	13
4 MARCO DE REFERENCIA	14
4.1 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN	14
4.1.1 Título: Estado del arte de las tecnologías más utilizadas en las refinerías de américa para el tratamiento de aguas residuales	14
4.1.2 Título: Aplicación de la tecnología water pinch para Minimizar aguas residuales sulfurosas en una refinería de petróleo	15
4.1.3 Título: La logística inversa: análisis sobre la importancia y el valor agregado para el sector industrial de Colombia.....	16
4.1.4 Título: propuesta para la eliminación de h ₂ s proveniente del craqueo catalítico a través de la simulación de diferentes columnas de destilación	16
4.2 ANTECEDENTE HISTÓRICO	17
4.2.1 Una Breve historia de la logística inversa	17
4.2.2 Historia del Tratamiento del Agua	18
4.3 MARCO TEÓRICO	18
4.3.1 La logística inversa, definición, beneficios y barreras	18
4.3.2 Descripción del Proceso de Tratamiento de Aguas Agrias	19
4.3.3 Métodos de Tratamiento de Aguas Agrias	22
4.3.4 Concentración de Amoniaco e ion Amonio en Función del pH	24
4.4 MARCO LEGAL.....	25
4.5 MARCO CONCEPTUAL.....	26
5 DISEÑO METODOLÓGICO	28
5.1 TIPO Y ENFOQUE DE INVESTIGACIÓN	28

5.2	POBLACIÓN Y MUESTRA.....	28
5.2.1	Muestra	28
5.3	FUENTES DE INFORMACIÓN.....	30
5.3.1	Fuentes Primarias	30
5.3.2	Fuentes Secundarias	30
5.4	PROCESAMIENTO DE LA INFORMACIÓN.....	30
5.4.1	Población	30
5.5	TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN	30
	Investigación documental	30
6	RESULTADOS	32
6.1	RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN OPERACIONAL.....	32
6.2	DIAGNÓSTICO DEL MÉTODO ACTUAL DE DESPOJO CON VAPOR RESUMEN DE RESULTADOS OPERACIONALES DEL MÉTODO DE DESPOJO POR VAPOR EN LA U-037	32
6.3	MÉTODO OPERACIONAL PROPUESTO DE DESPOJO DE AMONIACO (NH ₃) CON HIDRÓXIDO DE SODIO PARA LA IMPLEMENTACIÓN DE LA LOGÍSTICA INVERSA	33
6.4	ANÁLISIS DE LOGÍSTICA INVERSA DE AGUAS DESPOJADAS	34
6.5	ANÁLISIS DE VIABILIDAD ECONÓMICA.....	36
7	CONCLUSIONES	39
8	RECOMENDACIONES.....	40
9	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de proceso de la unidad de tratamiento de aguas agrias de la Refinería	21
Figura 2. configuración Petlyuk para mezclas ternarias.....	24
Figura 3. Diagrama de aprovechamiento de aguas despojadas	35
Figura 4. Diagrama isométrico de aprovechamiento de aguas agrias	36

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Porcentaje de concentración de amoniaco e ion amonio en función del pH.	25
Tabla 2. Marco legal de la investigación	26
Tabla 3. Recopilación de muestras químicas	29
Tabla 4. Técnicas de recolección de información	30
Tabla 5. Flujos en gpm de las corrientes de entrada a la U-037 para tratamiento.	32
Tabla 7. Carga en barriles por día	32
Tabla 8. Consumo en lb/gal	33
Tabla 9. Concentración de NH ₃ (ppm) en el agua despojada	33
Tabla 10. Análisis químico de muestras	33
Tabla 11. Agua de despojo aprovechada para el consumo de las unidades de Crudo, Coker y Cracking.....	34
Tabla 12. Tipos de vapores industriales	36
Tabla 13. Precio de vapores industriales por kilolibras	37
Tabla 14. Costos por carga de agua cruda en las unidades de Cracking, Coker y Crudo	37
Tabla 15. Costos y ahorro despojo por vapor vs soda.....	38

INTRODUCCIÓN

La logística puede definirse como todos los procesos organizados para efectuar una actividad, procesos que deben estar enmarcados bajo acciones que fomenten un desarrollo sostenible, en consecuencia, se hace necesaria la reutilización, reprocesamiento, reciclaje o disposición adecuada de los residuos y es allí donde se empieza a hablar de logística inversa.

Conociendo todos los beneficios de aplicar logística inversa en el presente proyecto se dispone de una secuencia coordinada de procesos que hagan posibles el tratamiento de aguas con nitrógeno amoniacal y compuestos similares, para una posterior reutilización de aguas residuales.

Teniendo en cuenta, las especificaciones establecidas en los manuales operativos, las condiciones de diseño de los equipos de proceso, la calidad de los productos, la integridad humana y el cuidado del medio ambiente. Se hace necesario desarrollar alternativas que ayuden a cuidar todos los factores descritos. Por tal razón, en el presente trabajo de investigación, se realizará un análisis del tratamiento químico con soda caustica para evaluar la remoción de amoniaco en las corrientes agrias producidas en la refinería, a fin de garantizar el cumplimiento de las condiciones requeridas para su reutilización en unidades como Cracking, Coker y Crudo, reducir costos de operación y cuidar la preservación del medio ambiente.

1 EL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

El amonio o ion amonio es un ion cargado positivamente cuya fórmula química es NH_4^+ . Proviene de la disolución en agua del amoníaco (NH_3) que constituye una base débil y que reacciona con los protones (H^+) presentes en el agua, que son ácidos de Bronsted, para formar iones amonio que constituyen un ácido débil (Qué es el amoníaco).

El amoníaco y este tipo de compuestos, en la industria, son provenientes de los condensados de vapor que no pueden ser dispuestas al ambiente y tampoco reutilizadas en procesos de refinación, por lo que se requiere un tratamiento para poder ser vertidas a los sistemas de aguas aceitosas o reutilizadas en otros servicios y no provocar contaminación ambiental (Torrez y Gutiérrez, 2017).

Estas aguas se convierten en una gran problemática ya que requieren tratamientos extremadamente rigurosos que permitan la total eliminación de los componentes contaminantes lo que requiere tecnología de alta gama o tecnología con un alto consumo energético. La composición de estas aguas puede variar dependiendo del tipo de crudo o procesos de la refinería, estas generalmente contienen “900 mg/L de H_2S , 2000 mg/L NH_3 ; 200 mg/L de fenoles y 15 mg/L de cianuro”¹; cabe aclarar que estos no son los únicos compuestos presentes, pero son los más relevantes (Martínez y Cárdenas, 2015).

Según la literatura consultada, este efluente de agua puede ser purificado con: oxidación con aire en torres a temperaturas mayores de 200°F, intercambio iónico, despojo con gas combustible o despojo con vapor en columnas de platos o empacadas. Estos procesos son llevados a cabo en columnas despojadoras donde el número de platos depende del compuesto que se quiere separar ya sea el H_2S o el NH_3 ya que son estos los que se presentan en mayor cantidad.

Actualmente, en la Refinería de Cartagena se aplica el método de despojo por vapor y en ocasiones no se alcanza la eficiencia deseada en el proceso para su aprovechamiento. Según los aportes realizados en otros estudios, se afirma que frecuentemente, las columnas despojadoras usadas en este método presentan distintos problemas de taponamiento, obstrucción de líneas, corrosión y consumo energético a lo largo del tiempo (Martínez y Cárdenas, 2015).

En la unidad de tratamiento de aguas agrias se presenta una falla en la calidad del agua tratada, por el aumento en un 60% por encima del diseño propuesto de la carga de producto en la torre despojadora afectando la condición normal de operación que corresponde a una carga entre 200 y 300 gpm, teniendo como efecto

inmediato aumento en la tasa de vapor utilizado para despojo principalmente de amoníaco y ácido sulfhídrico (Refinería de Cartagena, 2015).

Sin embargo, el incremento del vapor no permite despojar el amoníaco (NH_3). Ya que, de acuerdo a las concentraciones establecidas en el manual de proceso según la resolución 0883 del 1 de enero del 2019 de las Autoridades Nacionales de Licencias Ambientales (ANLA), el parámetro de calidad (<40 ppm), se está superando con valores entre 50 a 100 ppm. Lo que con lleva, a que el agua sea descartada y enviada a la unidad de tratamiento de aguas residuales, evitando su reutilización y ocasionando el aumento constante de la reposición de agua para lavado y disolución de las sales en las cimbras de las torres despojadoras de la unidad de Cracking y Destilación de Crudo.

Teniendo en cuenta la problemática descrita anteriormente, se propone la implementación de una logística inversa para el aprovechamiento o reutilización de aguas agrias en otros procesos de la Refinería de Cartagena, para lo cual, se analizará el despojo de Amoníaco con soda caustica en la unidad aguas agrias de la empresa como tratamiento previo a su reutilización y ofreciendo otra alternativa de mejora con respecto al proceso de despojo actual.

1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

¿Qué parámetros técnicos, conceptuales, económicos y ambientales se deben tener en cuenta para la realización de una propuesta implementación de logística inversa en las aguas agrias de la Refinería de Cartagena?

