

**DETERMINACIÓN DE LA DISPOSICIÓN FINAL DE RESIDUOS DE
TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO GENERADOS EN EL PROCESO
DE CHEMICAL LOOPING COMBUSTION CUANDO SE UTILIZA H₂ COMO
COMBUSTIBLE.**

JUAN CAMILO JIMÉNEZ CHILITO

LILIANA YANETH MENA NARVAEZ



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CALI, COLOMBIA
2018**

**DETERMINACIÓN DE LA DISPOSICIÓN FINAL DE RESIDUOS DE
TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO GENERADOS EN EL PROCESO
DE CHEMICAL LOOPING COMBUSTION CUANDO SE UTILIZA H₂ COMO
COMBUSTIBLE.**

**JUAN CAMILO JIMÉNEZ CHILITO
LILIANA YANETH MENA NARVAEZ**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

**DIRECTORA:
Ing. Carmen Rosa Forero Amórtegui, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CALI, COLOMBIA**

2018

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
NOMENCLATURA	1
RESUMEN	2
1. INTRODUCCIÓN	4
2. MARCO TEÓRICO	6
2.1 ANTECEDENTES.....	6
2.2 CHEMICAL LOOPING COMBUSTION (CLC).....	7
2.3 TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO (TSO).....	8
2.3.1 Potenciales TSO.....	9
2.4 RESIDUO O DESECHO PELIGROSO	16
2.4.1 Pruebas de Lixiviación.....	16
2.4.2 Factores que influyen en el proceso de Lixiviación	18
2.4.3 Metales peligrosos	19
2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	20
2.5.1 Distribución de tamaño de partícula	20
2.5.2 Resistencia Mecánica.....	21
2.5.3 Análisis de área superficial (BET).....	21
2.5.4 Microscopía electrónica de barrido con analizador de energía dispersiva (SEM-EDS)	22
2.5.5 Fluorescencia de rayos X (FRX) y Difracción de rayos X (XRD)	22
2.5.6 Espectrometría de absorción atómica (EAA)	24
2.6 VELOCIDAD DE ATRICIÓN Y VIDA MEDIA	24
2.7 INVENTARIO DE SÓLIDOS (IS).....	25
3. METODO EXPERIMENTAL.....	28
3.1 SELECCIÓN DE LOS TSO Y OBTENCION DE LOS RESIDUOS	28
3.2 CARACTERIZACION DE LOS RESIDUOS.....	31
3.2.1 Distribución de tamaño de partícula	31
3.2.2 Resistencia Mecánica.....	32
3.2.3 Análisis de área superficial (BET).....	33

3.2.4	Microscopía electrónica de barrido con analizador de energía dispersiva (SEM-EDS)	33
3.2.5	Fluorescencia de rayos X (FRX) y Difracción de rayos X (DRX)	34
3.3	PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN	35
3.3.1	Evaluación Preliminar	36
3.3.2	Prueba de Lixiviación	37
3.3.3	Determinación de la concentración de metales en el lixiviado	38
3.3.4	Extrapolación a la normativa europea	38
3.4	GESTIÓN DE LOS RESIDUOS	39
3.4.1	Velocidad de atrición y vida media	39
3.4.2	Inventario de sólidos y estimación de la tasa de generación de residuos.	39
3.4.3	Recuperación de metales y posibles aprovechamientos	39
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	41
4.1	RECOLECCIÓN DE LOS RESIDUOS DE TSO	41
4.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS	42
4.2.1	Distribución de Tamaño	42
4.2.2	Resistencia Mecánica	42
4.2.3	Área superficial (BET)	44
4.2.4	Microscopía electrónica de barrido con analizador de energía dispersiva (SEM-EDS)	44
4.2.5	Análisis Fluorescencia de rayos X (FRX) y Difracción de rayos X (DRX)	48
4.3	PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN	52
4.3.1	Evaluación preliminar	52
4.3.2	Determinación de metales en el extracto TCLP	52
4.3.3	Extrapolación a la normativa europea	55
4.4	GESTIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS	56
4.4.1	Velocidad de atrición y vida media	56
4.4.2	Inventario de sólidos	59
4.4.3	Recuperación de metales	61
4.4.4	Reutilización de los residuos.	62
5.	CONCLUSIONES	68

6. RECOMENDACIONES.....	70
BIBLIOGRAFIA	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de materiales de bajo costo utilizados como TSO. Adaptado de (Adanez et al., 2012; Linderholm et al., 2016)	10
Tabla 2 .Límites permisibles de sustancias presentes en los residuos peligrosos (Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial, 2005)	17
Tabla 3. TSO seleccionados.....	29
Tabla 4. Condiciones de operación reactor para cada TSO	31
Tabla 5. Tamices utilizados para la distribución de tamaño de partículas de los residuos...32	
Tabla 6. Límites permisibles para metales en la norma europea. Adaptado de (Council of the European Union, 2003)	39
Tabla 7. Residuos de TSO obtenidos del proceso CLC.....	41
Tabla 8. Distribución de tamaño de partícula para los residuos de TSO	42
Tabla 9. Resistencia a la rotura.....	43
Tabla 10. Área superficial (BET)	44
Tabla 11. Resultados SEM para Residuos de TSO.....	45
Tabla 12. Fotografías de CRSI003 tomadas a diferentes magnificaciones antes y después de su uso como TSO.....	46
Tabla 13. Fotografías de OXMN010 tomadas a diferentes magnificaciones antes y después de su uso como TSO.....	47
Tabla 14. Fotografías de FEMA011 tomadas a diferentes magnificaciones después de su uso como TSO.....	48
Tabla 15. Resultados FXR por elemento para residuos de TSO	49
Tabla 16. Fases Cristalinas presentes en los residuos de TSO	50
Tabla 17. Reacciones esperadas para los TSO durante los ciclos de oxidación y reducción.	50
Tabla 18. Fluidos de extracción para cada muestra Residuos de TSO	52
Tabla 19. Concentraciones de metales en el lixiviado	53
Tabla 20. Extrapolación a la Normativa Europea.....	55
Tabla 21. Vida media y atrición de las muestras.	58
Tabla 22. Capacidad de Transporte de TSO	59
Tabla 23. Tiempos de reacción completa.(Arango & Vasquez, 2016).....	59
Tabla 24. Inventario de sólidos.....	60
Tabla 25. Miligramos de cada elemento metálico presente en los TSO.....	61
Tabla 26. % Composición del Lixiviado con base en TSO originales	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del proceso CLC (Forero, 2011).....	7
Figura 2. Grupos de óxidos (Klein & Hurlbult, 2006).....	11
Figura 3. Diagrama de fases binario de óxidos de silicio y manganeso (Rydén et al., 2014)	15
Figura 4. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material (Skoog et al., 2001).....	23
Figura 5. Gráfico para calcular el IS de cualquier sistema CLC (Abad et al., 2007).	26
Figura 6. Prototipo CLC reactor LFd. Adaptado de (Forero, 2011).....	29
Figura 7. Dinamómetro Shimpo FGN-5X	32
Figura 8. Equipo Micromeritics ASAP 2020. (Herrera, 2014).....	33
Figura 9. Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM6490LV (Herrera, 2014).....	33
Figura 10. Puntos muestrales para área de barrido SEM	34
Figura 11. Molino de bolas Garco Jar Mill Machine serie Labmill 8000	37
Figura 12. Comportamiento de la velocidad de atrición con respecto al tiempo para la FEMA011.	56
Figura 13. Comportamiento de la velocidad de atrición con respecto al tiempo para la CRSI003.	57
Figura 14. Comportamiento de la velocidad de atrición con respecto al tiempo para el OXMN010.	57

NOMENCLATURA

Al₂O₃	Trióxido de dialuminio
BET	Brunauer, Emmet y Teller
CLC	Combustión con transportadores sólidos de Oxígeno (Chemical Looping Combustion)
Co	Cobalto
CoO	Monóxido de cobalto
Co₃O₄	Tetraóxido de tricobalto
CO₂	Dióxido de Carbono
Cr	Cromo
Cr₂O₃	Cromita
Cu	Cobre
CuO	Monóxido de cobre
Cu₂O	Monóxido de dicobre
DRX	Difracción de rayos X (X- Ray Diffraction)
Fe	Hierro
Fe₂O₃	Hematita
Fe₃O₄	Magnetita
FRX	Fluorescencia de rayos X (X- Ray Fluorescence)
H₂O	Agua
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
MeyOx	Óxido metálico
MeyOx-1	Óxido metálico reducido
mg	Miligramo
MgAl₂O₄	Aluminato de magnesio
Mn	Manganeso
MnO	Monóxido de manganeso
Mn₂O₃	Trióxido de dimanganeso
Mn₃O₄	Tetraóxido de trimanganeso
N₂	Nitrógeno
Ni	Níquel
NiO	Monóxido de níquel
NO_x	Óxidos de nitrógeno
O₂	Oxígeno
RO	Reactor de oxidación
RR	Reactor de reducción
SEM	Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)
SiO₂	Dióxido de silicio
T	Temperatura
TGA	Análisis termo-gravimétrico (Thermogravimetrics Analysis)
TiO₂	Dióxido de titanio
TSO	Transportadores sólidos de oxígeno
ZrO₂	Dióxido de zirconio

RESUMEN

Los transportadores sólidos de oxígeno (TSO) deben cumplir ciertas características para ser utilizados en la tecnología Chemical Looping Combustion (CLC). Una de estas características es ser amigables con el medio ambiente, sin embargo, los TSO al encontrarse generalmente en forma de óxidos metálicos pueden contener trazas de algunos metales pesados o agentes tóxicos, y podrían generar residuos peligrosos luego de su uso. El presente trabajo aborda el estudio de la disposición final de los residuos de tres potenciales TSO a base de Cr, Fe y Mn, obtenidos de una operación de 30 ciclos de oxidación y reducción en un reactor de lecho fluidizado discontinuo a escala piloto, con una temperatura de 950°C y 1 atm de presión, utilizando H₂ como gas combustible.

Se realizó una caracterización de los residuos y los TSO originales en cuanto a distribución de tamaño de partícula, resistencia a la rotura, área superficial (BET), microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS), análisis de fluorescencia y difracción de rayos x (FRX/DRX). Posteriormente desarrollo la prueba TCLP bajo el protocolo de la resolución No. 0062 del 2007 del IDEAM, para determinar su clasificación como residuos según la normativa colombiana (Decreto 4741 del 2005) y la normativa europea (Decisión del consejo 2003/33/EC de la Unión Europea). Finalmente se calculó la velocidad de atrición, vida media y un inventario de sólidos con el fin de estimar una tasa de generación de residuos y evaluar de manera teórica algunas opciones de recuperación o reutilización como parte de la gestión ambiental de los mismos.

Se encontró en la caracterización de los residuos de TSO, un aumento de resistencia mecánica, reducción de tamaño de partícula, y cambios en la morfología con respecto a sus muestras originales. En su composición química elemental, se evidencia la presencia principalmente de Cr (28%) y Fe (66%). Se encontraron además, fases cristalinas principalmente de cromita (FeCr₂O₄), magnetita (Fe₃O₄) y hematita (Fe₂O₃) como consecuencia de las reacciones de oxidación-reducción. Con respecto a su clasificación, según la normativa colombiana ninguno de los residuos de TSO resulta ser peligroso, de igual manera para la normativa europea pueden ser clasificados como no peligrosos. En cuanto a su posible recuperación o reutilización, se considera inviable una recuperación de metales desde el lixiviado dado que la concentración de

los metales en los lixiviados fue mínima. Sin embargo, debido a que los residuos tienen una composición considerable Fe y Cr, pueden ser reutilizados en otros procesos.

Palabras Clave: Captura de CO₂, transportadores sólidos de oxígeno – TSO, Chemical Looping Combustion – CLC, óxidos de hierro, óxidos de manganeso, óxidos de cromo, residuos de TSO, contaminación por Lixiviados, TCLP.

1. INTRODUCCIÓN

En diciembre de 2015, la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) llegó a un acuerdo para limitar el aumento de la temperatura media mundial a menos de 2°C por encima de los niveles preindustriales (“*The Paris Agreement*,” 2015) .Una de las alternativas para lograrlo es reducir las emisiones de los gases de efecto invernadero, principalmente las de CO₂, mediante la combustión indirecta con transportadores sólidos de oxígeno (*Chemical Looping Combustion – CLC*), que es creída como la opción más prometedora para la captura de dióxido de carbono, , debido a que el CO₂ es inherentemente separado dentro del proceso de combustión y con pérdidas mínimas de energía (Fan et al., 2016). La técnica utiliza un transportador sólido de oxígeno (TSO), que transfiere el oxígeno del aire de combustión al combustible, evitando la mezcla de los productos de la combustión con nitrógeno. Esto da como resultado una corriente rica en CO₂ que después de algunos pasos de acondicionamiento puede ser comprimida y almacenada.

La aplicación a gran escala del CLC depende principalmente de la disponibilidad de TSO adecuados, debido a que la selección del transportador se considera como uno de los componentes más esenciales del proceso. Un TSO es un material compuesto principalmente por un óxido metálico, que es la fuente de oxígeno en la combustión, y un material inerte que actúa como soporte para aumentar la resistencia mecánica del transportador de oxígeno.

En Colombia, se encuentran diversos materiales que contienen óxidos metálicos, tanto en forma natural, como residuos y subproductos de diferentes actividades industriales, que en su mayoría no son aprovechados, estos minerales son considerados como TSO de bajo costo. La Unión temporal Incombustion, en el marco del programa “investigación e innovación en combustión avanzada de uso industrial” con el proyecto “Combustión con captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno (*Chemical Looping Combustion*)” financiado por Colciencias, ha recopilado diversos minerales para ser evaluados como potenciales TSO, estudios como el realizado por (Herrera, 2014),(Arango & Vasquez, 2016), (Gonzáles & Parra, 2015) y otros más han abordado tanto la caracterización del mineral como otras propiedades importantes para determinar su posible utilización en el CLC.

Una característica de los TSO que será abordada en este proyecto es el aspecto medioambiental, debido a la generación de residuos sólidos que deben ser dispuestos de manera segura.

Para poder seleccionar un tratamiento o el tipo de disposición final de un residuo, es necesario primero conocer la peligrosidad del residuo mediante alguna prueba de toxicidad. El Decreto 4741 del 2005 reglamenta parcialmente la prevención y el manejo de los residuos o desechos peligrosos generados en Colombia, con el fin de proteger la salud humana y el medio ambiente, él establece los criterios para clasificar un residuo como peligroso o no peligroso, en el caso de minerales se hace a través de una prueba de lixiviación, denominada prueba TCLP, definida por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales en la resolución No.0062 del 2007(IDEAM, 2007). El test de lixiviación simula las condiciones ambientales de un relleno sanitario, con el fin de extrapolar el comportamiento de los contaminantes contenidos en el residuo cuando se encuentran en ese medio, de tal manera que reproduce la posible lixiviación de componentes y soporta las decisiones en cuanto a la selección del tipo de relleno en el que puede ser dispuesto el residuo.

Los rellenos sanitarios son el método predominante para el tratamiento de los residuos sólidos urbanos, sin embargo, el relleno sanitario plantea desafíos crecientes en el manejo de los desechos, debido a su impacto ambiental adverso por la contaminación de las aguas subterráneas y superficiales con lixiviados, que pueden contener diversos tipos de contaminantes orgánicos e inorgánicos, así como también metales pesados.(Li et al., 2011)

Los metales pesados como el plomo (Pb), el cadmio (Cd), el zinc (Zn), el cobre (Cu), el níquel (Ni), el manganeso (Mn), el cobalto (Co) y el hierro (Fe) son motivos de gran preocupación debido a sus impactos directos en la salud humana y acuática El riesgo de estos metales sobre la salud humana es muy alto, ya que tienen tendencia a ser adsorbidos, acumulados y biomagnificados en el cuerpo, pudiendo ser responsables de varias enfermedades.(Singh & Kumar, 2017).

Esta investigación es un primer acercamiento en Colombia al estudio de la viabilidad ambiental en el uso de TSO de bajo costo, mediante pruebas de toxicidad aplicadas a tres TSO basados en hierro, cromo y manganeso empleados durante ciclos de oxidación y reducción en una planta piloto de lecho fluidizado discontinuo (LFd), ubicada en la Universidad del Valle (Laboratorio Combustión Combustibles).

2. MARCO TEÓRICO

A lo largo se abordan el funcionamiento de la tecnología CLC, además, los conceptos básicos relacionados a los TSO y sus características. Por otro lado, se hace una revisión de la normativa colombiana, a tener en cuenta para la clasificación de los residuos de TSO. Se presentan también de manera breve las bases teóricas de las distintas técnicas de caracterización a utilizar. En último lugar, se muestran los conceptos a considerar para los cálculos de la tasa de generación de residuos en una planta industrial y la gestión de residuos TSO en cuanto su posible recuperación o reutilización.

2.1 ANTECEDENTES

Considerando un posible desarrollo de la tecnología CLC y en vistas de desarrollarla a futuro de manera industrial, una de las características importantes de un TSO es que sea amigable con el medio ambiente. Al ser los TSO la clave de la tecnología CLC, para garantizar un desempeño óptimo en el proceso, se requiere que el impacto sea el menor posible evitando generar una nueva problemática ambiental de contaminación, a parte de la que se está tratando de solucionar.

El manejo adecuado de los TSO utilizados en un proceso CLC es un tema importante debido a la magnitud de la corriente de desechos que podrían ser generados y la posible toxicidad de algunos de los metales que componen los transportadores de oxígeno, lo anterior es fundamental para garantizar que el proceso cumple con los estándares de desempeño ambiental y seguridad en el lugar de trabajo. Sin embargo, pocos estudios se han ocupado del posible impacto que puedan tener el uso de materiales como TSO en la tecnología CLC hasta la fecha. Algunos de ellos se han centrado principalmente en la evaluación del costo para compensar el flujo al que deben ser alimentados a la unidad CLC. (Adanez et al., 2012)

En el 2007 García-Labiano et al., (2007) reportaron una investigación sobre la gestión de residuos sólidos generados por un prototipo CLC de 10 kWh operado durante 100 h, en aquel estudio se evaluó la recuperación y el reciclaje de TSO basados en $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ y preparados por impregnación. El residuo sólido obtenido pudo ser clasificado como un residuo peligroso no reactivo y estable, admisible en rellenos para residuos no peligrosos.

Posteriormente en el 2015, Mendiara et al., (2015) en el instituto de Carboquímica en Zaragoza, España, realizaron un estudio que caracterizó los residuos de tres TSO basados en hierro: ilmenita, residuos de bauxita y un mineral de hierro. Los residuos se recuperaron a partir de los finos generados en operación continua de una unidad CLC de 500 Kw_{th} utilizando como combustible un carbón bituminoso colombiano. Según los resultados del test de Lixiviación todos los transportadores de oxígeno usados, excepto los residuos de bauxita, fueron clasificados como un residuo peligroso no reactivo estable y por lo tanto pueden ser eliminados en un vertedero para residuos no peligrosos. Para el caso de la bauxita se evidencio en el test de Lixiviación que excedía los límites permisibles de concentración para el metal cromo según la normativa establecida, por lo cual su correcta clasificación fue como desecho peligroso y debe ser dispuesto como tal. Los test de lixiviación practicados en los estudios anteriores son correspondientes a la norma Española UNE-EN-12457-3 y los límites máximos permitidos de concentración fueron dispuestos según la directiva del consejo de la Unión Europea, Decisión 2003/33/EC.(Council of the European Union, 2003)

2.2 CHEMICAL LOOPING COMBUSTION (CLC)

La combustión con transportadores sólidos, más conocida a nivel global por su traducción al inglés como *Chemical-Looping Combustion* (CLC), consiste en realizar la reacción de combustión mediante la transferencia de oxígeno del aire al combustible por medio de un Transportador sólido de oxígeno (TSO), que se presenta en forma de óxido metálico, sin colocar en ningún momento en contacto el combustible con el aire (Adanez et al., 2012), el transportador circula entonces entre dos reactores realizando ciclos de reducción y oxidación en el sistema.

En la configuración más utilizada el TSO entra en un reactor de reducción (RR) para realizar la combustión como se muestra en la Figura 1. Luego, al estar reducido entra en contacto directo con aire en un reactor de oxidación (RO) para su regeneración (Yang et al., 2008).

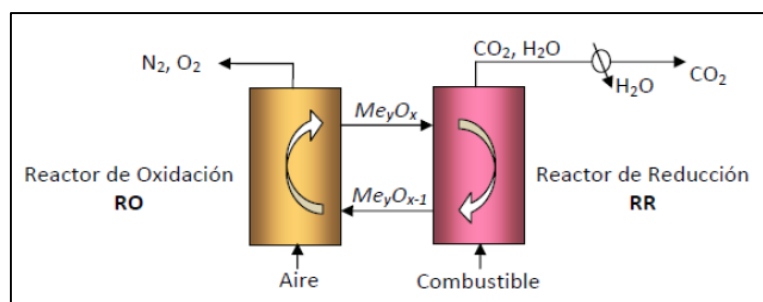
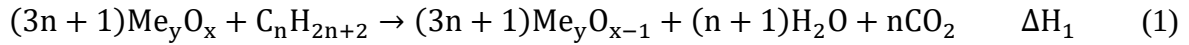
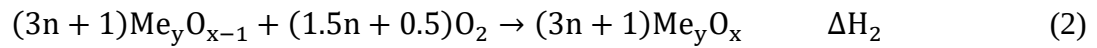


Figura 1. Esquema del proceso CLC (Forero, 2011)

En el RR el TSO entra en contacto con el combustible (C_nH_{2n+2}) y mediante la reacción de reducción (1) se convierte al metal (M_yO_x) o una de sus formas reducidas (M_yO_{x-1}), produciendo una corriente gaseosa de CO_2 y H_2O , donde el agua puede ser fácilmente separada por condensación, quedando una corriente pura de CO_2 lista para su compresión y almacenamiento.

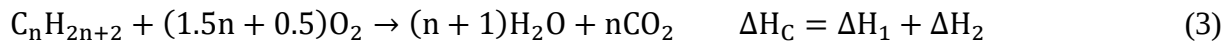


Posteriormente, cuando el TSO se encuentra en el RO entra en contacto con el aire y se regenera volviendo a su forma oxidada (M_yO_x) mediante la reacción de oxidación (2). El TSO queda listo para ingresar de nuevo al RR iniciando un nuevo ciclo.



A la salida del RO se genera una corriente compuesta de N_2 y O_2 , libre de CO_2 y NO_x que se descarga directamente a la atmosfera. En el proceso CLC se logra eliminar completamente la formación de NO_x térmicos procedentes del aire, debido a que la temperatura de operación en el RO es muy baja y en el RR los NO_x provenientes del combustible se retienen junto al CO_2 a la salida, logrando así evitar su deposición en la atmosfera y evitando la formación de lluvia acida. (Forero, 2011)

La reacción de reducción (1) es endotérmica o exotérmica dependiendo del tipo de transportador, en cambio la reacción de oxidación (2) es siempre exotérmica. Las dos reacciones en conjunto son la reacción de combustión normal (3), con la misma cantidad de calor liberado, pero con la significativa diferencia de que el dióxido de carbono es separado inherentemente del nitrógeno y no se requiere energía extra para esta separación. (Mattisson & Lyngfelt, 2001), (Adanez et al., 2012).



2.3 TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO (TSO)

La mayoría de los TSO propuestos en la literatura son materiales sintéticos. En general, el TSO se basa en un óxido metálico, por ejemplo, CuO , NiO , CoO , Fe_2O_3 o Mn_3O_4 , que se soporta en diferentes materiales inertes, como Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 o ZrO_2 , sin embargo su preparación implica gastos adicionales.(Adanez et al., 2012; Forero, 2011). Los materiales sintéticos

generan grandes costos y sus tasas de reactividad decrecen a medida que se avanza en los ciclos, por tal motivo es necesario adecuar soportes inertes que sirvan de base y así evitar el desgaste y reducir al máximo la pérdida de material activo (Adánez et al., 2004)

El uso intensivo de procesos de combustión ha incrementado el interés por la aplicación de la tecnología CLC y con ello la búsqueda de nuevos TSO de bajo costo se ha convertido en una prioridad. La utilización de materiales naturales y desechos industriales parece una alternativa prometedora para esto (Lyngfelt, Leckner, & Mattisson, 2001)

Es fundamental para el funcionamiento de un sistema CLC que un TSO posea una gran capacidad para convertir la mayor cantidad posible del combustible a CO_2 y H_2O . Además, de una alta reactividad con el combustible y el aire durante numerosos ciclos de reducción-oxidación. Por otra parte debe cumplir con una serie de características (Adanez et al., 2012) tales como:

- Termodinámica favorable respecto a la conversión del combustible hacia CO_2 y H_2O .
- Alta reactividad en las reacciones de oxidación y reducción, para reducir el inventario de sólidos en el reactor.
- Tener suficiente capacidad de transporte de oxígeno
- Ser estable bajo repetidos ciclos de oxidación y reducción a altas temperaturas.
- No presentar deposición de carbono.
- Alta resistencia mecánica y resistencia a la temperatura.
- Baja velocidad de atrición para evitar las pérdidas de finos por elutriación.
- Buenas propiedades de fluidización, para no presentar problemas de aglomeración.
- Ser amigables con el medio ambiente.

2.3.1 Potenciales TSO

La mayoría de sólidos empleados como TSO para la tecnología CLC han sido de origen sintético, a la fecha se conocen estudios donde más de 700 transportadores han sido desarrollados con características prometedoras en cuanto a la reactividad y estabilidad (Shafieifarhood, Stewart, & Li, 2015). Sin embargo, no se ha profundizado de la misma manera en investigaciones sobre minerales naturales, desechos y subproductos de la industria (óxidos metálicos).

En la Tabla 1 se resumen los materiales de bajo costo (minerales, residuos) utilizados en previas investigaciones.

Tabla 1. Resumen de materiales de bajo costo utilizados como TSO. Adaptado de (Adanez et al., 2012; Linderholm et al., 2016)

MATERIAL	FASE ACTIVA	COMBUSTIBLE
Ilmenita	FeTiO_5 , Fe_2O_3	CH_4 , H_2 , CO , Syngas, carbón, biomasa
Mineral de hierro	Fe_2O_3	Syngas, CH_4 , carbón, biomasa, H_2 , CO
Subproducto acero	Fe_2O_3	CH_4 , syngas
Red mud	Fe_2O_3	CH_4 , H_2 , CO
Olivino	Silicatos de Mg, Fe_2O_3	CH_4 , H_2
Biotita	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	CH_4 , H_2
Escoria Fe-Mn	Carbonatos Mn/Fe, (Fe, Mn)O	CH_4 , H_2
Si-Mn	Silicatos, Mn_2O_3	CH_4 , H_2
Mineral de manganeso	MnO_2 , SiO_2	CH_4 , H_2
Mineral de manganeso	Mn_3O_4 , Fe_2O_3	CH_4 , syngas
Hidróxido de hierro	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	CH_4 , H_2
CaSO_4 puro	CaSO_4	H_2 , CO , syngas, CH_4 , carbon
Ilmenita/mineral de manganeso	Ilmenita/mineral de manganeso	Carbón, coque

Los óxidos metálicos comprenden aquellos compuestos naturales en los que el oxígeno aparece combinado con uno o más metales (óxidos simples y óxidos múltiples). Los óxidos son un grupo de minerales relativamente duros, densos y refractarios que generalmente se presentan en las rocas ígneas, metamórficas y en forma de granos detríticos resistentes en los sedimentos. En la Figura 2 se muestran los diferentes grupos de óxidos, dentro de los que hay algunos minerales que son de gran importancia económica: minerales de hierro (hematita y magnetita), cromo (cromita), manganeso (pirolusita), estaño (casiterita) y uranio (uraninita). (Klein & Hurlbult, 2006).

En general, Colombia cuenta con un gran potencial geológico minero debido a la existencia de dos ambientes geológicos: el sistema Andino y el sistema de la Guayana. El sistema Andino de Colombia lo conforman tres cordilleras, cada una con un marco estructural complejo y un registro de varios pulsos magmáticos, relacionados a depósitos minerales. El segundo sistema corresponde al escudo Guayanés, con importantes depósitos de hierro, oro, aluminio, diamantes,

tierras raras y manganeso, localizados en Venezuela y Brasil, muy cerca de las fronteras colombianas. (Ministerio de Minas y Energia, 2009).

ÒXIDOS			
Tipos X_2O y XO			
Cuprita	Cu_2O		
Cintita	ZnO		
Tipo X_2O_3		Tipo XY_2O_4	
Grupo de la hematites		Grupo de la espinela	
Corindón	Al_2O_3	Espinela	$MgAl_2O_4$
Hematites	Fe_2O_3	Ghanita	$ZnAl_2O_4$
Ilmenitas	$FeTiO_3$	Magnetita	Fe_3O_4
		Franklinita	$(Zn.Fe.Mn)-(Fe.Mn)_2O_4$
		Cromita	$FeCr_2O_4$
Tipos XO_2 (excluido SiO_2)			
Grupo del rutilo			
Rutilo	TiO_2	Crisoberilo	$BeAl_2O_4$
Pirolusita	MnO_2	Columbita	$(Fe.Mn)(Nb.Ta)_2O_6$
Casiterita	SnO_2		
Uranimita	UO_2		

Figura 2. Grupos de óxidos (Klein & Hurlbult, 2006)

La existencia de estos ambientes geológicos sumado a las importantes reservas, ha hecho posible la explotación de minerales de gran interés económico, entre los que se destacan carbón, metales, piedras preciosas y minerales metálicos (Ministerio de Minas y Energia, 2009) siendo estos últimos de interés para el presente estudio.

En Colombia, se pueden encontrar óxidos metálicos en su forma natural o como residuos de las industrias y la minería, en diversas zonas de la geografía nacional, estos presentan gran potencial para ser usados como TSO en un sistema CLC. Sin embargo, aunque Colombia es un país rico en diferentes minerales, no se conoce con precisión la disponibilidad de estos recursos naturales que están siendo estudiados como TSO, ya que en términos generales es complejo realizar una evaluación definitiva en cuanto al potencial del país dado la escasez de información geológica disponible (CRU Strategies, 2013).