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Realizar una propuesta de implementación de logística inversa de las aguas agrias residuales de la Refinería de Cartagena.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Elaborar un diagnóstico de las aguas residuales de los procesos de la refinería, para ver la concentración de amoníaco requerida (<40ppm) para la logística inversa de las aguas agrias residuales de la planta industrial de Cartagena.
- Proponer el método operacional de despojo de amoníaco (NH₃) con hidróxido de sodio, para la implementación de la logística inversa de las aguas agrias de la Refinería de Cartagena S.A.
- Evaluar la viabilidad económica de la propuesta de logística inversa a implementar en las aguas agrias de la Refinería de Cartagena a través de un análisis comparativo entre la rentabilidad del método actual de despojo en la U-037 VS el método de estudio con Soda caustica.

3 JUSTIFICACIÓN

La Refinería de Cartagena S.A. es considerada como la refinería más moderna de Latinoamérica, es un complejo industrial robusto e íntegro, en donde todas sus unidades están interconectadas y organizadas en diferentes departamentos. Las cuales, a su vez, cuentan con diferentes plantas que se encargan de un tratamiento diferente del crudo. (Refinería de Cartagena, 2015).

Una de estas unidades, es la U-037 o Unidad de tratamiento de aguas agrias. Las aguas agrias o amargas son aguas resultantes de procesos principalmente de refinación o tratamiento que contienen cantidades altas de Amoniaco (NH_3), trazas de sulfuro de hidrogeno (H_2S), fenoles y posiblemente HCN.

Cada refinería posee un método para el tratamiento de aguas amargas. Las operaciones industriales exigen eficiencia en los procesos para evitar pérdidas económicas, ambientales y humanas causadas generalmente por los disturbios operacionales que aumentan al llevar a cabo actividades que no cumplen con los parámetros de calidad, seguridad y medio ambiente en los procesos operativos (Martínez y Cárdenas, 2015).

El nitrógeno amoniacal en medios acuático ocasiona eutrofización y consiste en el crecimiento descontrolado de algas en el medio acuático. Esto se debe a que el nitrógeno es, junto con el fósforo, el principal nutriente que necesitan las plantas para desarrollarse. Las algas se reproducen rápidamente al disponer de gran cantidad de nutrientes, lo que provoca que consuman gran cantidad de oxígeno. Al haber menos oxígeno disponible, muchas especies del medio acuático mueren a causa de la anoxia provocada por las algas. Además del aumento de la biomasa y el consiguiente empobrecimiento de la diversidad de especies, la eutrofización provoca un empeoramiento de la calidad del agua (Torrez y Gutiérrez).

Teniendo en cuenta, las especificaciones establecidas en los manuales operativos, las condiciones de diseño de los equipos de proceso, la calidad de los productos, la integridad humana y el cuidado del medio ambiente. Se hace necesario desarrollar alternativas que ayuden a cuidar todos los factores descritos y optimicen procesos. Por tal razón, en el presente documento se propone la implementación de una logística inversa para la reutilización de aguas agrias en la Refinería de Cartagena. Para la implementación de esta logística, se realizará un análisis del tratamiento químico con soda caustica para evaluar la remoción de amoniaco en las corrientes agrias producidas, a fin de garantizar el cumplimiento de las condiciones requeridas para su reutilización en unidades como Cracking, Coker y Crudo, reducir costos de operación y cuidar la preservación del medio ambiente.

4 MARCO DE REFERENCIA

4.1 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

Título: Estado del arte de las tecnologías más utilizadas en las refinerías de américa para el tratamiento de aguas residuales

Autores: Kelly Johana Torrez Orellano y María Laura Gutiérrez Rodríguez

Universidad: San Buenaventura, Departamento de Ingeniería Química Colombia

Año: 2017

Objetivo general:

Estructurar el estado del arte de las tecnologías utilizadas en las refinerías de América entre los años 2000 – 2017 identificando tendencias de aplicación; para ello se dividirá en pre-tratamiento, tratamiento primario, secundario y terciario.

Objetivos específicos

- Definir los tipos de aguas residuales que existen en la industria de refinación y petroquímica.
- Revisar los efectos negativos ocasionados por las aguas residuales producidas en las refinerías.
- Identificar las tendencias y metodologías de aplicación más utilizadas en las refinerías de América para el tratamiento de aguas residuales.
- Describir el funcionamiento de algunos de los sistemas de tratamiento de aguas de producción que han sido utilizados comúnmente en la industria petrolera en América entre los años 2000 y 2017.

En este trabajo se hace una revisión bibliográfica realizada al estado del arte de las tecnologías implementadas en las principales refinerías de Colombia, Perú, Brasil y México mostrando similitudes en lo referente a las plantas de tratamiento de aguas residuales; estas coinciden en la utilización de métodos o tecnologías empleadas. Los procedimientos se describen a lo largo del artículo y se analizan los diversos tipos de procesos que para las autoras son los más acertadas o apropiados para el tratamiento de aguas residuales en las refinerías.

Título: Aplicación de la tecnología water pinch para Minimizar aguas residuales sulfurosas en una refinería de petróleo

Autores: Gabriel Orlando Lobelles Sardiñas, Eduardo Julio López Bastida, Julio Pedraza Gárciga y Leidis Debora Mira

Revista: Centro de azúcar

Año: 2017

Objetivo general

Aplicar la metodología de integración de procesos, Water Pinch a una unidad despojadora de aguas agrias como proceso unitario de una refinería de petróleo, para minimizar la cantidad de aguas residuales sulfurosas y disminuir la contaminación de la bahía que recibe estos residuales.

Objetivos específicos

- Identificar el consumo y generación mínima de agua fresca y residual.
- Evaluar el volumen de aguas residuales sulfurosas generadas en la refinería de petróleo de Cienfuegos.
- Identificar vías de recuperación y reutilización del agua teniendo en cuenta la concentración de contaminantes.
- Aplicar el software Wáter Pinch para la distribución optimizada de aguas sulfurosas para la reutilización en otros procesos.

En este trabajo se hace una propuesta tecnológica del Software Water Pinch para el análisis de una planta despojadora de aguas agrias con el fin de identificar que parte del agua despojada por la planta puede usarse y reutilizarse en otros procesos. Esta técnica utiliza avanzados algoritmos para identificar las mejores opciones de reutilización, redistribución y tratamiento de efluentes. El método plantea las siguientes estrategias (Lobelles y López, 2016).

El análisis e identificación del consumo y generación mínima de agua fresca y residual diseñando un diagrama de flujo del sistema de agua, seleccionando los contaminantes claves, se desarrolla el análisis Pinch para determinar coincidencias óptimas entre las fuentes y las demandas con el software apropiado, por último, se halla el punto Pinch y se consideran las modificaciones del proceso regenerativo para garantizar las condiciones óptimas de reutilización.

Título: La logística inversa: análisis sobre la importancia y el valor agregado para el sector industrial de Colombia

Autores: Santiago Bustos Arias y Edgar tafur peña

Año: 2017

Objetivo general

Exponer los impactos positivos de implementar procesos de logística inversa en el sector industrial

Objetivos específicos

- Definir logística inversa.
- Exponer el uso de la logística inversa en la industria colombiana.
- Estudiar la logística inversa en la producción de papel a partir del bagazo de caña

En este artículo se exponen los impactos positivos de implementar procesos de logística inversa en el sector industrial como una alternativa amigable y autosuficiente para dar soluciones inmediatas a algunas problemáticas medioambientales, agregando valor al sistema productivo de las empresas.

Título: propuesta para la eliminación de h₂s proveniente del craqueo catalítico a través de la simulación de diferentes columnas de destilación

Autores: Sandra Lorena Alonso Martínez y Héctor Oswaldo Cárdenas Ayala

Universidad: Fundación universidad de América -programa de ingeniería química

Año: 2015

Objetivo general

Desarrollar una propuesta para la eliminación de H₂S proveniente del craqueo catalítico a través de la simulación de diferentes configuraciones de columnas de destilación.

Objetivos específicos

- Determinar el modelo termodinámico que rige el comportamiento de los componentes de las aguas agrias en la configuración de columnas de destilación.
- Simular secuencias de destilación rigurosas que permitan representar la configuración Petlyuk y diferentes ajustes que permitan la convergencia de la simulación.
- Determinar la secuencia de columnas de destilación que represente el consumo energético para el tratamiento de aguas agrias.

En este artículo se exhibe una configuración con acoplamiento térmico completo que está compuesta por un pre-fraccionador el cual no tiene condensador y re hervidor; y una columna principal. El diseño de la configuración Petlyuk para el tratamiento de aguas agrias se basa principalmente en la separación de la mezcla $H_2S - NH_3 - H_2O$ con el fin de obtener productos con alta pureza y con requerimientos energéticos bajos.

4.2 ANTECEDENTE HISTÓRICO

Una Breve historia de la logística inversa

La logística tiene sus inicios en la historia militar. “La referencia más antigua de la logística militar aparece entre los años 2900 y el 2800 A.C con el libro Sun Tsu: El Arte de la Guerra”. Durante la década de los 50’s las empresas tenían dificultades para hacer llegar a sus clientes los productos, eran capaces de producir y vender, pero tenían problemas con su distribución.