En el proyecto macro denominado, “Combustión con captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion)”, se han estudiado diferentes materiales naturales de distinta procedencia, principalmente Antioquia, Valle del Cauca y Nariño que podrían ser utilizados como TSO. Algunos de estos materiales son, cromita, minerales de hierro y minerales de manganeso, que se describen con más detalle a continuación, dado que son los materiales cuyos residuos son objeto del presente estudio.

2.3.1.1 Transportadores a base de Cromita

La cromita (FeCr₂O₄) es utilizada principalmente para la producción de la aleación llamada ferrocromo (FeCr), es utilizada para la fabricación del acero inoxidable. Por lo general se presentan con trazas de titanio, vanadio, manganeso y níquel de hasta 1% de composición. Contiene teóricamente 67.9% en peso de Cr₂O₃ y varía composicionalmente dentro de amplios límites por la integración de elementos como aluminio, magnesio y el mismo hierro (INGEOMINAS, 1986). En Colombia existen reportes de mineralización de cromita al este de Medellín (yacimientos de Santa Elena), en los alrededores de Ituango, Yarumal, y Serranía de Baudó. Así mismo el autor reporta la existencia de cromita diseminada en la parte alta del Río Guapi. (Ortega Montero & Rojas, 2009)

Entre los estudios realizados se encuentra la investigación de (Huang et al., 2006), en el que se observó la especiación del cromo que se encuentra en las virutas metálicas o limaduras, por medio del proceso de pirólisis. Se encontró que las virutas no tratadas se componían principalmente de Cr₃C₂ (84%), y pequeñas cantidades CrO₃ y Cr₂O₃, algunos de ellos altamente tóxicos. La pirolisis a una temperatura de 600°C conducía a la reducción de Cr₂C₂ a Cr metálico y formación de FeCr₂O₄ por medio de las reacciones entre los óxidos de hierro y óxidos de cromo (Huang et al., 2006)

2.3.1.2 Transportadores a base de Hierro

El hierro se presenta en casi todas las rocas sedimentarias en bajos porcentajes, pero cuando éstos son mayores al 30% representan un interés industrial. En cuanto a su origen se han explicado dos fuentes principales: meteorización y actividad volcánica, que permiten que el hierro sea segregado por procesos sedimentarios de tipo químico.

El hierro, como metal de transición que es, tiene la capacidad de formar diversos compuestos oxidados, estos compuestos presentan una variada gama de colores que va desde el mineral prácticamente blanco (Akaganeíta), hasta el negro intenso (Magnetita), pasando por diversas tonalidades naranjas (Lepidocrocita), rojos (Hematita), marrones (Goethita) y verdes (Wustita). Se presentan en estado ferroso o férrico, con propiedades físicas también bastante variadas, como aislantes, semiconductores y conductores; antiferromagnéticas, paramagnéticas o ferromagnéticas; todo ello asociado a las diferentes formas de cristalización. (Castaño & Arroyave, 1998)

Hematita y Magnetita son los minerales de hierro cuantitativa y económicamente más importantes, junto con ellos se encuentra una amplia variedad de especies minerales que incluyen óxidos e hidróxidos, carbonatos, silicatos y sulfuros (Manosalva & Naranjo, 2007). En el territorio colombiano, más concretamente en la Sierra Nevada de Santa Marta borde occidental, se reporta la existencia de pequeños depósitos de Magnetita y Magnetita titanífera; recientemente se ha reportado la existencia de manifestaciones de filones de magnetitas en la Serranía de Perijá, en áreas del Municipio de Curumaní (Cesar). El tipo de yacimientos así como su dimensión y reservas no está bien definido aún (Ortega Montero & Rojas, 2009).

Debido a su bajo costo y compatibilidad ambiental, los TSO basados en minerales de Fe se consideran una opción atractiva para la tecnología CLC, a pesar de sus débiles características redox, bajas conversión de metano y poca capacidad de transporte de oxígeno. Esto hace que los óxidos de hierro sean más económicos que otros óxidos metálicos, además que no son tóxicos. (Abad et al., 2007)

Para los TSO basados en Fe, se pueden encontrar diferentes estados de oxidación cuando se reduce Fe_2O_3 (Fe_3O_4 , FeO , o Fe). Debido a limitaciones termodinámicas, solo la transformación de Hematitas (Fe_2O_3) a Magnetita (Fe_3O_4) puede ser aplicable para sistemas CLC a escala industrial basados en lechos fluidizados interconectados. La reducción adicional a Wustita (FeO) o Fe produciría una gran disminución en la pureza de la corriente de CO_2 obtenida en el reactor de combustible debido al aumento en las concentraciones de equilibrio de CO y H_2 (Jerndal, Mattisson, & Lyngfelt, 2006). Junto a las limitaciones termodinámicas mencionadas anteriormente, algunos autores han encontrado problemas de aglomeración en lecho del reactor asociada con el cambio de fase de Wustita a Magnetita (Cho, Mattisson, & Lyngfelt, 2006;

Rydén et al., 2010) cuando se oxida con el aire. Otras características químicas son ventajosas en el uso de estos transportadores, como la baja tendencia a formación de carbón y no presentar riesgo de formación de sulfuro o sulfatos debido a contenido de azufre en el gas combustible o a la temperatura de operación (Adanez et al., 2012)

2.3.1.3 Transportadores a base de Manganese

El manganeso puede presentarse en la naturaleza como minerales de Hausmanita, Pirolusita, Manganita, Braunita, Rodocrosita, Rodonita, Alabandina, Tefroita y Polianita, aunque existen muchos otros con menor importancia. En Colombia los principales depósitos de Manganese en explotación son los de Vallesí (Antioquia), La Sombra (Risaralda), Piedraancha (Nariño), Buenaventura (Valle del Cauca), prospecto de San Felix (Caldas), depósito de Santa Bárbara (Antioquia), mina los Limones (Tolima), entre otras (INGEOMINAS, 1986)

Similar a los materiales basados en Fe, se ha encontrado interés en literatura en el desarrollo de materiales basados en Mn debido a se considera un material económico y no tóxico. Además, su capacidad de transporte de oxígeno es mayor cuando se compara con compuestos de hierro. Sin embargo, solo algunos trabajos tratan sobre el uso materiales de Mn como TSO para CLC.

Varios estados de oxidación pueden estar involucrados en las reacciones redox del Mn. El mayor compuesto de manganeso oxidado, MnO_2 , se descompone a 500°C , mientras que el Mn_2O_3 es termodinámicamente estable en el aire a temperaturas inferiores a 900°C (Stobbe, de Boer, & Geus, 1999). Sin embargo, a temperaturas superiores a 800°C , sorprendentemente, solo se pudo establecer la presencia de Mn_3O_4 (Zafar et al., 2007). Por lo tanto, sola la transformación entre Mn_3O_4 y MnO se considera para tecnologías CLC.

(Mattisson, Järnäs, & Lyngfelt, 2003) investigaron un TSO a base de Mn_3O_4 soportado en Al_2O_3 , que fue preparado por el método de impregnación en seco, se estudió su reactividad utilizando CH_4 para la reducción, como resultado se obtuvo una mala reactividad debido principalmente a la formación de MnAl_2O_4 a altas temperaturas.

Además de óxidos puros, también es posible encontrar materiales con óxidos combinados que pueden ser utilizados como TSO, como los óxidos de manganeso y silicio considerados económicos y de bajo impacto para la salud y el medio ambiente. Un diagrama binario de este sistema se muestra en la Figura 3.

Para una relación molar Si/ (Mn+Si) menor a 0,14, el sistema se comporta similar a un óxido de manganeso puro de acuerdo con la ecuación (4) a temperaturas superiores a 800°C, mientras para una relación molar Si/(Mn+Si) mayor a 0,14 el mecanismo de desacoplamiento de O₂ involucra la descomposición de braunita a rodonita de acuerdo con la reacción (5) a temperaturas mayores a 980°C. El exceso de Si se comporta como un inerte y está presente como Tridimita (SiO₂).



De acuerdo con la Figura 3 la anterior reacción solo se lleva a cabo completamente cuando la relación molar Si/(Si+Mn) es igual a 0.14, porque de otra manera la braunita (MnSiO₃) y la tridimita (SiO₂) estarán en exceso. Para relaciones molares entre 0,14 y 0,50 se promueve el desacoplamiento de O₂ en lugar de la conversión de rodonita a tefroita (Mn₂SiO₄), que toma lugar a temperaturas mayores en una segunda etapa de acuerdo con la reacción de la ecuación (6) (Rydén, Leion, Mattisson, & Lyngfelt, 2014):

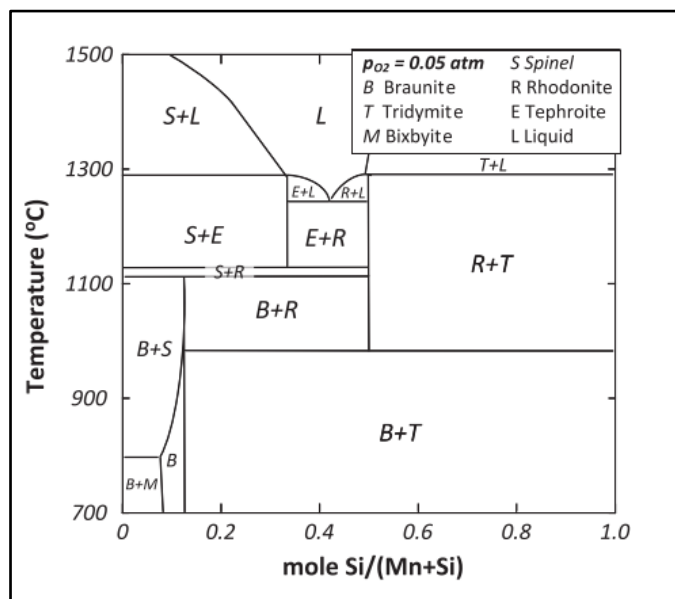
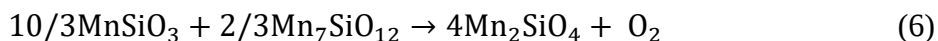


Figura 3. Diagrama de fases binario de óxidos de silicio y manganeso (Rydén et al., 2014)

2.4 RESIDUO O DESECHO PELIGROSO

En Colombia, el Decreto 4741 del 30 de diciembre de 2005 (Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial, 2005) define como residuo o desecho peligroso, aquel que por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables, infecciosas o radiactivas puede causar riesgo o daño para la salud humana y el ambiente. Así mismo, se considera residuos o desecho peligroso a los envases, empaques y embalajes que hayan estado en contacto con ellos.

Por lo general, en los sistemas de clasificación de un residuo o desecho como “peligroso” se utilizan los siguientes criterios:

- Estar incluidos en listas de residuos generados en procesos específicos, es decir, según su origen.
- Pertenecer a listas de tipos específicos de residuos
- Presentar alguna característica de peligrosidad.
- Por sus propiedades físicas, químicas o biológicas.

2.4.1 Pruebas de Lixiviación

Cuando el destino del residuo es la disposición final, se suele practicar la prueba de lixiviación conocida como *Toxicity characteristic leaching procedure* (TCLP) (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2007) para medir su nivel de toxicidad. Consiste en poner el residuo en contacto con líquido e ir controlando el arrastre de partículas contaminantes. Ello reproduce lo que va a suceder en un relleno. La importancia de la prueba radica en que es el soporte para la toma de decisiones en cuanto a la selección del tipo de relleno en el que puede ser dispuesto el residuo. Según el Decreto 4741 del 30 de diciembre de 2005 (Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial, 2005), un residuo peligroso se define como residuo toxico, si las concentraciones de algunas sustancias exceden los límites permisibles establecidos. En la Tabla 2 se observa los límites de sustancias que pueden representar riesgo a la salud.

Sin embargo, un resultado de no presencia de contaminantes o que no exceda los niveles máximos permisibles de la prueba TCLP, establecida en la normativa colombiana no constituye una prueba concluyente para la determinación de la característica de peligrosidad, es necesaria la aplicación de los demás criterios incluidos en la definición.

Tabla 2 .Límites permisibles de sustancias presentes en los residuos peligrosos (Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial, 2005)

Contaminante	Número CAS	Nivel Máximo Permissible en el lixiviado (mg/L)
Arsénico	7440-38-2	5.0
Bario	7440-39-3	100.0
Benceno	71-43-2	0.5
Cadmio	7440-43-9	1.0
Tetracloruro de carbono	56-23-5	0.5
Clordano	57-74-9	0.03
Clorobenceno	108-90-7	100.0
Cloroformo	67-66-3	6.0
Cromo	7440-47-3	5.0
o-Cresol	95-48-7	200.0
m-Cresol	108-39-4	200.0
p-Cresol	106-44-5	200.0
Cresol	-	200.0
2,4-D	94-75-7	10.0
1,4-Diclorobenceno	106-46-7	7.5
1,2-Dicloroetano	107-06-2	0.5
1,1-Dicloroetileno	75-35-4	0.7
2,4 Dinitrotolueno	121-14-2	0.1
Endrín	72-20-8	0.0
Heptacloro (y sus epóxidos)	76-44-8	0.0
Hexaclorobenceno	118-74-1	0.1
Hexaclorobuíadieno	87-68-3	0.5
Hexacloroetano	67-72-1	3.0
Plomo	7439-92-1	5.0
Lindano	58-89-9	0.4
Mercurio	7439-97-6	0.2
Metoxiclor	72-43-5	10.0
Metil etil cetona	78-93-3	200.0
Nitrobenceno	98-95-3	2.0
Pentaclorofenol	87-86-5	100.0
Piridina	110-86-1	5.0
Selenio	7782-49-2	1.0
Plata	7440-22-4	5.0
Tetracloroetileno	127-18-4	0.7
Toxafeno	8001-35-2	0.5

Tricloroetileno	79-01-6	0.5
2,4,5-Triclorofenol	95-95-4	400.0
2,4,6-Triclorofenol	88-06-2	2.0
2,4,5-TP(Silvex)	93-72-1	1.0
Cloruro de Vinilo	75-01-4	0.2

2.4.2 Factores que influyen en el proceso de Lixiviación

El comportamiento frente a la lixiviación de todos los tipos de materiales, está relacionado con factores críticos como la solubilidad de cada elemento. La concentración obtenida puede atribuirse a algunos de los factores con mayor impacto en el grado de arrastre del lixiviado, como lo son (Hidalgo & Alonso, 2005):

- pH del fluido de extracción: La solubilidad de compuestos inorgánicos está fuertemente influenciada por el pH y el potencial redox. De acuerdo con los análisis de robustez realizados en la resolución No. 0062 del 2007 (IDEAM, 2007), una de las variables que afecta el rendimiento de la prueba TCLP, es la acidez del fluido de extracción, que tiene un alto impacto sobre la extracción de metales, siendo superior a menor pH del fluido de extracción. Agregado a lo anterior (Van der Sloot & Dijkstra, 2004) reporta que para metales tales como Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Al, Fe en forma de cationes la dependencia de valores de pH entre 2 y 6, logra una concentración de arrastre mayor.
- Relación Líquido/Sólido (L/S): una relación más alta puede resultar no sólo en concentraciones mayores de algunos constituyentes, sino en un número mayor total de componentes en la lixiviación.
- Formación de complejos inorgánicos, materia orgánica disuelta y otros compuestos a base de carbono: la solubilidad de compuestos inorgánicos puede ser influenciada por la presencia de otros constituyentes como materia orgánica disuelta (DOC), que tiene una gran habilidad para enlazar metales pesados. Como resultado se genera una nueva partición entre la DOC y los óxidos metálicos enlazados para liberar el metal en su forma elemental, debido a esto se puede mejorar en gran medida el potencial de lixiviación. (Van der Sloot & Dijkstra, 2004).

- **Tamaño de Partícula:** los tamaños de partícula más pequeños producen una mayor área superficial, lo que permite un mayor contacto entre el material sólido y el fluido de lixiviación, por tanto, un mayor contacto entre el fluido y los componentes lixiviables.

2.4.3 Metales peligrosos

A continuación, se hace una descripción breve de algunos de los metales que por sus características pueden presentar peligrosidad.

- **Bario:** Según la clasificación de peligros de las Naciones Unidas, se considera un sólido inflamable que desprende gases inflamables al contacto con el agua. Presenta peligro de incendio y explosión, así como algunas consecuencias a la salud por exposición (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), 2008). En pequeñas cantidades el Bario disuelto en agua puede causar dificultad al respirar, incremento de la presión sanguínea, arritmia, dolor de estómago, debilidad en los músculos, cambios en los reflejos nerviosos, inflamación del cerebro y el hígado, daño en los riñones y el corazón. En el contexto medio ambiental, debido a su solubilidad, los compuestos de Bario pueden alcanzar largas distancias desde sus puntos de emisión. El bario se puede acumular en el cuerpo de peces y otros organismos acuáticos al ser absorbidos por estos. Los compuestos de Bario son persistentes y usualmente permanecen en la superficie del suelo, o en el sedimento de las aguas (Lenntech, 2017).
- **Cromo:** Los efectos adversos del cromo para la salud están sujetos al estado de valencia en el momento de la exposición. Los compuestos de cromo (VI), que son fuertes agentes oxidantes, tienden a ser irritantes y corrosivos y también son considerablemente más tóxicos que los compuestos de cromo (III) (Albert, 1985).
- **Zinc:** Este es considerado una sustancia inflamable y tóxica. Por contacto es una sustancia que irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio, pudiendo causar vómitos, náuseas, y anemias si se produce una ingestión de elevadas cantidades. Con respecto a su incidencia con el medio ambiente, algunos peces acumulan zinc en sus órganos, pudiendo transmitirse al hombre a través de la cadena alimenticia. En el suelo, el zinc tiene un efecto tóxico sobre las plantas, impidiendo su crecimiento y desarrollo y limitando sus condiciones de supervivencia. También puede interrumpir la actividad biológica del suelo, influyendo

negativamente en la actividad de microorganismos y lombrices (Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes (PRTR), 2017).

- **Cobre:** Su inhalación durante largos periodos de tiempo puede provocar irritación de la nariz, la boca, los ojos y causar dolor de cabeza. La ingestión de grandes cantidades puede causar daños en órganos vitales como el hígado y el riñón, llegando incluso a producir la muerte. En el medio ambiente el cobre puede interrumpir la actividad biológica y la estructura del suelo, ya que puede alterar la acción de microorganismos y lombrices de tierra, así como, disminuir la descomposición de la materia orgánica. Cuando los suelos están contaminados con cobre, los animales pueden absorber concentraciones elevadas de sustancias que provocan serios daños en su salud por envenenamiento (Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes (PRTR), 2017)
- **Níquel:** En pequeñas cantidades es un elemento esencial para el ser humano, pero cuando es ingerido en altas dosis, puede ser peligroso para la salud humana, generando elevadas probabilidades de desarrollar cáncer de pulmón, nariz, laringe y próstata, embolia de pulmón, fallos respiratorios, defectos de nacimiento, asma y bronquitis crónica, reacciones alérgicas y desordenes del corazón. Para los animales el níquel, es también un elemento esencial en pequeñas cantidades, pero puede ser también peligroso cuando se excede la máxima cantidad tolerable, ya que es un elemento cancerígeno. No se ha podido demostrar que el níquel sea un elemento acumulativo en plantas o animales, por lo que no se biomagnifica en la cadena alimenticia (Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes (PRTR), 2017).

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En la elección de un material como TSO en la tecnología CLC, es fundamental que cumpla ciertas características que evidencien un comportamiento optimo en el proceso. Para ello se requiere un análisis mediante técnicas de caracterización, que permiten conocerlos más a fondo y realizar un estudio sobre ellos.

2.5.1 Distribución de tamaño de partícula

El tamizado es un método de separación de partículas sólidas que se basa exclusivamente en el tamaño de las mismas, el principio consiste en colocar los sólidos sobre la superficie de un tamiz

donde las partículas de menor tamaño, o finos, pasan a través de las aberturas del tamiz mientras que las de mayor tamaño quedan retenidas sobre el mismo. El material que se hace pasar a través de una serie de tamices de diferentes tamaños ordenados en una secuencia fija se separa en fracciones clasificadas por tamaños, es decir, fracciones cuyas partículas se conocen por su tamaño máximo y mínimo (McCabe, Smith, & Harriott, 1991).

2.5.2 Resistencia Mecánica

También llamada como oposición a la rotura, la resistencia mecánica de un material es su capacidad de resistir fuerzas o esfuerzos (compresión, tensión, cortante), siendo el esfuerzo la fuerza aplicada por unidad de área. Esta propiedad de los materiales puede determinarse utilizando un dinamómetro, que puede medir tanto fuerza de tracción como de compresión. (Adánez et al., 2012)

2.5.3 Análisis de área superficial (BET)

El área superficial de un material es una propiedad de fundamental importancia ya que controla la interacción química entre sólidos y líquidos o gases. Determina, por ejemplo, la rapidez con que un sólido se quema, cómo una sustancia en polvo se disuelve en un solvente, de qué manera los materiales de construcción resisten el clima, en qué grado un catalizador promueve una reacción química, o con qué efectividad un adsorbente remueve una sustancia contaminante. (Universidad Nacional de la Plata, 2012)

La adsorción isotérmica o adsorción física es una de las técnicas experimentales más usadas para determinar el área superficial de polvos y materiales porosos en el marco de la caracterización de texturas. Se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución. (Universidad Nacional de la Plata, 2012)

2.5.4 Microscopía electrónica de barrido con analizador de energía dispersiva (SEM-EDS)

Es una técnica de análisis superficial, que consiste en enfocar sobre una muestra un fino haz de electrones, acelerado con energías de excitación permitiendo obtener información morfológica, topográfica y composicional de las muestras produciendo imágenes de alta resolución.

Para obtener una imagen de la superficie de la muestra sólida se hace un barrido sobre la muestra mediante un rastreo programado (raster pattern) con un haz de electrones muy fino o con una sonda adecuada. El rastreo programado es similar al utilizado en un tubo de rayos catódicos o en un aparato de televisión, en el que un haz de electrones con un incremento establecido, empieza barriendo la superficie en línea recta (dirección X), luego vuelve a la posición inicial y finalmente es desplazado hacia abajo (dirección Y). Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida completamente. Durante este proceso se recibe una señal por encima de la superficie (dirección Z), y se almacena en un sistema computarizado donde posteriormente se convierte en una imagen (Skoog, Holler, & Nieman, 2001).

El microscopio electrónico de barrido SEM (Scanning Electron Microscopy) es uno de los instrumentos más versátiles para este análisis, debido a su alta resolución (de 20 a 50 Å) y su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación), lo que permite generar una apariencia tridimensional de la imagen de la muestra. Se puede realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra por medio de la espectroscopía en energía, EDS (*Energy- Dispersive Spectroscopy*). De este modo proporciona no solo la información topográfica, sino de manera simultánea la composición rápida y eficiente de la misma área.

2.5.5 Fluorescencia de rayos X (FRX) y Difracción de rayos X (XRD)

La espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica de espectroscopía atómica que me permite conocer el contenido y la composición elemental de una muestra en particular, razón por la que es una técnica muy utilizada en diferentes áreas como farmacéutica, geología, materiales, forense, arqueología y análisis ambientales, entre otros.

Esta técnica se basa en las transiciones de electrones de los átomos que se producen cuando una radiación electromagnética (radiación de rayos X), con una cierta energía, incide en el material de estudio. Se genera entonces una excitación del átomo, que pasa de un estado basal (estable)

a otro de mayor energía (inestable) de lo que resultan transiciones en diferentes estados energéticos en el átomo, únicos para cada átomo en particular. Finalmente se cuantifica la energía liberada en forma de fluorescencia cuando el electrón pasa de un orbital de mayor energía a otro de menor energía.

Por otra parte, el método de difracción de rayos X (DRX) es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química (Skoog et al., 2001).

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra sólida, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales, como se muestra en la Figura 4. La ley de Bragg postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R.; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica. Es importante señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la ley de Bragg, pues para los demás ángulos, se producen interferencias destructivas.

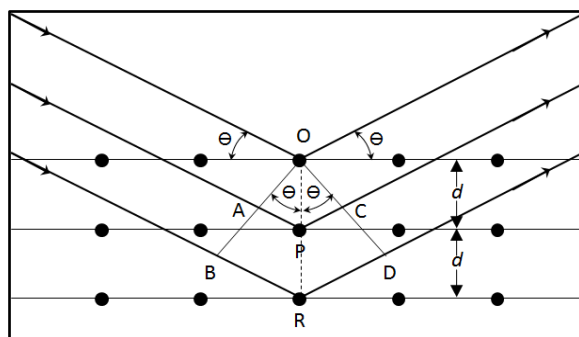


Figura 4. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material (Skoog et al., 2001)

2.5.6 Espectrometría de absorción atómica (EAA)

La espectroscopia de absorción atómica (EAA), tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos está determinada por la ley de Beer, que relaciona esta pérdida de poder radiante, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbedores.

La técnica es una herramienta muy útil ya que permite determinar diversos elementos en un amplio rango de concentraciones. Las mayores dificultades radican en la puesta en solución de aleaciones la que se efectúa por ataque de ácidos fuertes, por ejemplo, nítrico, clorhídrico y perclórico. Se determina normalmente Fe, Pb, Ni, Cr, Mn, Co, Sb, etc. en rangos que van desde los 0.003% hasta 30% en aleaciones con base Cu, Zn, Al, Pb, Fe, y Sn entre otras.(Morrall, Jimeno, & Molera, 1985)

2.6 VELOCIDAD DE ATRICIÓN Y VIDA MEDIA

La atrición se define como el fenómeno en el que las partículas sólidas del TSO se deterioran por la fluidización en el lecho, generando partículas más pequeñas conocidas como “finos”, que tienen un tamaño inferior a $45 \mu m$. La velocidad de atrición (A) se detecta analizando los sólidos retenidos por los filtros a la salida del lecho cada cierto número de ciclos, A está dada en unidades de porcentaje en peso por hora (%(p/p)/ h), depende de la masa de partículas sólidas recuperadas en los filtros m_f , la masa total de sólidos alimentada al proceso m_t y el tiempo en que se recolectan las partículas en los filtros, Δt (Cuadrat et al., 2012), como se observa en la ecuación (7)(Cabello et al., 2016).

$$A = \frac{m_f}{m_t * \Delta t} * 100\% \quad (7)$$

A partir de la atrición se calcula la vida media de la partícula con la ecuación (8).(Cabello et al., 2016)

$$\text{Vida media} = \frac{100}{A} \quad (8)$$

2.7 INVENTARIO DE SÓLIDOS (IS)

En el CLC es importante minimizar la cantidad de TSO en los reactores, ya que esto reducirá el tamaño, el costo de inversión del sistema y también será necesaria una menor potencia de los ventiladores que suministran los gases de reacción a los reactores, especialmente al reactor de oxidación.(Abad et al., 2007).

El inventario de sólidos (IS) se define como la cantidad necesaria de TSO que circula durante el proceso para generar una determinada cantidad de energía, en este caso 1 MWt. (Abad et al., 2007) presentaron un método que permite calcular el mínimo IS en un sistema CLC. El método fue obtenido a partir de un balance de masa del TSO y del gas en los reactores de reducción y de oxidación, bajo el esquema propuesto por Lyngfelt et al., (2001), que consiste en un reactor de lecho fluidizado de baja velocidad como el reactor de reducción y un riser (riser es un término ampliamente utilizado en la literatura, la traducción más cercana al español es elevador o tubo ascendente) de alta velocidad para el reactor de oxidación. Se asume que las reacciones entre el gas combustible y el aire con el TSO se producen en los reactores bajo el régimen de lecho fluidizado burbujeante, también, que hay una mezcla perfecta de los sólidos y flujo tapón de gas en los lechos.

La gráfica mostrada en la Figura 5 fue tomada de (Abad et al., 2007) y permite calcular el mínimo IS para cualquier tipo de TSO y de gas combustible, a partir de los tiempos de conversión completa en las reacciones de reducción y oxidación, representados como τ_r y τ_o respectivamente. ΔX_S es la conversión del TSO, en este caso es un valor fijo y es asumido como $\Delta X_S = 0,3$.

Las líneas curvas ascendentes horizontales representan una relación entre los tiempos de conversión completa para los reactores de reducción y de oxidación, $\frac{\tau_r}{\tau_o}$ y $\frac{\tau_o}{\tau_r}$ respectivamente. Al conectar ΔX_S con las relaciones de tiempos, se encuentran en un punto sobre las líneas punteadas verticales, que representan los parámetros Φ_{RR} y Φ_{RO} , que se definen como la reactividad característica en el reactor de reducción y de oxidación, representados por las ecuaciones 9 y 10 respectivamente.