Durante la década de los 60’s se enfocaron en dar solución a los problemas de distribución que se venían acarreado enfocándose en los medios de transporte que se usarían en la entrega, en la década de los 80’s los directivos vieron que si podían reducir los tiempos de respuesta a los clientes, además podían mejorar la rentabilidad de las compañías y a su vez se empezó a gestionar los materiales para darle un mejor manejo a los inventarios y así reducir los gastos de mantenimiento de inventario, paralelo a esto los ecologistas acusaban a los países industrializados de afectar la ecología y medio ambiente por no tener un control de sus desechos y residuos de esta manera se empieza a hablar de lo que se conocería como logística inversa.

Por último, en la década de los 90’s con la globalización se exigía que las empresas fueran capaces de gestionar de manera efectiva la cadena de abastecimiento para

así poder asegurar el cumplimiento a los clientes en cualquier parte del mundo (Bustos y Tafur, 2017).

Historia del Tratamiento del Agua

Los seres humanos han almacenado y distribuido el agua durante siglos. Hace aproximadamente 7000 años en Jericó (Israel) el agua almacenada en los pozos se utilizaba como fuente de recursos de agua, además se empezaron a desarrollar los sistemas de transporte y distribución del agua. Este transporte se realizaba mediante canales sencillos, excavados en la arena o las rocas y más tarde se comenzarían a utilizar tubos huecos. Alrededor del año 3000 A.C., la ciudad de Mohenjo-Daro (Pakistán) utilizaba instalaciones de distribución y necesitaba un suministro de agua muy grande. En la antigua Grecia el agua de escorrentía, agua de pozos y agua de lluvia eran utilizadas desde épocas muy tempranas. Debido al crecimiento de la población se vieron obligados al almacenamiento y distribución (mediante la construcción de una red de distribución) del agua. El agua utilizada se retiraba mediante sistemas de aguas residuales, a la vez que el agua de lluvia. Los griegos fueron de los primeros en tener interés en la calidad del agua. Ellos utilizaban embalses de aireación para la purificación del agua (Historia del tratamiento de agua, 2020).

4.3 MARCO TEÓRICO

La logística inversa, definición, beneficios y barreras

El término logística se define primeramente en la antigua Grecia en el año 489 a.C. como «hacer algo lógico», pero esto se refiere solamente al significado como palabra. En general, las definiciones de logística han evolucionado destacando su carácter integrador y sistémico a lo largo de más de 50 años lo cual no ha pasado con el término de logística inversa, puesto que se ha estado profundizando en ello desde hace poco más de diez años.

Es usual ver en la empresa moderna como se recuperan productos o materiales de sus clientes ya sea para extraerles valor o como servicios de postventa. A este proceso se le llamó logística inversa por Luttwak (1971), y hoy es la parte descrita por algunos autores como la tendencia del suministro inverso, dónde los fabricantes inteligentes están diseñando procesos eficaces para reusar sus productos (Feal, 2015).

En la logística inversa se pueden identificar cuatro clases de redes básicas: la directamente reutilizable, la de refabricación, la de reparación y la de reciclaje. Los tipos de redes inversas pueden clasificarse según la motivación para la reutilización: legal (medioambiental) y económica (recuperar el valor del producto usado); según el tipo de artículo recuperado (embalajes, componentes de repuestos y artículos domésticos); según la forma de reutilización (reparación, renovación, reciclaje,

reprocesamiento, canibalización y reutilización) y según los actores implicados (productor, consumidor, reciclador y recogedor).

En principio se puede observar que existen ciertas fuerzas que incentivan el uso de la logística inversa, entre estas destacan tres categorías:

1. Razones económicas (directa e indirecta).
2. Razones legislativas.
3. Razones de responsabilidad extendida (Feal, 2015).

Descripción del Proceso de Tratamiento de Aguas Agrias

El propósito de la unidad de Aguas Agrias (U-037) es llevar a cabo el proceso de despojos del amoniaco y ácido sulfhídrico de todas las corrientes de aguas agrias no fenólica de la refinería. La unidad está diseñada para procesar 500 gpm nominales de agua ácida, como productos, la unidad entrega agua despojada con una concentración menor de 5 ppm de H₂S en peso y menos de 50 ppm en peso de NH₃, además de un gas ácido que contiene H₂S y NH₃ el cual puede ser enviado hacia las unidades U-123 o U-124, para su posterior tratamiento.

Actualmente, la Unidad de tratamiento de aguas agrias (U-037) procesa aproximadamente 475 gpm procedente de la Unidad de Destilación de Crudo y Vacío (U-100), Unidad de Hidrotratamiento de Naftas (U-111), Unidad de Coquización Retardada (U-107) y la Unidad de Cracking (U-002) como se muestra en la Figura 1.

i) Sistema de Almacenamiento

Las corrientes de las unidades en mención, llegan al Tambor Acumulador de Aguas Agrias D-303 a una temperatura aproximada de 102 °F y 50 psig. La presión del agua ácida se reduce a aproximadamente 7 psig; a medida que entra en el tambor D-303, se evaporan hidrocarburos livianos en la corriente de aguas agrias de carga, llegando al Tambor Acumulador de Aguas Agrias D-303, para homogenización y recuperación de los hidrocarburos livianos que vienen con las aguas agrias (Refinería de Cartagena, 2015).

ii) Operación en el Tanque de Aguas Agrias (TK-2302)

Las aguas agrias acumuladas en el D-303 son succionadas por las bombas de aguas agrias, y enviadas hacia el tanque de almacenamiento de agua ácida fenólica a un flujo controlado, el cual trabaja en cascada con un controlador de nivel. El sistema cuenta con una línea de Bypass al TK-2302 enviando las aguas agrias directamente al intercambiador carga/fondos E-301. El tanque, tiene la facilidad de recibir diésel liviano de la U-146 para absorber cualquier cantidad de H₂S o amoniaco que se pueda desprender de la corriente de aguas agrias. También, tiene

la facilidad de inyección de nitrógeno para mantenerlo libre de oxígeno (Refinería de Cartagena, 2015).

iii) Operación en la Torre Despojadora (T-302)

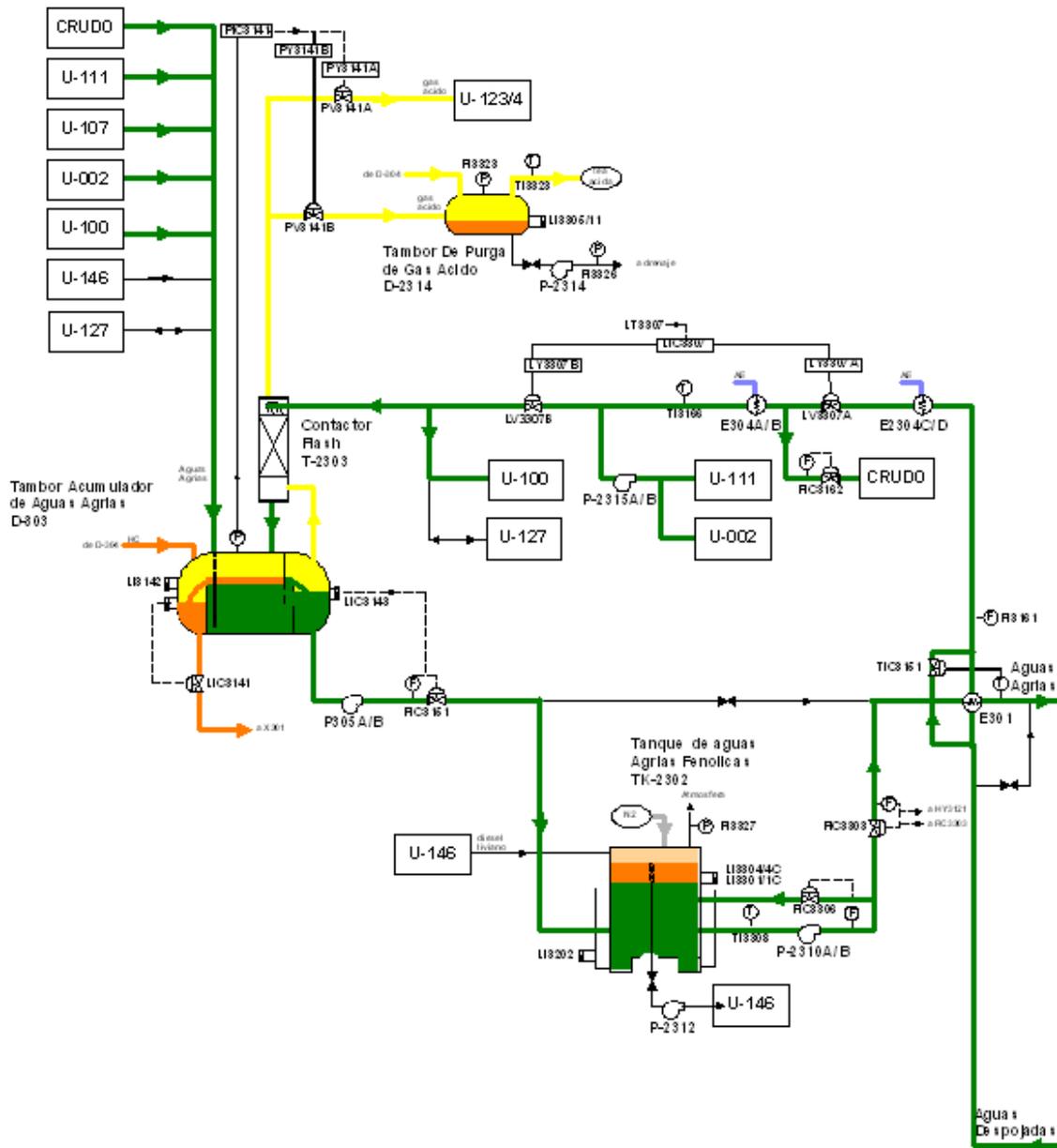
Las aguas agrias son succionadas por la parte inferior del TK-2302 por bombas de carga hacia la torre despojadora T-302 a una temperatura aproximada de 103 °F. Esta Torre tiene un sistema de tres lechos de relleno estructurado con el fin de procesar el aumento de alimentación de agua ácida. El agua ácida se alimenta en el separador en la mitad del lecho superior y medio. En esta torre, se dan operaciones en dos circuitos:

En el circuito de fondo, las aguas agrias que entran a la T-302 a través de los aspersores ubicados en la parte inferior del primer lecho de relleno estructurado, descienden y entran en contacto con los vapores que ascienden de los fondos; el agua llega al fondo de la torre y su flujo se direcciona al lado casco del re hervidor tipo kettle, el cual tiene una capacidad de transferencia de calor de 75.56 MBTU/h., donde recibe calor del vapor de 50 psig, que ingresa por el lado tubos; al recibir este calor parte de las aguas agrias despojadas se vaporizan y ascienden nuevamente a la parte inferior de los lechos estructurados o sección de empaque de la torre, poniéndose en contacto con los líquidos que descienden para efectuar el despojo de H₂S y NH₃ (Refinería de Cartagena, 2015).

En el circuito de cima, Los gases ricos en H₂S y NH₃, salen de la cima de la T-302 después de ser despojados en la columna a una temperatura de 258 °F y 25 psig; con una composición aproximada de 3,9% porcentaje en peso de H₂S y 9,7 % porcentaje en peso de NH₃. En el lecho empaquetado cuentan con la facilidad de inyección de polisulfuro de amonio a través de la descarga de las bombas del sistema de inyección de polisulfuro para evitar la corrosión en la línea de cima.

Los daños relacionados con la absorción y permeación de hidrógeno en el metal es mínimo a pH de 7 e incrementa tanto a altos y bajos pHs. En la corriente de cima de la torre despojadora, se tiene presencia de cianuro de hidrógeno (HCN), el cual aumenta el pH en la fase acuosa. Por esta razón se tiene la inyección de polisulfuro con el objetivo de que reaccione con el HCN, produciendo tiocianato de amonio (Refinería de Cartagena, 2015).

Figura 1. Diagrama de proceso de la unidad de tratamiento de aguas agrias de la Refinería



Fuente: Refinería de Cartagena (2015). Manual de descripción de procesos de la unidad de tratamientos de cracking. Cartagena.

Métodos de Tratamiento de Aguas Agrias

Existen un sin número de métodos para el tratamiento de aguas agrias, La aplicación de un método u otro depende fundamentalmente de la concentración del contaminante y del caudal del efluente.

4.3.1.1 Soda Caustica

La soda caustica es empleada en las refinerías de petróleo y otras industrias químicas, ya que es un agente despojador de impurezas como el ácido sulfhídrico, mercaptanos, ácidos naftenicos, tiofenoles, tiocresoles, tioxilenoles y algunos otros compuestos en menor proporción como carbonatos, amoniaco, fenoles y cianuros que si no son eliminados pueden causar graves problemas de corrosión en los equipos y en la desactivación de catalizadores, afectando así la calidad del producto final en varios aspectos como olor, color, consistencia, viscosidad, entre otros (Torrez y Gutiérrez. 2017).

Cuando la soda caustica ha cumplido su tarea de retirar los contaminantes adquiere el nombre de gastada, por lo tanto, las sodas gastadas son corrientes líquidas que se generan en las refinerías y provienen del lavado cáustico y el endulzamiento de hidrocarburos con la finalidad de remover o transformar compuestos de azufre. Se forman debido a la extracción de componentes ácidos a partir de corrientes de hidrocarburos y contienen una alta concentración de DQO, sulfuros, compuestos aromáticos (fenoles totales), cianuro de hidrogeno, dióxido de carbono y un pH elevado; estas características le confieren una clasificación como material peligroso y que hace difícil su manipulación y tratamiento (Torrez y Gutiérrez. 2017).

Estos compuestos ácidos se absorben en el reactivo, y la solución cáustica gastada resultante no puede regenerarse. Como resultado, estos compuestos ácidos absorbidos contenidos en la solución cáustica deben ser purgados de forma intermitente o continúa del sistema de tratamientos cáusticos y reemplazados por cáusticos frescos. Las sodas gastadas se envían al tratamiento de aguas residuales, donde se envía a razón de dos galones por minuto y se mezclan con 500 galones por minuto de agua residual, para luego si someterse a los procesos disponibles en la planta tratadora de agua dependiendo también si la soda es sulfhídrica, fenólica o nafténica (Torrez y Gutiérrez. 2017).

4.3.1.2 Software Water Pinch

Se utiliza el Software Water Pinch para el análisis de una planta despojadora de aguas agrias con el fin de identificar que parte del agua despojada por la planta puede usarse y reutilizarse en otros procesos. Esta técnica utiliza avanzados algoritmos para identificar las mejores opciones de reutilización, redistribución y tratamiento de efluentes. Para emplear este método se utilizan tres estrategias (Lobelles, López, Pedraza y Debora, 2016).

Análisis: Identificar el consumo y generación mínima de agua fresca y residual, respectivamente. (Determinación del punto Pinch). La estrategia consta de tres pasos:

El primero, consiste en diseñar un diagrama de flujo del sistema de agua, con todos los puntos donde se utiliza el agua y donde se genera el agua residual. El balance de agua de la instalación define los datos adecuados para el análisis Pinch y determina las fuentes de agua y las demandas (Lobelles y otros, 2016).

El segundo se trata de seleccionar los contaminantes claves, partiendo de que contaminante es cualquier propiedad que impida la reutilización directa de una corriente de aguas residuales. Se elige el diseño de concentraciones máximas permisibles para las demandas y el mínimo práctico para las fuentes. Esto requiere la colaboración de expertos en las tecnologías pertinentes (Lobelles y otros, 2016).

En el tercero, se desarrolla el análisis Pinch para determinar coincidencias óptimas entre las fuentes y las demandas con el software apropiado. Se identifica el punto Pinch y se consideran las modificaciones del proceso regenerativo para garantizar las condiciones óptimas de reutilización. Repetir el paso 3 hasta que el diseño práctico haya evolucionado (Lobelles y otros, 2016).

Se debe diseñar una red de agua industrial para los flujos mínimos de agua fresca y residual, a través de la reutilización, regeneración y recirculación de las aguas de proceso y efectuar cambios en el proceso modificando la red de agua técnica existente para maximizar su reutilización y minimizar la generación de la residual.

Existen diferentes formas de desarrollar la metodología Water Pinch en una industria, entre ellas el perfil límite de agua establecido por Uneptie.org en 1998. Este es un método gráfico que propone una sola fuente de agua. El racionamiento consiste en que un proceso puede tener aguas efluentes que suplan las necesidades de otro proceso. La construcción de la única curva compuesta comienza caracterizando las corrientes, cuyo proceso admita más carga de contaminantes (fuentes, en el caso de estudio) y las corrientes que, por necesidades del proceso, necesiten deshacerse de las cargas contaminantes (demandas, en el caso de estudio). Después de caracterizar las corrientes, se calculan las cantidades de carga contaminante que se transfiere de la corriente de demanda a la corriente fuente. Estos datos permiten representar gráficamente todos los valores de masa transferida.

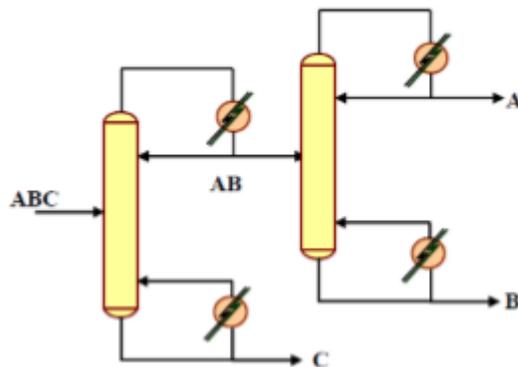
4.3.1.3 Columna Petlyuk

Es una configuración con acoplamiento térmico completo que está compuesta por un pre-fraccionador el cual no tiene condensador y rehervidor; y una columna principal, en donde las corrientes de vapor y líquido que salen de la primera columna (pre-fraccionador), están conectadas directamente con la segunda columna. Como se observa en la figura, el pre-fraccionador realiza una división entre los

componentes livianos y pesados teniendo en cuenta su punto de ebullición, mientras que el componente que tenga un punto de ebullición medio se distribuye naturalmente entre los productos superiores e inferiores de la columna. El diseño de la configuración Petlyuk para el tratamiento de aguas agrias se basa principalmente en la separación de la mezcla $H_2S - NH_3 - H_2O$ con el fin de obtener productos con alta pureza y con requerimientos energéticos bajos.