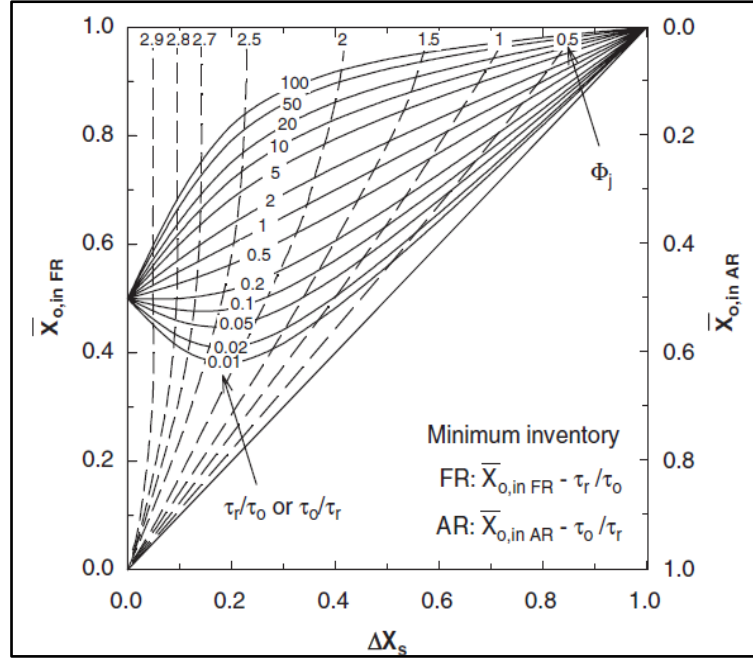


Figura 5. Gráfico para calcular el IS de cualquier sistema CLC (Abad et al., 2007).

$$\Phi_{RR} = \left[\tau_r \frac{d\bar{X}_S}{dt} \right]_{RR} \quad (9)$$

$$\Phi_{RO} = \left[\tau_o \frac{d\bar{X}_S}{dt} \right] \quad (10)$$

Luego, utilizando las ecuaciones 11 y 12 puede calcularse el inventario de sólidos para el reactor de reducción y de oxidación respectivamente, a partir de los tiempos de reacción completa y la tasa de circulación característica $\dot{m}_c$ expresada en $kgTSO * s^{-1} * MW_f^{-1}$ y definida por la Ecuación 13. Finalmente, el inventario mínimo de sólidos está dado por la suma algebraica de la Ecuación 11 y la Ecuación 12, representada en la Ecuación 14.

$$\dot{m}_{TSO,RR} = \dot{m}_c \frac{\tau_r}{\Phi_{RR}} \quad (11)$$

$$\dot{m}_{TSO,RO} = \dot{m}_c \frac{\tau_o}{\Phi_{RO}} \quad (12)$$

$$\dot{m}_c = \frac{2dM_o}{R_{o,TSO}\Delta H_C^0} \quad (13)$$

En la ecuación (13), d es un factor estequiométrico entre las moles de TSO, H_2 y O_2 en las reacciones de reducción y oxidación., M_o es el peso molecular del oxígeno, $R_{o,TSO}$ la capacidad de transporte de oxígeno, y ΔH_C° el calor estándar de reacción.

$$m_{TSO,RO+RR} = m_{TSO,RO} + m_{TSO,RR} \quad (14)$$

A partir del IS, puede estimarse una tasa de generación de residuos ($m_{finos}^\cdot$) basado en las pérdidas por elutriación de finos, que se calculan utilizando la expresión dada por (Mendiara et al., 2015), mostrada en la ecuación (15).

$$m_{finos}^\cdot = IS * A * 8.000 \quad (15)$$

Se asume que un año de operación equivale a 8000 horas.

3. METODO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe el proceso mediante el que se llegaron a los distintos resultados de la investigación, partiendo desde la elección y el origen de los tres TSO utilizados, pasando luego a la caracterización de los residuos mediante cinco técnicas analíticas, y finalmente, la prueba TCLP para determinar el contenido de metales en los lixiviados de los residuos y finalmente evaluar de manera preliminar la viabilidad ambiental de los tres TSO estudiados. Por otra parte, se presenta también el método de cálculo para el inventario de sólidos (IS), y la recuperación de metales a partir de los lixiviados así como también opciones de reutilización para los residuos de TSO.

Con respecto al análisis de lixiviados, este trabajo se limitó a la presencia de metales considerados peligrosos, al igual que en las investigaciones previas realizadas. De acuerdo con el decreto 4741 de 2005 (Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial, 2005), existen más de 30 contaminantes (orgánicos e inorgánicos) cuya presencia en un residuo puede determinar que sea considerado como peligroso, sin embargo, basados en el origen, la composición de los materiales y una caracterización previa realizada por (Herrera, 2014), el estudio se restringió a la identificación de metales.

3.1 SELECCIÓN DE LOS TSO Y OBTENCIÓN DE LOS RESIDUOS

En el estudio realizado por (Velasco-Sarria, Forero, Arango, & Adanez, 2018) se seleccionaron 16 materiales encontrados en el territorio colombiano como potenciales TSO. Primeramente, se descartaron materiales con una composición menor a 25% en Fe y Mn, considerando que en la literatura varios estudios acerca de estos dos minerales reportan un buen rendimiento y una alta capacidad de transporte en tecnologías CLC. Posteriormente se realizó una prueba de resistencia mecánica. Cuando este parámetro era superior a 2N, el siguiente paso a realizar fue un análisis de área de superficie (BET). Finalmente, un análisis termogravimétrico (TGA) se utilizó para determinar la capacidad de transporte, la cinética y la reactividad con fines de comparación. Con base a los anteriores criterios se seleccionaron tres TSO (Tabla 3) provenientes de Antioquia, Cauca y Nariño. En el caso particular de la CRSI003, se consideró en el estudio debido a la toxicidad del cromo.

Tabla 3. TSO seleccionados

MATERIAL	CÓDIGO	ESPECIFICACIÓN
1	CRSI003	Cromita grado siderúrgico (Antioquia)
2	FEMA011	Óxidos de Hierro (Cauca)
3	OXMN010	Óxidos de Manganeso (Nariño)

Para la obtención de los residuos, los TSO seleccionados fueron sometidos a ciclos de oxidación y reducción en un reactor de lecho fluidizado discontinuo (LFd), utilizando H_2 como gas combustible.

El arreglo de lecho fluidizado discontinuo (Figura 6) realiza en el mismo reactor ciclos de purga-reducción y purga-oxidación, a diferencia de la mayoría de equipos disponibles en esta tecnología, en la que se cuenta con reactores independientes para llevar a cabo la reducción y oxidación del TSO de manera continua.

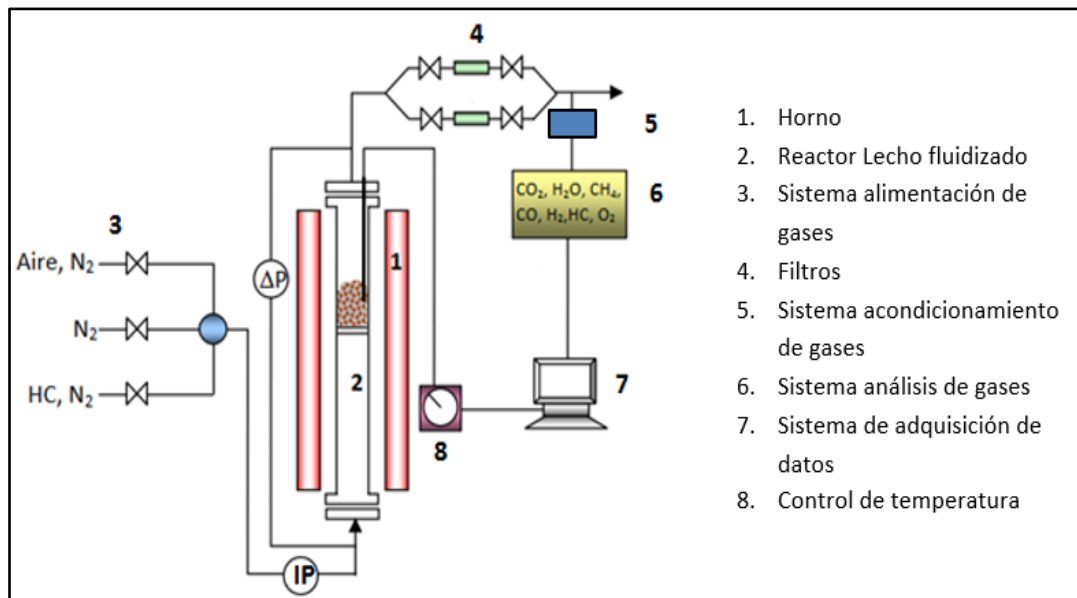


Figura 6. Prototipo PLC reactor LFd. Adaptado de (Forero, 2011)

El LFd (2) tiene 5 cm de diámetro por 80 cm de largo, dividido en dos secciones: una de precalentamiento del gas que comprende los primeros 30 cm de largo y otra de 50 cm donde está el lecho en el que ocurre la reacción, el reactor se encuentra inmerso en un horno eléctrico (1), con control de temperatura (8), que se mide mediante una termocupla. El calentamiento se realiza a través de resistencias eléctricas y está diseñado para operar hasta 1100°C.

También cuenta con un sistema alimentación de gases (3) para regular el suministro de nitrógeno, aire, gas combustible o las mezclas requeridas de acuerdo con las necesidades del proceso, cada uno de los gases proviene de sus respectivos cilindros, excepto el aire, que viene del compresor del laboratorio o se succiona del ambiente, luego pasan por una unidad de regulación en donde se ajusta la presión requerida por el proceso (2 bar) y se envían hacia el sistema de alimentación, que regula el flujo de los gases por medio de rotámetros (uno para cada gas), los ciclos continuos de purga(nitrógeno)-reducción(gas combustible)-purga (nitrógeno)-oxidación(aire) son controlados a través de las electroválvulas solenoides mediante una interfaz hombre-máquina.

En la línea de salida de los gases del reactor, se instalaron dos filtros (4) con el fin de remover el material particulado arrastrado por los gases (finos), están instalados de tal forma que mientras un filtro está en operación el otro se encuentra en limpieza. La recolección de los finos en estos filtros permite hacer el cálculo de la atrición de los materiales.

Una vez los gases abandonan los filtros pasan por un sistema de acondicionamiento de gases (5), compuesto por un acondicionador de gases, una bomba y un tanque de condensados, con el objetivo de remover el material particulado proveniente del reactor y ajustar la temperatura a 5°C en promedio antes de ingresar al sistema de análisis de gases (6). Este último permite cuantificar la composición de los gases a la salida del reactor, con el fin de determinar el porcentaje de conversión en la combustión. Finalmente, las señales recibidas por los analizadores son recibidas y registradas en un sistema de adquisición de datos (7), que es un aplicativo desarrollado bajo el criterio Interfaz Hombre Máquina (HMI), que realiza el registro de la temperatura interna del reactor y almacena los datos del proceso.

En el reactor de lecho fluidizado se establecen las condiciones de operación para cada TSO tal como se muestra en la Tabla 4. La temperatura seleccionada corresponde a aquella en la que los transportadores presentaron el mejor desempeño en pruebas previas realizadas en el sistema TGA. Para la cantidad de ciclos se seleccionó un número adecuado de ellos que permitiera evaluar de manera preliminar el comportamiento del lecho fluidizado y poder obtener las muestras de residuos de los transportadores. El caudal se ajustó durante la operación del equipo, teniendo en cuenta que superara en un factor mayor o igual a 2 veces la velocidad mínima de fluidización para cada transportador y que no se presentara sobrepresión en el reactor.

Tabla 4. Condiciones de operación reactor para cada TSO

	CRSI003	FEMA011	OXMN010
Temperatura °C	950	950	950
Peso muestra (g)	300	300	300
Tamaño de partícula (µm)	100-300	100-300	100-300
Número de Ciclos	30	30	30
Velocidad Mínima de Fluidización (cm/s)	3.4	2.2	2.1
Velocidad Terminal (cm/s)	229.4	147.4	142.6
Relación Gas Oxidación (%aire)	100	100	100
Relación Gas Reducción (%H ₂ /%N ₂))	25/75	25/75	25/75
Caudal N ₂ ciclo purga (l/h)	130	200	100
Caudal Aire Ciclo Oxidación (l/h)	130	50	110
Caudal H ₂ /N ₂ Ciclo Reducción (l/h)	260	185	125
Tiempo Purga (min)	2	2	2
Tiempo Reducción (min)	7	6	4
Tiempo Oxidación (min)	6	10	10
Tiempo Total Operación (h)	7.5	9	8

Finalmente, los residuos se recolectaron en el último ciclo de reducción y de oxidación (ciclo 30). Debido a que los TSO utilizados ofrecen una buena reactividad, una alta resistencia (González & Parra, 2015) y un excelente desempeño en cuanto a capacidad de transporte, cinética y reactividad (Arango & Vasquez, 2016), no se esperaba poder recolectar la cantidad necesaria de finos suficiente para realizar las diferentes pruebas de caracterización y lixiviación (120 g aproximadamente), por lo tanto se decidió tomar las muestras directamente de la cámara del reactor.

3.2 CARACTERIZACION DE LOS RESIDUOS

Al obtener los residuos del lecho fluidizado se planteó una caracterización para observar su comportamiento después de su uso en la Tecnología CLC, mediante la comparación con la caracterización de los TSO originales. Las muestras se someten análisis de distribución de tamaño de partícula, resistencia a la compresión, área superficial y porosidad (BET), microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS), y análisis de Fluorescencia y difracción de rayos- X (FRX/DRX).

3.2.1 Distribución de tamaño de partícula

Las muestras de TSO originales tenían un tamaño de partícula entre 100-300 µm, durante el proceso CLC se esperaba una reducción de tamaño debido a la fricción en el LFd. Para

corroborar esto se realizó un análisis granulométrico por tamizado mecánico utilizando tamices de la serie Tyler (Tabla 5) seleccionados de acuerdo con la disponibilidad de los mismos en el laboratorio Combustión y Combustibles. Inicialmente se pesó cada tamiz vacío, incluyendo la bandeja de fondos (partículas menores a 63 μm), luego de esto se realiza el montaje en serie de los tamices y se coloca en la parte superior la totalidad de la muestra. Posteriormente se sometió la serie de tamices a vibración durante 5 minutos. Finalizando se pesó cada tamiz con la muestra retenida y se determinó el porcentaje de retenido en cada malla.

Tabla 5. Tamices utilizados para la distribución de tamaño de partículas de los residuos

TAMIZ	PARTICULAS RETENIDAS
115	>125 μm
150	> 105 μm
200	>74 μm
250	>63 μm

3.2.2 Resistencia Mecánica

La resistencia a la compresión determinó si los materiales presentan una alta resistencia a la rotura mecánica, las pruebas se realizaron en el instituto de Carboquímica en Zaragoza, España, utilizando un dinamómetro Shimpo FGN-5X (Figura 7).



Figura 7. Dinamómetro Shimpo FGN-5X

La prueba consistió en ejercer presión con la punta de la masa del equipo sobre una partícula de la muestra, ubicada en la superficie plana del dinamómetro, hasta lograr su rotura. El promedio de 20 fuerzas ejercidas sobre las partículas es el valor de la resistencia mecánica expresada en Newton. Estos resultados permiten apreciar cómo se afectó esta propiedad mecánica en los materiales después ser sometidos a los 30 ciclos en el reactor de LFd. Este análisis puede servir

de manera preliminar para otros estudios que busquen determinar el número de ciclos posibles o tiempo de vida del material.

3.2.3 Análisis de área superficial (BET)

Se llevó a cabo en el laboratorio de transformación de carbones de la escuela de Ingeniería Química en la Facultad de Ingenierías de la Universidad del Valle, mediante el equipo Micromeritics ASAP 2020 (Figura 8), con el fin de analizar el comportamiento del área superficial de los residuos de TSO.



Figura 8. Equipo Micromeritics ASAP 2020. (Herrera, 2014)

3.2.4 Microscopía electrónica de barrido con analizador de energía dispersiva (SEM-EDS)

Se realizó en el Laboratorio de microscopía electrónica de barrido ubicado en la escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle, con un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM6490LV con sonda para microanálisis químico INCAPenta FETx3. (Figura 9)



Figura 9. Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM6490LV (Herrera, 2014)

El análisis por Microscopía electrónica de barrido con analizador de energía dispersiva (SEM-EDS) brinda un acercamiento macro a la morfología de los residuos de TSO a diferentes magnificaciones del equipo (X50, X100, X3000) capturando una fotografía en cada magnificación. Se realiza tomando puntos muestrales a criterio del investigador, seleccionando aquellos que considere representativos con respecto a la forma de las partículas observadas y un área de barrido, como se observa en la Figura 10 para el OXMN010 de 100-300µm. Además, también realiza un análisis semicuantitativo de la composición química elemental mediante la técnica EDS.

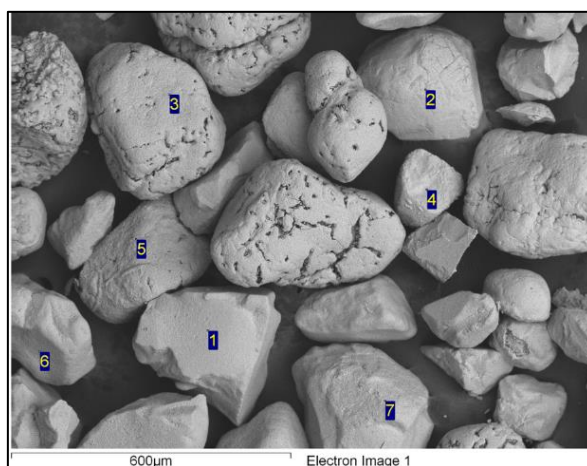


Figura 10. Puntos muestrales para área de barrido SEM

3.2.5 Fluorescencia de rayos X (FRX) y Difracción de rayos X (DRX)

Para determinar la composición química elemental de los residuos oxidados y reducidos de TSO, se realizó el análisis con fluorescencia de rayos X en un equipo Thermo Scientific, modelo ARL9900 Workstation con tubo de rayos X para fluorescencia con ánodo de rodio. Este análisis se hizo para tener una mejor precisión respecto a la composición de los residuos, dado que el resultado del análisis EDS es semicuantitativo y es posible que existan otros elementos que no fueron detectados durante la prueba. Estos resultados junto con la determinación de metales en el lixiviado son la base para la clasificación de los residuos de acuerdo con la normatividad para residuos peligrosos.

Por otro lado, utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un equipo Thermo Scientific, modelo ARL9900 Workstation con tubo de rayos X para difracción con ánodo de cobre, se buscó identificar las diferentes fases cristalinas presentes en los residuos de TSO,

debido a que estos son materiales ricos en óxidos metálicos, en los que pueden existir dichas fases. Este resultado permite comparar las fases cristalinas en el estado oxidado y reducido de cada muestra y así predecir las reacciones que se llevaron a cabo en el reactor.

3.3 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN

La finalidad de este estudio es evaluar de manera preliminar la viabilidad de los tres TSO estudiados en cuanto a su toxicidad, ya que el impacto ambiental que puedan tener es determinante a la hora de considerar su uso en la tecnología CLC. Como se había mencionado anteriormente, la utilización de TSO que resulten ser peligrosos implica un efecto contradictorio, ya que estarían generando una problemática ambiental adicional a la que se está tratando de solucionar, ocasionando posibles daños a la salud y al medio ambiente. Además, llevaría a un incremento de costos, pues es necesario un tratamiento para disposición adecuada.

Teniendo en cuenta el efecto que podrían generar los residuos TSO, estos se sometieron a la prueba TCLP de acuerdo con lo expuesto en la resolución No. 0062 del 2007 del (IDEAM, 2007), que establece el protocolo para el análisis de residuos peligrosos en conformidad con el Decreto 4741 del 2005. Estas pruebas permitirán cuantificar la concentración de elementos contaminantes, principalmente trazas de metales pesados, y establecer si se encuentran dentro de los límites permisibles tanto en la normativa Nacional, como en normativas internacionales, tal como la Decisión del consejo 2003/33/EC de la unión europea.

En la normativa Colombiana existen alrededor de 30 sustancias consideradas como contaminantes, pero dada la naturaleza mineral de los materiales y teniendo en cuenta estudios previos de los TSO (Herrera, 2014), se seleccionaron algunos metales potencialmente peligrosos tales como Ba y Cr, cuyos límites de concentración en lixiviados están incluidos por la normativa Colombiana (Tabla 2). Estudios previos realizados (Forero, 2011; Mendiara et al., 2015) se basaron en los límites exigidos por la normativa Europea, que tiene en cuenta metales adicionales como el Cu, el Ni y el Zn, que también se encuentran en pequeñas concentraciones en los TSO estudiados. A pesar de que el Fe no está incluido en dichas normativas, se analiza por propósitos de estudio e interés en nuestra investigación.

3.3.1 Evaluación Preliminar

Se realiza para determinar si los residuos deben someterse a una reducción de tamaño y para seleccionar el fluido de extracción apropiado, que puede ser de dos tipos, el Fluido de extracción No.1 y No.2. El primero se prepara diluyendo 11.4 mL de ácido acético glacial concentrado (17,5 N) y 128,6 mL NaOH 1N en agua grado reactivo hasta aforar a 2 Litros con agua destilada, el pH debe ser $4,93 \pm 0,05$. Para el Fluido de extracción No. 2 se diluye la misma cantidad de ácido acético glacial concentrado que en el No.1 y se afora hasta 2 Litros, el pH debe ser $2,88 \pm 0,05$. La reducción de tamaño es necesaria cuando los sólidos tienen un área superficial igual o mayor a $3.1 \text{ cm}^2/\text{g}$, o en el caso de presentar un tamaño mayor a 0,95 cm en su menor dimensión. Como se verá más adelante en la sección de resultados, este paso no se hizo necesario para las muestras.

El pH determina cuál es el fluido apropiado para utilizarse en la extracción, según el siguiente procedimiento:

- Se pesó una submuestra del residuo y se llevó a un Erlenmeyer de 500 ml, se adicionaron 96,5 ml de agua grado reactivo, se cubrió con un vidrio de reloj y se agitó vigorosamente por cinco (5) minutos utilizando un agitador magnético.
- Se midió y registró el pH (pH inicial) con un pH metro Fisher Scientific Abis Accument con Electrodo de cuerpo de vidrio con compensación de temperatura. Si el $\text{pH} < 5$, el fluido de extracción a utilizar es el No.1
- Si el pH era mayor a 5, se adicionan 3,5 ml de HCl 1N, se mezcla brevemente, se cubre con un vidrio de reloj y nuevamente se mezcla en calentamiento hasta 50°C , manteniendo la temperatura constante por 10 minutos.
- Se enfrió la solución hasta la temperatura ambiente y se registró nuevamente el pH. Si el pH era menor a 5 se utiliza el fluido de extracción No. 1, para pH mayores a 5 se utilizó el fluido de extracción No. 2.

Conociendo entonces el tipo de fluido a utilizar con cada residuo, se procedió a su preparación. La cantidad necesaria de fluido de extracción para cada muestra fue igual a 20 veces su peso seco.

3.3.2 Prueba de Lixiviación

Se pesaron 80 gramos de cada muestra, luego se adicionaron 1600 mL del fluido de extracción seleccionado, se asegura la tapa del contenedor y se lleva a un equipo de rotación a 32 rpm y temperatura ambiente durante un periodo de 18 horas continuas. Las condiciones fueron establecidas con base en lo descrito por la resolución No. 0062 del 2007 (IDEAM, 2007).

Se utilizó un molino de bolas Garco Jar Mill Machine serie Labmill 8000 (115 voltios de corriente alternan) de la planta piloto de la escuela de Ingeniería Química como equipo rotatorio (Figura 11). El contenedor es un recipiente de Polietileno de alta densidad (HDPE) con capacidad para 2,5 L, soportado sobre dos rodillos que giran a una velocidad ajustable por el usuario (20-250 Rpm).

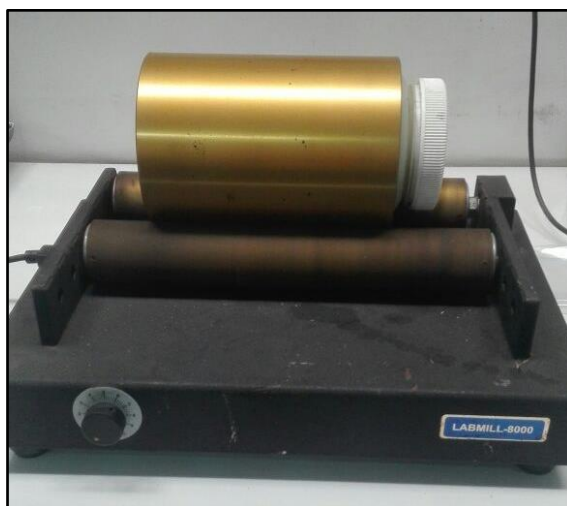


Figura 11. Molino de bolas Garco Jar Mill Machine serie Labmill 8000

Posterior a las 18 horas de extracción, el fluido en el interior del recipiente de extracción se traslada a un Erlenmeyer y se filtra utilizando papel filtro de fibra de vidrio con tamaño de poro de 0,6 a 0,8 micras. El extracto líquido obtenido es el extracto TCLP utilizado para analizar la concentración de los metales presentes en el residuo.

Debido a que las concentraciones límites exigidas por la normatividad eran más bajas que las detectables por el equipo de absorción atómica, se hizo necesaria una concentración del extracto TCLP para que no se presentaran interferencias en los límites de sensibilidad del equipo para los diferentes metales (Ni: 0.14mg/l, Cr: 0.078mg/l, Cu: 0.077 mg/l, Zn: 0.018mg/l, Ba: 0.46mg/l) del equipo. Para esto se llevaron las muestras de 500 ml a un horno de secado por

convección forzada LABTech y se calentó hasta reducir a un volumen de 50 ml, garantizando una concentración detectable. Se calcula un factor de dilución que relaciona los volúmenes iniciales y finales de la muestra mediante la ecuación (16).

$$f = \frac{V_F}{V_i} \quad (16)$$

Donde f es el factor de dilución de la muestra, V_f es el volumen final luego de la concentración expresado en mL, V_i es el volumen inicial expresado en mL.

Luego se obtiene la concentración real de los metales en el lixiviado mediante la Ecuación 17.

$$C_2 = C_1 \times f \quad (17)$$

Donde C_2 es la concentración final del metal en el extracto TCLP expresada en mg/L y C_1 la concentración inicial del metal en el extracto TCLP expresada en mg/L.

3.3.3 Determinación de la concentración de metales en el lixiviado

Una vez obtenido el Extracto TCLP, se analizó la presencia de los metales por medio de la técnica de espectrometría de absorción atómica con llama, utilizando un espectrómetro Perkin Elmer Analyst 100 en el laboratorio de Análisis Industriales-Departamento de Química de la Universidad del Valle.

3.3.4 Extrapolación a la normativa europea

Con el fin de hacer una comparación entre los resultados obtenidos para la normal local y los límites exigidos por la norma internacional, se plantea una extrapolación de las concentraciones obtenidas, teniendo en cuenta principalmente que en los protocolos para la normativa europea (UNE-EN-12457-3 (Asociación Española de Normalización y Certificación, 2003)), algunos factores como las condiciones de operación, reactivos y diseño experimental, difieren con el protocolo de la normativa Colombiana (Resolución No. 0062 (IDEAM, 2007)). La extrapolación se realiza mediante una regresión lineal, teniendo en cuenta los límites de la norma europea (Tabla 6), en donde el límite máximo de relación L/S es de 10 veces, a diferencia de la normativa local, en donde la relación L/S es de 20.

Tabla 6. Límites permisibles para metales en la norma europea. Adaptado de (*Council of the European Union*, 2003)

Elemento	Limite permisible (mg/kg materia seca)					
	Inertes		No peligrosos		Peligrosos	
	L/S = 2	L/S = 10	L/S = 2	L/S = 10	L/S = 2	L/S = 10
Ba	7	20	30	100	100	300
Cu	0.9	2	25	50	50	100
Cr	0.2	0.5	4	10	25	70
Ni	0.2	0.4	5	10	20	40
Zn	2	4	25	50	90	200

3.4 GESTIÓN DE LOS RESIDUOS

3.4.1 Velocidad de atrición y vida media

Se calcula la velocidad de atrición y vida media utilizando las ecuaciones (7) y (8) respectivamente, el proceso consiste en recolectar los finos retenidos en los filtros a la salida del lecho cada seis ciclos.

3.4.2 Inventario de sólidos y estimación de la tasa de generación de residuos.

Se calcula el inventario de sólidos utilizando las ecuaciones (9) a (15), la tasa de generación de residuos sólidos se estima a partir de la velocidad de atrición obtenida en el ciclo 30 para todas las muestras, asumiendo que un año de operación equivale a 8000 horas y escalando los resultados a una planta industrial de 100 MW_t.

3.4.3 Recuperación de metales y posibles aprovechamientos

A partir de los resultados en las pruebas de lixiviación, es posible plantear una opción de recuperación de metales si la fase lixiviada es lo suficientemente atractiva como para extraerla. Para ello, se calcula el porcentaje lixiviado con base en la composición original, tomando como base de cálculo los 80 gramos de residuos utilizados en las pruebas de lixiviación y las composiciones elementales obtenidas en la caracterización de los TSO frescos. La expresión está dada por la ecuación 18.

$$\%_{i,lix} = \frac{m_{i,lix} * 100}{m_{i,TSO}} \quad (18)$$

Donde $\%_{i,lix}$ es el porcentaje del metal i presente en la fase lixiviada con respecto al que había inicialmente en el TSO, $m_{i,lix}$ es la cantidad en mg del metal i presente en la fase lixiviada, detectados por las pruebas de absorción atómica y $m_{i,TSO}$ es la masa en mg del metal i presente en el TSO.

A partir de una caracterización hecha previamente a los TSO por (Herrera, 2014) y una base de cálculo (BC) de 80000 miligramos por cada residuo de TSO utilizado en las pruebas de lixiviación, se calcula el porcentaje del metal i presente en el TSO utilizando la ecuación 19.

$$m_{i,TSO} = \%_{i,TSO} * BC \quad (19)$$

Donde, $\%_{i,TSO}$ es el porcentaje del metal i presente en el TSO, según la caracterización hecha. BC Es la base de cálculo equivalente a 80.000 mg de muestra utilizada en las pruebas de lixiviación.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se muestran los resultados de las diferentes pruebas realizadas a los TSO, previamente planteadas en la metodología.

Iniciando con la recolección de los residuos después de ser sometidos al proceso CLC en el LFd, luego se abordan los resultados de las pruebas de caracterización, que ofrecen un contraste entre las muestras originales y los residuos. Posteriormente, las pruebas de lixiviación determinan la concentración de metales peligrosos, permitiendo clasificar los residuos según la normatividad correspondiente. Finalmente, en la gestión de los residuos se realizan los cálculos pertinentes para considerar la posible recuperación o reutilización de los residuos.

4.1 RECOLECCIÓN DE LOS RESIDUOS DE TSO

En la Tabla 7 se muestra la cantidad de residuo recolectado para cada transportador después de haber sido sometido a un tiempo de operación variable en el reactor LFd. El tiempo total de operación varió con respecto a cada TSO ya que la duración de las etapas de oxidación y reducción fue diferente para cada uno de los materiales dependiendo de su comportamiento en el sistema CLC.

Los tiempos para cada TSO evaluado, se asocian a características de reactividad y capacidad de transporte de cada material. Adicionalmente en el caso particular de la FEMA011 el número de ciclos fue menor al de los demás transportadores por dificultades durante la operación.

La cantidad de muestra obtenida no fue la misma en todos los casos teniendo en cuenta pérdidas del material por diversos factores tales como: generación de finos atrapados en el sistema de filtros o pérdidas en el proceso de descarga del reactor. Los finos generados durante el tiempo de operación para cada TSO se recogieron en los filtros ubicados en la línea de salida de los gases del reactor; con estos datos se calculó la velocidad de atrición promedio.