Este sistema es termodinámicamente eficiente con respecto a otras configuraciones (Alfonso y Cárdenas, 2015). En la Figura 2, se muestra la configuración Petlyuk para mezclas ternarias.

Figura 2. Configuración Petlyuk para mezclas ternarias



Fuente: Alonso Martínez, S. y Cárdenas Ayala, H. (2015). Propuesta para la eliminación de H_2S proveniente del craqueo catalítico a través de la simulación de diferentes columnas de destilación. Bogotá, Trabajo de grado (Ingeniero químico). Fundación universidad de América.

Dado que la tecnología wáter pinch y las columnas Petlyuk requieren el uso de software especiales y la selección de condiciones estrictas para su funcionamiento, simulaciones para su implementación en programas comerciales como Aspen en el caso de petlyuk, están sujetas a una continua revisión para mantener las condiciones ideales en las que los métodos expuestos se ejecutarían, se requiere un amplio conocimiento teórico, aplicación de relaciones matemáticas para el cálculo de variables de operación y un personal altamente calificado en el manejo de tales mecanismos. Dicho esto, resulta más práctico y ventajoso seleccionar el método de tratamiento de aguas agrias con soda para futura implementación en la Refinería de Cartagena.

Concentración de Amoniac e ion Amonio en Función del pH

La concentración de una solución que contenga amoniaco e iones amonio va a depender principalmente del pH de la disolución. Si el pH es alto, dominaran los grupos OH^- y por tanto la especie predominante será el amoniaco (NH_3). Mientras

que si el pH es bajo dominarán los grupos H⁺ y la especie predominante será el ion amonio (NH₄⁺).

En la Tabla 2, pueden verse las proporciones en tanto por ciento de la concentración de cada especie (amoníaco e ion amonio) dependiendo del pH de la disolución suponiendo una disolución de amoniaco en agua pura. Como es lógico, los resultados son idénticos para la Reacción 1.1 y para la Reacción 1.2 ya que corresponden a las mismas especies implicadas. A un pH natural del agua (pH = 7), la mayor parte del amoniaco se encuentra disociado en forma iónica. A la suma de las concentraciones de amonio y amoniaco se la conoce como nitrógeno amoniacal y se representa como NH₃-N (A. Cid, 2014).

Tabla 1. Porcentaje de concentración de amoniaco e ion amonio en función del pH

Reacción 1.1 - $H^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+$													
pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
% NH ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.06	0.56	5.32	35.97	84.89	98.25	99.82	99.98
% NH ₄ ⁺	100.0	100.0	100.0	100.0	99.99	99.94	99.44	94.68	64.02	15.11	1.75	0.18	0.02
Reacción 1.2 - $NH_4^+ + OH \rightarrow NH_3 + H_2O$													
pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
% NH ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.06	0.56	5.32	35.97	84.89	98.25	99.82	99.98
% NH ₄ ⁺	100.0	100.0	100.0	100.0	99.99	99.94	99.44	94.68	64.02	15.11	1.75	0.18	0.02

Fuente: A. Cid (2014). Estudio de viabilidad de un proceso de eliminación de amonio mediante electrooxidación en la EDAR Valle del Vinalopó (Elda). (Tesis de Master). Universidad de Alicante.

4.4 MARCO LEGAL

Teniendo en cuenta que todos los componentes de la investigación deben satisfacer criterios referentes a la salud ocupacional, seguridad de procesos, estándares de ingeniería entre otros, a continuación, se enmarcan en las diferentes normas que los regulan:

Tabla 2. Marco legal de la investigación

NTC 1486	Norma Técnica Colombiana
Ley 99 de 1993	Gestión y conservación del medio ambiente y los recursos naturales renovables, organización del Sistema Nacional Ambiental SINA.
DECRETO 3930 DE 2010	Decreto para usos del agua y residuos líquidos y se dictan otras disposiciones.
Ley 2811 de 1974	Código Nacional de Recursos Naturales.
EPA	Environmental Protection Agency
ISO	International Standard Organization
NTC-ISO 9001:2015.	Sistemas de gestión de la calidad. requisitos

Fuente: elaboración propia

4.5 MARCO CONCEPTUAL

LA LOGÍSTICA INVERSA: es una modalidad de la logística definida como “el proceso de planificación, implantación y control de forma eficiente y al costo óptimo del flujo de materias primas, materiales en curso de producción y productos acabados, así como el de la información relacionada, desde el punto de consumo hacia el punto de origen con el objeto de recuperar el valor de los materiales o asegurar su correcta eliminación”. (Logística Inversa, 2020).

AGUAS AGRIAS: las aguas agrias o amargas son aguas resultantes de procesos principalmente de refinación o tratamiento que contienen cantidades altas de amoníaco (NH₃), trazas de sulfuro de hidrogeno (H₂S), fenoles y posiblemente HCN provenientes de los condensados de vapor que no pueden ser dispuestas al ambiente y tampoco reutilizadas en procesos de refinación.

LA REFINERIA DE CARTAGEBA: la Refinería de Cartagena es hoy un gran complejo industrial y de refinación, vital para la industria y la economía nacional, la seguridad energética del país y la producción de combustibles limpios.

Su origen se remonta a 1957 cuando fue construida por Exxon, como un complejo de refinación de combustibles para suplir la demanda de la costa Caribe. Luego, en 1974 fue adquirida por Ecopetrol.

A finales de los años 90 el Gobierno nacional advirtió que el país necesitaba mejorar su capacidad de refinación y que la demanda internacional y nacional de combustibles exigía productos más eficientes y amigables con el medio ambiente lo cual llevó a la ampliación y modernización de Reficar porque de esta manera se reducía la importación de combustibles (Historia de la refinería de Cartagena, 2020).

5 DISEÑO METODOLÓGICO

5.1 TIPO Y ENFOQUE DE INVESTIGACIÓN

El tipo de investigación es mixta, ya que permite realizar experiencias a escala laboratorio junto al método de estudio de caso. El método de estudio de caso, tiene en cuenta una gran variedad de fuentes, ya sean cualitativas o cuantitativas. Los documentos con los que se puede trabajar incluyen, entrevistas directas, registros de archivos, observación directa, observación de los participantes e instalaciones u objetos físicos.

5.2 POBLACIÓN Y MUESTRA

5.2.1 Muestra

Teniendo en cuenta que la simulación de una torre despojadora no es una tarea fácil de realizar a escala laboratorio, para llevar a cabo el método experimental y análisis del porcentaje de amoníaco y grado de acidez se tomaron muestras y calentaron hasta lograr una pérdida de volumen, de tal forma, que fuera posible simular una unidad de despojo, obtenida por concepto técnico y ensayo y error. Esto en el mes de marzo 2019.

El proceso inició tomando una muestra a la salida de la torre despojadora para el análisis del porcentaje de amoníaco y grado de acidez, presente en la misma (muestra N°1). Posteriormente, al agua de salida de la torre, o muestra N°1, se le adicionará soda caustica (NaOH) a dos concentraciones distintas denotadas como: Soda #1 y Soda #2. Lo que dará como resultado las muestras N° 2 y 3 respectivamente.

La muestra N° 4, fué la mezcla de la muestra N°1 más las muestra con pH más bajo entre N° 2 y 3 después de ser despojadas. Seguido a esto, una vez obtenida la muestra 4. Se le realizó una nueva adición de la Soda #1 y Soda #2. Lo que dió como resultado, la obtención de las muestras N° 5 y 6.

Cabe destacar, que a todas las muestras obtenidas de la 1 – 6 (ver Tabla 3), se le realizó un control del grado de acidez, de la concentración de amoníaco en ppm presente y del porcentaje de nitrógeno amoniacal removido (NH₃-N) en caso de que aplique. A continuación, se describen las concentraciones de sodas a utilizar, los procesos de análisis de nitrógeno amoniacal y despojos de laboratorio.

✓ Concentración en Sodas Causticas

Soda#1: se adicionaron 0.6 ml de soda 3.54 g/ 100 ml a 150 ml de los tipos de muestra. Con esta relación se tiene alrededor de un 0.01416 % de soda en los tipos de muestra.

Soda#2: se adicionaron 1.2 ml de soda 3.54 g/ 100 ml a 150 ml de los tipos de muestra. Con esta relación se tiene alrededor de un 0.02832 % de soda en los tipos de muestra. La solución tiene una concentración de 5.3 Be.