Tabla 7. Residuos de TSO obtenidos del proceso CLC

	CRSI003		FEMA011		OXMN010	
	Oxidada	Reducida	Oxidada	Reducida	Oxidada	Reducida
Cantidad de muestra (g)	118.9	132.3	140.4	128.1	119.1	102.5
Tiempo de operación (h)	7.5		9		8	

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS

4.2.1 Distribución de Tamaño

En la Tabla 8 se observan los resultados para la distribución de tamaño de partícula de los diferentes residuos de TSO sometidos al proceso CLC. Según esta información se observa una disminución de tamaño de partículas para los residuos de FEMA011 Y OXMN010, en los que el porcentaje de partículas con tamaños menores a 105 micras, fue 37.3% y 39,14% respectivamente. A diferencia de los residuos de CRSI003 donde los finos ocuparon un porcentaje muy bajo (0.64%) lo cual indica que el material no sufrió desgaste y se conservó la proporción de los TSO originales con tamaños de partícula entre 100 y 300 micras.

Tabla 8. Distribución de tamaño de partícula para los residuos de TSO

Tamiz	Tamaño Partícula	Distribución Tamaño Partícula (%)								
		CRSI003			FEMA011			OXMN010		
		Oxi	Red	Prom	Oxi	Red	Prom	Oxi	Red	Prom
115	>125 μm	96.28	95.46	95.87	42.39	60.87	51.63	36.44	35.71	36.08
150	105-125 μm	3.28	3.70	3.49	22.13		22.13	20.99	28.59	24.79
200	74-105 μm	0.19	0.23	0.21	11.88	14.13	13.01	10.50	9.85	10.18
250	63-74 μm	0.17	0.15	0.16	9.55	11.97	10.76	13.69	8.00	10.85
FONDO	< 63 μm	0.08	0.45	0.27	14.04	13.03	13.54	18.39	17.85	18.12
% Partículas < 105 μm		0.44	0.83	0.64	35.47	39.13	37.30	42.58	35.70	39.14

4.2.2 Resistencia Mecánica

La Tabla 9 presenta las mediciones de resistencia a la rotura para los diferentes residuos de TSO y para las muestras originales, con su respectiva desviación estándar, que muestra valores pequeños que indican una dispersión baja de los datos obtenidos.

El residuo de TSO que presenta mejor resistencia mecánica es la CRSI003 tanto la muestra reducida como la muestra oxidada (7.84N-8.63N), seguido por la FEMA011 en su forma Oxidada (4.35N) y Reducida (4.76N). Para la muestra del residuo de OXMN010 no se reportan resultados, ya que no fue posible realizar el análisis dado que en la prueba el material estaba compuesto por granos con partículas muy finas y el equipo no pudo determinar la fuerza necesaria para deshacer cada grano.

Según la literatura (Adánez et al., 2012), 2N es el valor mínimo para utilizar un TSO en un sistema CLC sin necesidad de someterlo a un proceso de calcinación para mejorar sus propiedades mecánicas. En este caso todas las muestras tienen un valor por encima del mínimo requerido, por lo cual prometen un buen rendimiento durante los ciclos de oxidación y reducción.

Tabla 9. Resistencia a la rotura

		Resistencia a la Rotura Promedio (N)	Desviación Estándar (N)
CRSI003	Original	7.25	2.31
	Reducida	7.84	2.05
	Oxidada	8.63	2.47
FEMA011	Original	5.87	1.65
	Reducida	4.35	1.10
	Oxidada	4.76	1.83
OXMN10	Original	4.59	1.53
	Reducida	*	*
	Oxidada	*	*

*No se obtiene resultados para la muestra

Al comparar los resultados de la CRSI003 antes y después de su utilización en el reactor ,se evidencia un incremento en la resistencia a la rotura, hecho que puede asociarse al efecto de la temperatura de operación (950°C – 1000°C) en el reactor, que fue muy cercana a la temperatura de calcinación (1100°C), donde aumenta la resistencia (Adánez et al., 2012). Para el caso de la FEMA011 se observa lo contrario. Estudios en la literatura (Bedolla, et al., 1994; León et al., 1995) reportan que la presencia de ciertas fases minerales, como la olivina y las ferritas de calcio, influyen grandemente en la resistencia mecánica y en la reducibilidad y, por el contrario, fases como la escoria vítrea y las magnesioferritas disminuyen estas propiedades. Sin embargo la formación de calcioferritas (E. Bedolla, Aguilar, & León, 1997) se favorece en rangos de temperatura de entre (950-1100°C), siendo la hematita una fase intermedia. Estas temperaturas son superiores a la de operación, por lo cual se podría afirmar que la magnetita, principal fase cristalina de la FEMA011 solo se reducirá parcialmente a Hematita y probablemente se de formación magnesio-ferritas y escoria vítrea lo cual explicaría la disminución de esta propiedad.

4.2.3 Área superficial (BET)

Tanto las muestras originales como los residuos de TSO en su forma reducida se sometieron a un análisis de área superficial, los resultados se muestran en la Tabla 10. Se observó en los residuos de FEMA011 y OXMN010 una disminución muy marcada del área superficial luego de ser sometida a los ciclos redox, sin embargo, no afectó el comportamiento de los TSO en cuanto a su reactividad. En el caso de los residuos de CRSI003 no se obtuvieron resultados, debido a que en el laboratorio se terminó el suministro de N₂ por lo cual no se pudo realizar el análisis de la muestra.

Tabla 10. Área superficial (BET)

Muestra	Área Superficial BET [m ² /g]	
	Muestras Originales TSO	Residuos de TSO (Forma Reducida)
CSRI003	0.586	*
FEMA011	1.078	0.157
OXMN010	26.872	0.606

*No hay resultados BET para la muestra

4.2.4 Microscopía electrónica de barrido con analizador de energía dispersiva (SEM-EDS)

En la Tabla 11 se muestra el consolidado de los resultados del análisis SEM para todas las muestras, obtenidos tomando siete puntos de referencia aleatorios sobre la muestra. La localización de los puntos para el análisis se realizó a criterio del investigador, destacando las partículas visiblemente sobresalientes, por lo cual los resultados se muestran en porcentajes máximos y mínimos de composición, para una mejor visualización de la cantidad de información recolectada.

Se observa que este análisis no detectó la misma cantidad de elementos encontrados en los resultados de FRX para las muestras originales, esto se debe a que el análisis SEM-EDS se hace tomando puntos aleatorios sobre la muestra, lo cual deja sin consideración muchos otros puntos en donde pudiesen encontrarse los demás elementos, por lo cual es una técnica inexacta para el análisis de la composición química elemental y solo muestran una composición aproximada.

Tabla 11. Resultados SEM para Residuos de TSO

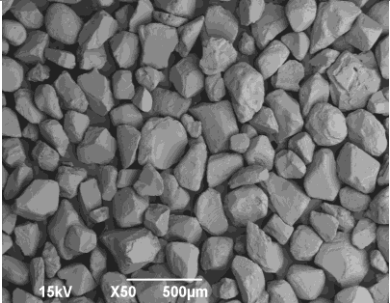
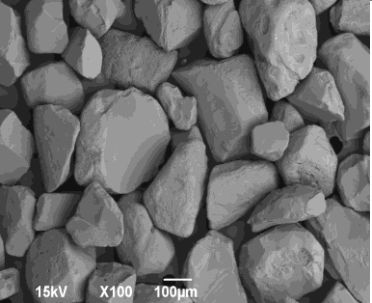
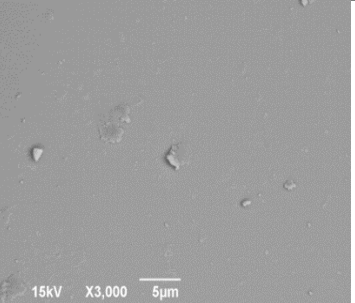
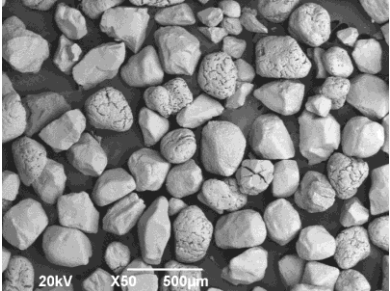
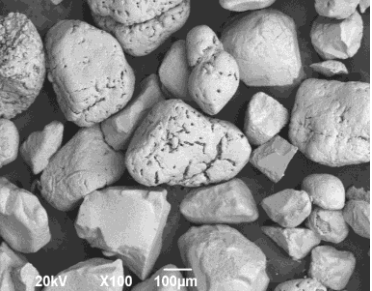
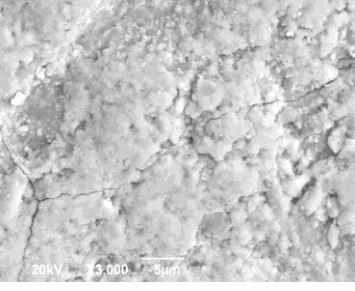
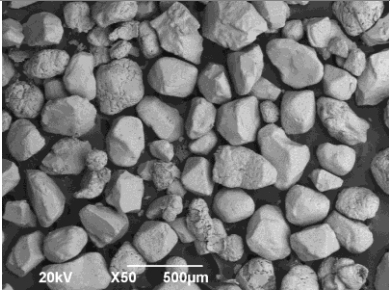
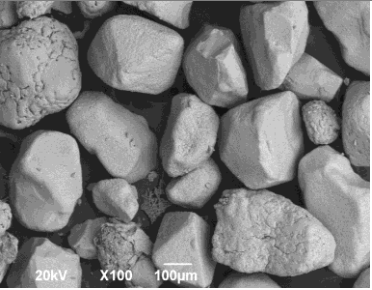
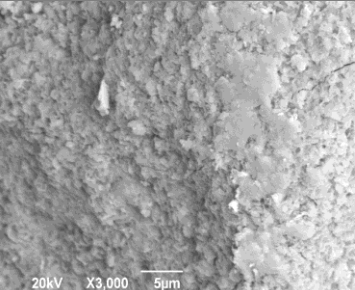
TSO		Composición por Elemento (% w)												
		O	Mg	Al	Ti	Cr	Fe	Si	V	Mn	Ca	K	F	Br
CRSI003 Reducida	Prom	20,81	1,50	2,26	1,00	6,72	71,47							
	Min	9,57	1,50	2,03	1,00	2,87	48,95							
	Max	35,82	1,50	2,48	1,00	15,23	81,97							
CRSI003 Oxidada	Prom	24,15	1,51	1,51	1,09	8,79	69,04	3,29	0,63					
	Min	13,37	1,41	1,19	1,09	3,35	58,02	3,29	0,63					
	Max	33,95	1,61	2,01	1,09	24,13	83,54	3,29	0,63					
FEMA011 Reducida	Prom	17,42					82,49				0,62			
	Min	0,60					67,21				0,62			
	Max	32,79					98,78				0,62			
FEMA011 Oxidada	Prom	25,19					74,81							
	Min	13,16					65,64							
	Max	34,36					86,84							
OXMN010 Reducida	Prom	32,28		5,32			5,30	14,72		42,02	3,09			
	Min	42,71		10,55			12,70	20,74		63,50	10,96			
	Max	19,43		1,65			1,81	1,29		23,54	0,47			
OXMN010 Oxidada	Prom	30,40		1,74	0,66		3,68	15,50		49,01	1,25	0,55	5,08	
	Min	19,58		0,70	0,66		2,34	2,03		27,15	0,99	0,55	5,08	
	Max	41,66		3,81	0,66		6,98	31,20		71,19	1,49	0,55	5,08	

Además de un acercamiento a la composición semi elemental, la prueba suministra también fotografías magnificadas de la superficie de las partículas. La Tabla 12, Tabla 13 y Tabla 14 muestran en orden creciente de magnificación (50x, 100x y 3000x) las fotografías para las muestras de CRSI003, OXMN010 y FEMA011 respectivamente. Se hace la comparación por muestra entre las imágenes captadas para el TSO original y para los residuos.

Para el caso de la CRSI003 (Tabla 12) se observa una distribución de tamaño homogénea antes y después de su uso, esto debido tal vez a los buenos resultados de resistencia mecánica obtenidos, aun así, se evidencia un agrietamiento en ambas fases (oxidada y reducida), teniendo

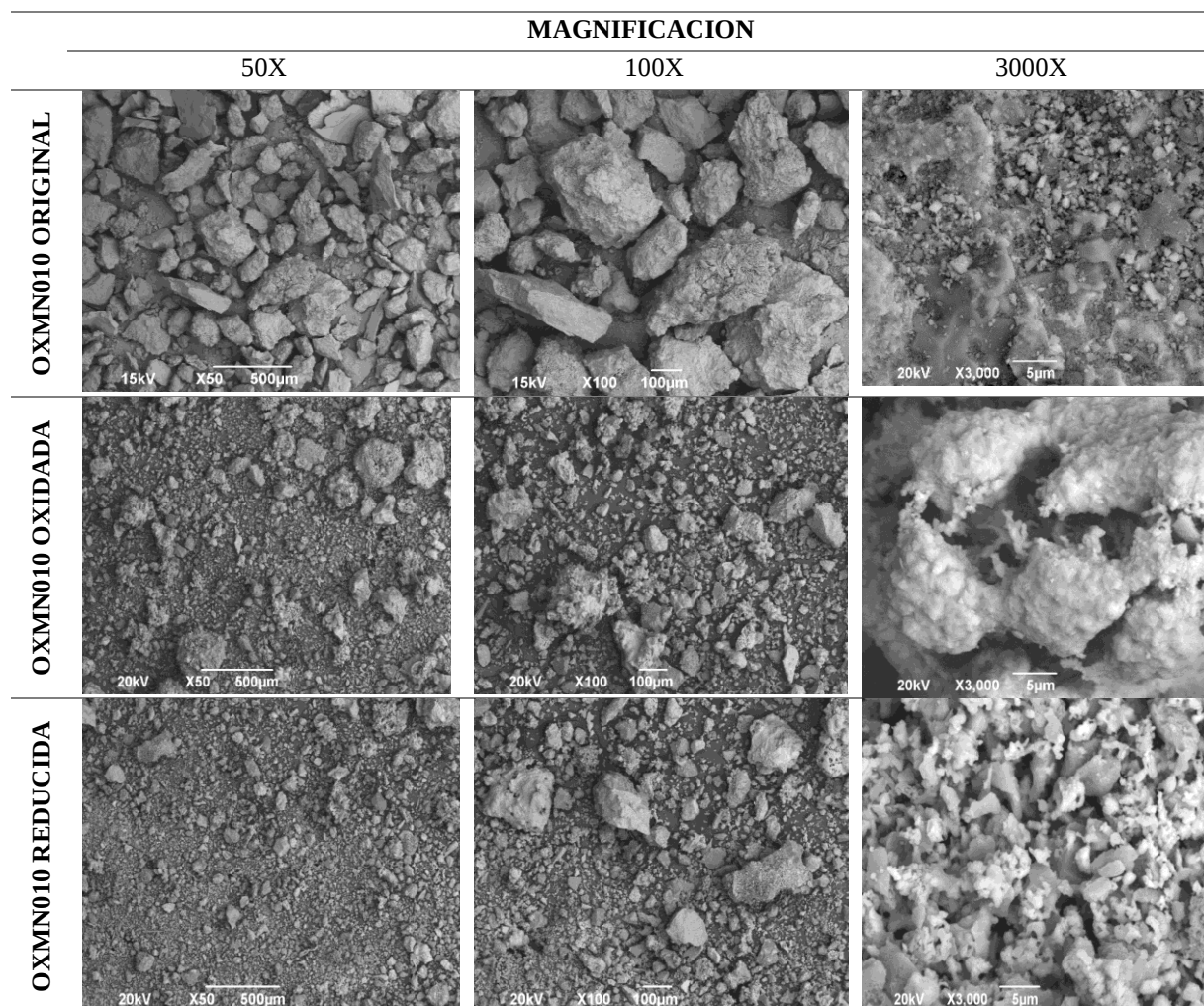
en cuenta que las partículas frescas son visiblemente lisas, también se observa porosidad en la superficie de las partículas en el acercamiento a 3000X.