✓ Análisis de Nitrógeno amoniacal

Se llevó a cabo método normalizado o estándar 4500-NH3. En el método, se destila la muestra primero llevándola con un buffer de borato y con solución 6N de NaOH a pH de 9.5. El destilado se recoge sobre solución de ácido bórico y posteriormente es titulado con Ácido sulfúrico.

✓ Despojo de Laboratorio

Se calentó, con una plancha de calentamiento a tasa moderada, un beaker de 250 mL de capacidad con 100 a 200 mL de muestra hasta que un 30% a 50% de muestra se haya evaporado. Al finalizar se deja reposar y enfriar y se reconstituye el volumen perdido para tener 100% con agua tipo 1 (desmineralizada).

Tabla 3. Recopilación de muestras químicas

N° Muestra	Tipo de muestra	Equipo	Tipo de análisis
1	Agua Salida	Torre despojadora (T-302)	pH, NH ₃ y % (NH ₃ -N).
2	Agua salida + Soda#1	Lab	pH, NH ₃ y % (NH ₃ -N).
3	Agua salida + Soda#2	Lab	pH, NH ₃ y % (NH ₃ -N).
4	Agua salida + Despojo lab con menor N° pH	Lab	pH, NH ₃ y % (NH ₃ -N).
5	Muestra N°4 + Soda #1	Lab	pH, NH ₃ y % (NH ₃ -N).
6	Muestra N°4 + Soda #2	Lab	pH, NH ₃ y % (NH ₃ -N).

Fuente: elaboración propia

5.3 FUENTES DE INFORMACIÓN

5.3.1 Fuentes Primarias

Las fuentes de información primaria están conformadas por toda la información operacional requerida para el desarrollo de la investigación, como datos operacionales tomados en situ, PDF, Manuales de operación y tomas de muestras de aguas agrias obtenidas de la población de estudio.

5.3.2 Fuentes Secundarias

Conformadas por todos los medios impresos que se utilizaron para conseguir la información pertinente que llevó al desarrollo de la investigación, estos medios fueron: libros, trabajos de grados de diferentes universidades, nacionales e internacionales; Artículos científicos y páginas de internet.

5.4 PROCESAMIENTO DE LA INFORMACIÓN

La información y datos que se obtuvieron por medio de las fuentes anteriormente señaladas, fueron procesadas y analizadas a través de herramientas informáticas como Microsoft Excel, lo cual permite la tabulación e interpretación de la información disponible, con el fin de presentar de una mejor manera las consideraciones pertinentes que permita realizar una propuesta de logística inversa a las aguas agrias de la Refinería de Cartagena.

5.4.1 Población

La población de estudio son las aguas de la unidad de aguas agrias de la Refinería de Cartagena U-037 ya que dicha unidad se encarga del tratamiento de las aguas agrias por despojo de vapor y se requiere analizar y evaluar el método de inyección de soda caustica para la disminución de los componentes contaminantes.

5.5 TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN

Tabla 4. Técnicas de recolección de información

Item	Técnica	Instrumento
1	Investigación documental	Fichas de contenido

Item	Técnica	Instrumento
2	Investigación por Observación Directa	Lista de Chequeo
3	Investigación por experimentación	Toma de muestras

Fuente: elaboración propia

6 RESULTADOS

6.1 RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN OPERACIONAL

Para aplicar la propuesta de logística inversa inicialmente se recopiló toda la información operación del proceso. A continuación, en la Tabla 5. Se presenta los flujos volumétricos en galones por minuto de las aguas agrias que se envían a tratamiento a la U-037. Además, las concentraciones en ppm de H₂S y NH₃ detectadas en cada una de ellas.

Tabla 5. Flujos en gpm de las corrientes de entrada a la U-037 para tratamiento

Unidades	U-111	U-107	U-002	U-100
Flujo en (gpm)	109	5	165	196
NH ₃ (ppm)	5790	29.9	6180	15
H ₂ S (ppm)	4270	1200	4120	300

Fuente: Elaborada por los autores

6.2 DIAGNÓSTICO DEL MÉTODO ACTUAL DE DESPOJO CON VAPOR RESUMEN DE RESULTADOS OPERACIONALES DEL MÉTODO DE DESPOJO POR VAPOR EN LA U-037

Según los datos operacionales proporcionados por la empresa para el mes de marzo del 2019. En la Tabla 6,7,8 se representan los datos de carga, eficiencia y calidad del proceso de despojo con vapor en la T 302.

i) Carga

Tabla 6. Carga en barriles por día

CARGA (BPD)	
Plan	Real
502	424

ii) Eficiencia

Tabla 7. Consumo en lb/gal

CONSUMO LP [lb/gal]	
Plan	Real
2.6	2.6

iii) Calidad

Tabla 8. Concentración de NH₃ (ppm) en el agua despojada

NH₃ (ppm)	
Plan	Real
Max 50	100

Según los reportes anteriores, la Unidad de tratamiento de aguas agrías cumple con las condiciones de diseño y operación establecidas excepto por los resultados obtenidos para el despojo de amoníaco (Ver Tabla #8), donde se puede observar, que no se cumplió con el límite de nitrógeno amoniacal en el agua despojada, ya que el máximo es de 50ppm y se reporta un valor de 100 ppm. Esto básicamente se debe a la presencia de sales termoestables y al contenido de hidrocarburo que llega al sistema de despojo afectando la solubilidad de la especie, en el agua.

6.3 MÉTODO OPERACIONAL PROPUESTO DE DESPOJO DE AMONIACO (NH₃) CON HIDRÓXIDO DE SODIO PARA LA IMPLEMENTACIÓN DE LA LOGÍSTICA INVERSA

Para seleccionar el método más viable para el despojo de amoníaco de las aguas agrías inicialmente, se realizaron análisis químicos a las muestras de aguas agrías extraídas a la salida de la torre despojadora.

Tabla 9. Análisis químico de muestras

N° Muestra	pH	NH₃ (ppm)	% Remoción de Nitrógeno Amoniacal
1	9.51	195.5	No aplica
2	7.96	77.04	60.06%
3	9.67	195.5	No aplica
4	11.98	195.5	No aplica
5	7.98	54.62	72.1%
6	11.41	6.33	96.8%

De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 9, se puede observar que la muestra N° 1 tomada a la salida de la torre despojadora, presenta una concentración de amoníaco del 195.5 ppm. Una vez fue realizado el despojo de amoníaco a escala laboratorio, se encontró una disminución en el pH y se alcanzó un porcentaje de remoción de NH₃-N del 60.06%.

Teniendo en cuenta la descripción realizada en el proceso experimental y de acuerdo a estudios previo, se considera que un mayor número de pH favorece la formación de amoníaco. Por lo cual, se seleccionó la muestra N°2 que registró menor número de pH. para realizar la segunda adición de las sodas #1 y #2 junto al agua despojada por la torre.

Por otro lado, según los valores reportados en la muestra N° 3 la concentración de amoníaco se mantuvo constante, que corresponde a la mayor cantidad de soda utilizada en los despojos. Finalmente, los resultados para la muestra N°5 y N°6 resultaron más favorables, ya que, después de la segunda adición de soda #2 en la muestra N°4, se alcanzó una remoción de nitrógeno amoniacal del 96.8%.

6.4 ANÁLISIS DE LOGÍSTICA INVERSA DE AGUAS DESPOJADAS

De acuerdo a los valores reportados en la recopilación operacional, cuando el agua agria cumple con los parámetros establecidos para su reutilización, esta es aprovechada en las unidades de Cracking, Crudo y Coker cuyas cantidades en galones por minuto están representadas en la Tabla 11.

Tabla 10. Agua de despojo aprovechada para el consumo de las unidades de Crudo, Coker y Cracking

Unidades	Crudo	Coker	Cracking
Flujo en (gpm)	300	80	80

Por otro lado, en la Figura 3 y 4. Se realiza una representación gráfica del aprovechamiento del agua tratada que se realiza en estas unidades, destacando los equipos que hacen uso de estas con sus respectivos flujos volumétricos. Siendo la unidad de Crudo, la que de mayor demanda con un valor de 300 gpm.

En el caso de la U-100, se aprovecha en los desaladores D001 y D002. En la U-111 se envía al intercambiador E-101 y en la U-002 como agua de lavado en el intercambiador E-2617. La U-143 o Unidad de tratamiento de aguas residuales representa la segunda opción para la administración y tratamiento de aguas que no cumplan con las condiciones requeridas para su reutilización, antes de ser vertidas a la Bahía de Cartagena.

Figura 3. Diagrama de aprovechamiento de aguas despojadas

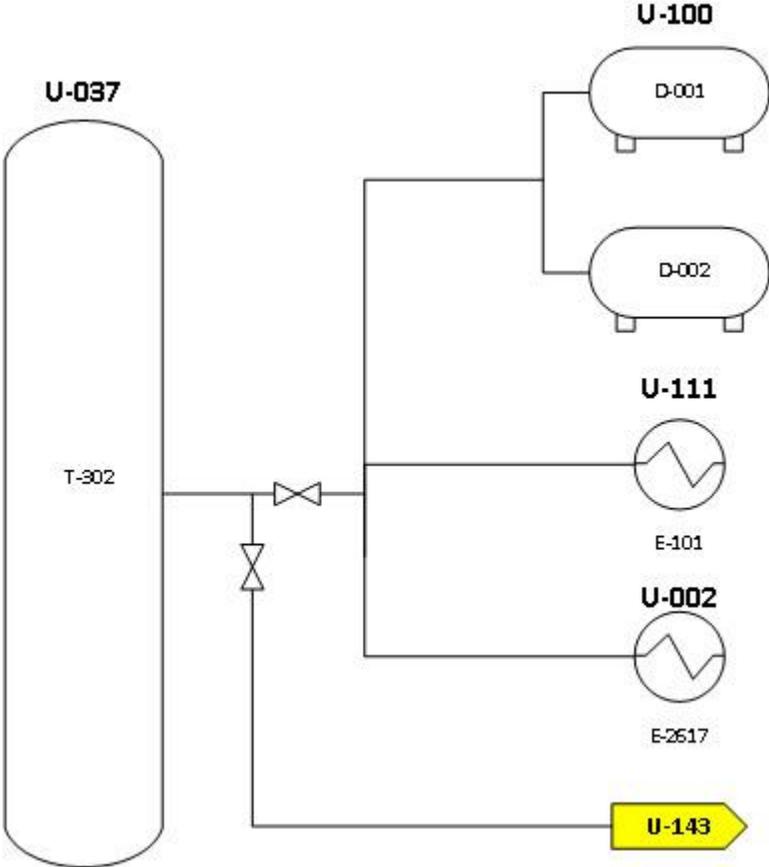
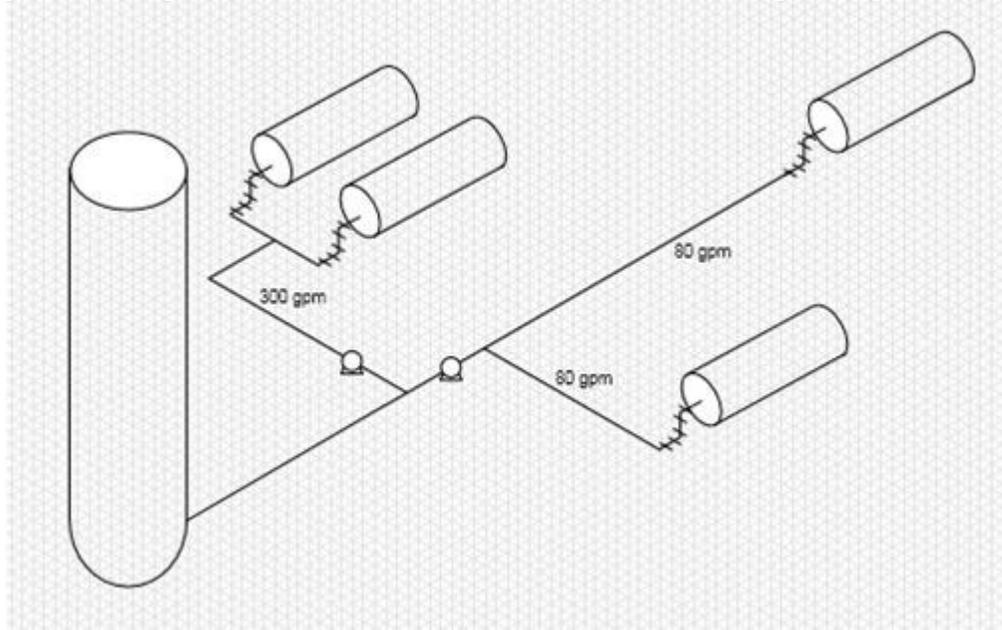


Figura 4. Diagrama isométrico de aprovechamiento de aguas agrias



6.5 ANÁLISIS DE VIABILIDAD ECONÓMICA

Actualmente, la Refinería de Cartagena emplea el método despojo por vapor para el tratamiento de las aguas agrias, a continuación, se describen los costos operacionales del proceso actual vs la propuesta de despojo de amoniaco con soda caustica para la implementación de logística inversa.

i) Costos por despojo por vapor

Para el cálculo de los costos por consumo de vapor para el despojo de amoniaco se hace necesario relacionar los datos de la Tabla 12 y 13 asociadas a los tipos de vapores con los que se trabaja en la industria y sus respectivos valores en dólares. Según descripción del proceso de tratamiento de aguas agrias consignado en el manual de operación de la unidad, las presiones empleadas para llevar a cabo el despojo con vapor son de 150 Psig, Lo que corresponde a vapor de media que circula a través de la torre a un flujo de 240.561 lb/h.

Tabla 11. Tipos de vapores industriales

Presión (Psig)	600	150	50
Vapor (Klb)	Alta	Media	Baja

Tabla 12. Precio de vapores industriales por kilolibras

Presión de vapor (Psig)	Alta	Media	Baja
Precio Vapor Klb (US\$)	5,9	3,7	3,02

La carga de galones al año de la unidad de aguas agrias está estimada en 249.660.000 y el consumo de vapor es de 2,6 libras por cada galón, lo que implica un consumo de 649.116 klb a un costo de US\$ $2,44 \times 10^6$ anual.

ii) Costos por Consumo de agua Crudo para la Operación de Unidades

De acuerdo a los valores operacionales reportados en el resumen de parámetros de la U-037, en ocasiones el proceso no es lo suficientemente eficiente para disminuir las concentraciones de amoniaco requeridas para reutilizar en otras unidades. Lo que implica el uso de agua cruda para suplir las necesidades de operación de las mismas. Según los valores reportados por la Refinería, el costo de un galón de agua cruda es de US\$ 173,36.

Anualmente en la unidad de Cracking y Coker se emplearían 420.480 galones y en la unidad de Crudo 157.680.000 galones lo cual representa un costo de US\$ $72,89 \times 10^6$ en las unidades de Cracking y Coker y en la de Crudo US\$ $27.335,65 \times 10^6$ en total si el agua agria se reutilizara, la refinería de Cartagena se estaría ahorrando US\$ $28.793,55 \times 10^6$ anuales en agua cruda como se observa en la Tabla 6.

Tabla 13. Costos por carga de agua cruda en las unidades de Cracking, Coker y Crudo

	Cracking	Coker	Crudo
Galones anuales	420.480	420.480	157.680.000
Costo anuales (US\$)	$72,89 \times 10^6$	$72,89 \times 10^6$	$27.335,65 \times 10^6$

iii) Costos Tratamiento de Aguas Agrias con Soda Caustica

El costo de implementar la soda caustica para disminuir la concentración de amoniaco es de US\$ 0,26 por cada kg de soda a 50° Be a razón de 0.001 kg / h. De acuerdo a las condiciones establecidas en la fase de experimentación. En el caso de la soda#1, la inyección para tratar 249.660.000 galones anuales, sería necesario adicionar 0,15 kg de KOH a 1 galón, es decir, que a una carga de 249.660.000 se

deberán inyectar 37.449.000 kg de soda anuales aproximadamente, lo que resulta en costo de US\$ $9,98 \times 10^6$ anuales.

Para la soda#2 se emplea el doble de kg por lo tanto se duplicaría el costo en US\$ $19,96 \times 10^6$ anuales.

iv) Costos Tratamiento de Aguas Residuales

El despojo por vapor no es eficiente para disminuir la concentración de nitrógeno amoniacal según las normas ambientales para el vertimiento de aguas agrias, así que es necesario enviar dichas aguas a la planta de tratamiento de aguas residuales y esto a su vez también implica un costo, anualmente se estarían enviando 249.660.000 galones a tratamiento con un valor de US\$ $16.488.170,5 \times 10^6$ cada año.

v) Ahorro de la Empresa por Implementación del Despojo de Amoniacos con Soda Caustica vs Despojo por Vapor

Actualmente el despojo de nitrógeno amoniacal por vapor le representa anualmente a la empresa un costo de US\$ $2,44 \times 10^6$, adicionalmente gasta US\$ $28.793,55 \times 10^6$ en agua cruda y un valor de US\$ $16.488.170,5 \times 10^6$ por el tratamiento del agua residual para el vertimiento a los sistemas de agua. En total, se está hablando de una suma de US\$ $16.516.966,49 \times 10^6$ frente a un valor de US\$ $9,98 \times 10^6$ empleando la soda#1 o US\$ $19,96 \times 10^6$ empleando la soda#2, por lo cual se tiene un ahorro de US\$ $16.516.956,51 \times 10^6$ y US\$ $16.516.946,53 \times 10^6$ con la soda #1 y soda #2 respectivamente. Las deducciones aquí descritas se presentan en la Tabla 15.

Tabla 14. Costos y ahorro despojo por vapor vs soda

Concepto	Costo despojo por vapor (US\$)	Costo soda(US\$)	Ahorro (US\$)
Vapor	$2,44 \times 10^6$	0	
Soda#1		$9,98 \times 10^6$	$16.516.956,51 \times 10^6$
Soda#2		$19,96 \times 10^6$	$16.516.946,53 \times 10^6$
Agua cruda	$28.793,55 \times 10^6$	0	
Tratamiento de agua residual	$16.488.170,5 \times 10^6$	0	
Total	$16.516.966,49 \times 10^6$		

7 CONCLUSIONES

De acuerdo al trabajo de investigación realizado, se puede concluir que la propuesta de logística inversa de las aguas agrias se puede llevar a cabo a través de la instalación de un sistema de inyección de soda caustica en la unidad de tratamiento de aguas agrias de la Refinería de Cartagena. Ya que, podrá disminuir la concentración de nitrógeno amoniacal en estas aguas y el consumo de vapor de despojo.

Además, se puede decir que este último en comparación con el tratamiento químico con soda caustica genera alto consumo energético reflejado en un degradación económica y operativa de la unidad de tratamiento de aguas agrias. Por tal razón, una implementación de un sistema de tratamiento con soda caustica permitiría la reutilización del agua tratada en las unidades de Cracking, Crudo y Coker que actualmente es descartada corresponde al 96.8% de la carga que la U-037 puede procesar. Garantizando un bajo consumo de agua de las fuentes naturales y siendo conscientes con el ecosistema al cuidar de las reservas hidrográficas.

Si bien, el método de soda es eficiente para la remoción de nitrógeno amoniacal, se debe tener cuidado con el almacenamiento y manipulación de este compuesto químico ya que, según el aporte realizado por otros autores, por ser un material peligroso, podría ocasionar riesgos para el personal que labora en la empresa. Por lo cual, la implementación de sistemas automáticos para la dosificación y preparación de las sodas podría ser una opción para el control de estos procesos.

Por otro lado, se puede decir que de acuerdo las muestras realizadas para el despojo de amoniaco a escala laboratorio. Un mayor número de pH favorece la formación de amoniaco y que con la selección de la muestra N°4 para adición de la soda #2 se pudo alcanzar una remoción de nitrógeno amoniacal del 96.8% obedeciendo a este principio.

La carga de galones al año de la unidad de aguas agrias está estimada en 249.660.000 y el consumo de vapor es de 2,6 libras por cada galón, lo que implica un consumo de 649.116 Klb a un costo de $US\$ 2,44 \times 10^6$, la cantidad de nitrógeno amoniacal despojado en la torre es deficiente para garantizar el cumplimiento del reglamento ambiental de vertimientos de agua, por tal razón la Refinería de Cartagena genera un costo de $US\$ 16.488.170,5 \times 10^6$ al año por el tratamiento de las mismas en la U-143 antes de desechar a los cuerpos de agua de la ciudad. Por último, al emplear el método con soda, la refinería se estaría ahorrando cada año $US\$ 16.516.956,51 \times 10^6$, $US\$ 16.516.946,53 \times 10^6$ con la soda#1 y la soda#2 respectivamente lo que resulta económicamente rentable con respecto al método que se lleva a cabo actualmente.

8 RECOMENDACIONES

Para la futura implementación de la logística inversa mediante el método de despojo de amoniaco con soda caustica a escala real, se propone definir con Ingeniería de Procesos las condiciones establecidas a escala laboratorio. De tal forma, que afecte lo menos posible a la muestra, no se presenten depósitos o sedimentación y se asemeje lo más posible a la unidad de proceso a implementar.

Una vez obtenido el Amoniaco, las industrias lo comercializan en forma líquida, constituyendo un negocio considerablemente rentable, ya que se produce en grandes cantidades y se distribuye para la preparación de fertilizantes, como en las empresas de refrigeración, industria alimenticia y en productos de limpieza a nivel doméstico, especialmente como eliminadores de grasa y desmanchadores. Se somete a estudio y consideración de la empresa implementar procesos que permitan captar el amoniaco resultante del despojo para futura comercialización.

Contrario al método de inyección de soda, según la revisión literaria realizada, la empresa podría tratar de implementar software que analicen y distribuyan las aguas agrias en la refinería de acuerdo a la concentración y requerimientos de las unidades. Como es el caso del programa conocido wáter pinch que no emplea ningún insumo, solo un personal de expertos capacitados en las tecnologías de la maquinaria usada y remueve el nitrógeno amoniacal casi en su totalidad. otro sistema de tratamiento que se podría estudiar, son las columnas petlyuk termodinámicamente que, según estudios, son eficientes con respecto a otros métodos reduciendo el gasto energético.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alonso, S & Cárdenas, H. (2015). Propuesta para la eliminación de H₂S proveniente del craqueo catalítico a través de la simulación de diferentes columnas de destilación. Trabajo de grado. Fundación universidad de América.
- Bustos, S & Tafur, E. (2017). La logística inversa: análisis sobre la importancia y el valor agregado para el sector industrial de Colombia.
- Cátedra de procesos industriales, notas de clases UTN-FRRO. Departamento de Ingeniería química Universidad Tecnológica Nacional.
- Cid, A. (2014). Estudio de viabilidad de un proceso de eliminación de amonio mediante electrooxidación en la EDAR Valle del Vinalopó (Elda). Tesis de master. Universidad de Alicante.
- Chetty, S. (1996). The case study method for research in small-and medium-sized firms. *Int. Small Bus. Revista* 15 (1). pp. 73–85
- Chico, J. (2015). Control de exposición laboral a sulfuro de hidrogeno en la planta de tratamiento de aguas amargas y en las unidades mercox de la refinería Esmeraldas de la EP petroecuador. Tesis de magister. Escuela politécnica Nacional.
- Feal, J. (2005). Logística inversa.
- Garea, A. Refino petroquímico. notas de clase. Departamento de ingeniería química y biomolecular. Universidad de Cartagena.
- González, M. Análisis Operacional del Departamento de Hidrotratamiento de Reficar S. A.. Tesis de grado, Universidad Tecnológica de Pereira Colombia.
- Frederick, A., Leach, C & Nayandi, C. (2018). Alternative Technology for Sour Water Stripping. Trabajo de grado. Universidad de Pensilvania. Departamento de química e Ingeniería biomolecular.
- Lobelles, G., Sardiñas, E., López, E., Pedraza, J & Mira, L. (2016). Aplicación de la tecnología water pinch para minimizar aguas residuales sulfurosas en una refinería de petróleo. *Revista Centro azúcar*, vol 44.
- Lobelles, G., López, E., Cortes, R & Pedraza, G. (2018). Economía ecológica y gestión tecnológica integral de aguas sulfurosas en la refinería de Cienfuegos para minimizar emisiones.
- Logística inversa. https://es.wikipedia.org/wiki/Log%C3%ADstica_inversa.

- Madrigal, J. (1984). Diseño de una planta para el tratamiento de efluentes en un complejo petroquímico. Tesis de grado. Instituto politecnico nacional Mexico.
- Medina, G & Muñoz, K. (2012). Diseño de una planta de tratamiento de aguas residuales para el casco urbano del municipio de Macanal, Boyacá. Trabajo de grado. Universidad Santo Tomás.
- Moreno, J. (2019). Propuesta de diseño de una planta de tratamiento de aguas amarga proveniente de la refinación del petróleo aplicando el simulador Aspen plus. Trabajo de grado. Universidad de Cuenca.
- O. Angulo, O., Siso, I., Ramírez, L., & Paredes, D. (2012). Petrocrack ca. Universidad de los Andes.
- Dirección de prevención y atención de emergencias. Lineamientos técnicos para la atención de emergencias con soda caustica.
- Orea, M., Bruzual, J., Díaz, A., Lattanzio, M & De lima, L. (2015). Fouling Phenomena in Phenolic Sour Water Stripping Units during Heavy Oil Upgrading Operations: A Spectroscopic Characterization Approach. Paper.
- Refinería de Cartagena. (2013). Supervisory operating manual phenolic sour wáter stripper.
- Refinería de Cartagena. (2015). Manual de descripción de procesos de la unidad de tratamientos de cracking. Colombia
- Refinería de Cartagena. (2015). Refinación departamento de craqueo catalítico. Colombia.
- Refineria de Cartagena. (2018). Estudio de impacto ambiental para la modificación de la licencia del proyecto de construcción y operación de plantas nuevas en la refinería de Cartagena.
- Refinería dos bocas. Manifestación de impacto ambiental modalidad regional.
- Reficar. (2020). <https://www.reficar.com.co/en/quienes-somos#:~:text=HISTORIA%20DE%20LA%20REFINER%C3%8DA%20DE%20CARTAGENA&text=Su%20origen%20se%20remonta%20a,1974%20fue%20adquirida%20por%20Ecopetrol>.
- Vivar, P. (2011). Análisis del tratamiento de aguas y gases amargos para la obtención de azufre, mediante el “proceso claus” en la refinería estatal de Esmeraldas, período 2011. Trabajo de grado. Universidad Tecnológica Equinoccial.

- Torrez, K & Gutiérrez, M. (2017). Estado del arte de las tecnologías más utilizadas en las refinerías de América para el tratamiento de aguas residuales tesis de especialización. Universidad de San Buenaventura de Colombia.
- Weiland, R & Hatcher, N. (2012). Sour water strippers exposed. Paper de conferencia.
- Yin, R. (2009). Case study research: Design and methods (applied social research methods). *London Singapore Sage*.