Tabla 12. Fotografías de CRSI003 tomadas a diferentes magnificaciones antes y después de su uso como TSO.

MAGNIFICACION			
	50X	100X	3000X
CRSI003 ORIGINAL			
CRSI 003 OXIDADA			
CRSI003 REDUCIDA			

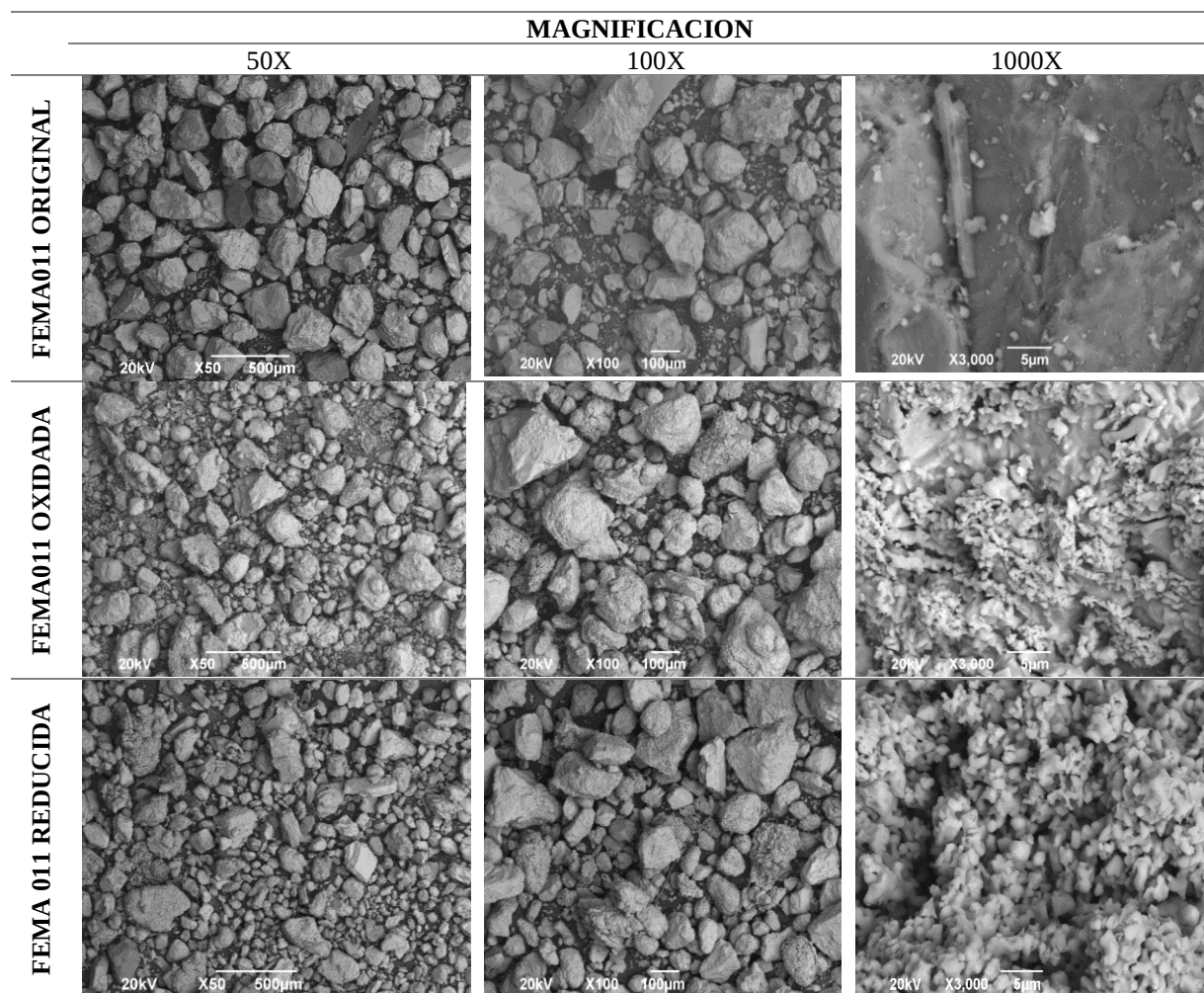
Para los residuos del OXMN010 (Tabla 13) en la magnificación de 3000 x, se puede observar un cambio en la morfología si se compara con la muestra inicial. Las partículas pasan a tomar una forma irregular y porosa. También se evidencia claramente una reducción de tamaño tanto en la muestra oxidada como la reducida con respecto a la muestra original del TSO. Estos resultados concuerdan con la información de la Tabla 8, donde se presentó un porcentaje considerable de finos

Tabla 13. Fotografías de OXMN010 tomadas a diferentes magnificaciones antes y después de su uso como TSO.



En los residuos de la FEMA011 (Tabla 14) se encontraron partículas de tamaño heterogéneo, y superficie irregular más porosa en los residuos (oxidados y reducidos) que, en el material original, dónde se aprecia una superficie más lisa. Al igual que los residuos de OXMN010, también se observa claramente la presencia de partículas finas.

Tabla 14. Fotografías de FEMA011 tomadas a diferentes magnificaciones después de su uso como TSO.



4.2.5 Análisis Fluorescencia de rayos X (FRX) y Difracción de rayos X (DRX)

La Tabla 15 muestra los resultados FRX de la composición elemental para los residuos de CRSI003 Y FEMA011 y sus respectivas muestras originales reportadas por (Herrera, 2014). El análisis para los residuos del OXMN010 no fue realizado debido a insuficiencia en la cantidad de muestra. De manera general, en los residuos se puede apreciar una mayor composición para los metales Fe (66%), Cr (28%) y O₂(33%).

En el caso de la CRSI003 (Tabla 15) se observa que en los residuos las proporciones se conservan para ambos metales, tanto para la muestra reducida (28,376 % de Fe y 28,011 de Cr) como para la muestra oxidada (28,418% de Fe y 28,367 de Cr), con respecto a los resultados de FRX para los TSO originales, que presentaron una composición porcentual del 28 % para el Cr

y Fe. También se evidencia la presencia de otros metales como Si, Al, Ca, P, K, Mn, Mg y Ti en concentraciones muy bajas (<3%).

Los residuos de la FEMA011, se componen principalmente de Fe (Reducida: 66.236% y Oxidada: 66.243%), valores muy cercanos en comparación con los de la muestra original, con un porcentaje de 65,90%. Se encontraron pequeñas cantidades de Si, Al, Ca, Mg, K, Ti, P, Mn y Cr en su composición ($\approx 0,1\%$).

Tabla 15. Resultados FXR por elemento para residuos de TSO

Elemento (%)	CRSI003			FEMA011			OXMN010
	Original	Reducida	Oxidada	Original	Reducida	Oxidada	Original
Si	0.830	0.500	0.533	1.580	1.169	1.056	12.990
Al	3.520	3.075	3.144	0.400	0.545	0.484	2.480
Fe	27.190	28.376	28.418	65.900	66.236	66.243	3.480
Ca	0.170	0.187	0.144	0.810	0.548	0.529	1.890
Mg	2.790	2.744	2.889	0.150	0.070	0.063	0.750
Na	-	0.000	0.000	-	0.000	0.000	0.410
K	-	0.003	0.000	-	0.021	0.018	0.170
S	0.050	0.000	0.000	0.030	0.000	0.000	0.030
Cr	28.700	28.011	28.367	0.020	0.101	0.101	0.020
Mn	0.460	0.668	0.612	0.030	0.094	0.090	35.660
P	0.020	0.008	0.007	0.000	0.005	0.004	0.100
Ti	-	3.051	2.560	-	0.026	0.000	0.160
O	33,1	32.358	32.387	31.000	30.620	30.409	30.700
LOI	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	10.320
SUMA	99.500	98.981	99.061	99.900	99.433	98.996	99.710

Los elementos que presentan un posible riesgo por toxicidad como Zn, Cu, Ni y Ba, no fueron encontrados en este análisis para ninguna de las muestras, a excepción del Cr que se encuentra presente en los residuos de CRSI003 (28% aproximadamente) y en la FEMA011 en cantidades muy pequeñas (0,1%). En las muestras originales reportadas por (Herrera, 2014) se tiene la presencia de los elementos mencionados en composiciones pequeñas, esto puede asociarse al uso de muestras no homogéneas o a las pérdidas de volátiles, dado que las temperaturas de ebullición de los metales son inferiores a la temperatura de operación del LFd (950°C). También es posible que la concentración de estos metales en los residuos sea inferior a la sensibilidad del equipo, razón por la que no fueron detectados; sin embargo, como se evidencia más adelante, al

realizar la determinación de metales en los lixiviados se comprueba la presencia de dichos metales.

En cuanto al análisis de DRX, los resultados se muestran en la Tabla 16 tanto para las muestras originales como para los residuos. Cabe aclarar que es probable la existencia de otras fases cristalinas que no fueron identificadas por el equipo, pues al analizar este tipo de muestras en las que existen diferentes compuestos, es posible que se solapen los picos en el difractograma, impidiendo la identificación de algún constituyente. Por otra parte, en la Tabla 17 se muestran las reacciones esperadas de acuerdo a la literatura para los diferentes TSO.

Tabla 16. Fases Cristalinas presentes en los residuos de TSO

Muestra		Composición (%w)								Otras
		Cromita	Rutilo	Cuarzo	Hematita	Magnetita	Fayalita	Rodonita	Wustita	
		FeCr ₂ O ₄	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ SiO ₄	MnSiO ₃	FeO	
CRSI003	Orig	94.2	-	-	-	-	-	-	-	5.8
	Red	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Oxi	**	**	**	**	-	-	-	-	-
FEMA011	Orig	-	-	-	-	94.13	2.26	-	-	3.61
	Red	-	-	-	42.73	57.27	-	-	-	-
	Oxi	-	-	-	64.89	35.11	-	-	-	-
OXMN010	Orig	-	-	-	-	-	-	85.44	6.11	8.45
	Red	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Oxi	-	-	-	-	-	-	-	-	-

- No se obtiene resultados para la muestra.

** Se identifica la fase, pero no se conoce su composición con exactitud.

Tabla 17. Reacciones esperadas para los TSO durante los ciclos de oxidación y reducción.

Óxido Metálico	Forma	Reacción Química	Fuente
Fe ₂ O ₃	Red	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ (20)	(Mejía Paredes & Jaramillo Romero, 2015)
	Oxi	$4\text{FeO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ (21)	
Fe ₃ O ₄	Red	$6\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (22)	(Arango & Vasquez, 2016)
	Oxi	$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (23)	
Cr ₂ O ₃	Red	Ecuación 20	
	Oxi	Ecuación 21	
MnSiO ₃	Red	$2\text{Mn}_7\text{SiO}_{12} + 12\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 14\text{MnSiO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ (24)	(Arango & Vasquez, 2016)
	Oxi	$14\text{MnSiO}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnSiO}_{12} + 12\text{SiO}_2$ (25)	
MnSiO ₃		$2/3 \text{Mn}_7\text{SiO}_{12} + 4\text{SiO}_2 \rightarrow 14/3\text{MnSiO}_3 + \text{O}_2$ (26)	(Rydén et al., 2014)

Según la Tabla 16, la CRSI003 original (Herrera, 2014), está compuesta principalmente de Cromita (FeCr_2O_4), como otras fases en menor proporción. Para los residuos en fase oxidada se identificó principalmente Hematita (Fe_2O_3), Cuarzo (SiO_2) y Rutilo (TiO_2). Los dos últimos no consideran de importancia en las reacciones de óxido-reducción teniendo en cuenta su bajo porcentaje en la composición elemental. En el caso particular de la cromita (FeCr_2O_4), puede asegurarse un alto contenido de esta, considerando la composición química por FRX y que el equipo reporto un valor muy cercano a su posición de difracción teórica en 66.8° . En la literatura no se cuenta con reacciones de óxido-reducción para la cromita (FeCr_2O_4); sin embargo se esperan las mismas reacciones que para la FEMA011 (20 y 21 o 22 y 23), ya que según la investigación realizada por (González & Parra, 2015), la fase activa de este material es Hematita (Fe_2O_3), que está casi en el mismo porcentaje que el compuesto de cromo (Cr_2O_3). Para los residuos de CRSI003 en su forma reducida no fue posible obtener resultados DRX, debido a que el análisis se realiza sobre pastilla prensada y la muestra por sus características físicas no permitió realizar el prensado de la misma.

Según (Arango & Vasquez, 2016) la muestra original de FEMA011 está compuesta principalmente de Magnetita y Fayalita. Los resultados obtenidos para los residuos de FEMA011 reducida y oxidada muestran que dos fases de minerales de hierro, Hematita (Fe_2O_3) y Magnetita (Fe_3O_4) se hacen presentes en la muestra en composiciones variables, esto concuerda con las reacciones esperadas durante la fase de oxidación y reducción (20 y 21 o 22 y 23).

Para el caso de los residuos de OXMN010, no se pudo realizar el análisis, debido a la insuficiencia de muestra. Sin embargo, para la muestra original, (Arango & Vasquez, 2016) reportan la presencia de Rodonita y Wustita. Se esperaría el comportamiento de las reacciones 24 y 25 para la Rodonita que está en mayor proporción. (Arango & Vasquez, 2016) también reportan a partir de la muestra original, un valor de 0.42 para la relación molar $\text{Si}/(\text{Mn}+\text{Si})$. Teniendo en cuenta este valor, la temperatura de operación (950°C) y el diagrama de fases de la Figura 3 que relaciona estos dos parámetros, se obtuvo que las fases activas presentes en el mineral OXMN010 sean Braunita y Tridimita. La presencia de estos compuestos genera la

reacción de desacoplamiento de oxígeno (27) estudiada por (Rydén et al., 2014), debido a esto, la reducción no se presenta en estado gas – sólido como es lo habitual en la tecnología CLC, sino gas – gas lo que hace que el mineral OXMN010 sea un posible TSO para ser usado en la tecnología CLOU. (Arango & Vasquez, 2016).

4.3 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN

4.3.1 Evaluación preliminar

Con respecto a la reducción de tamaño, estudios realizados anteriormente por (Arango & Vasquez, 2016; Herrera, 2014) reportaron áreas superficiales de los TSO originales muy superiores al valor que establece el protocolo como máximo para aplicar una reducción de tamaño ($3,1 \text{ cm}^2/\text{g}$), sin embargo, la decisión estuvo basada en el tamaño de partícula, los TSO originales están entre 100-300 micras y posteriormente los residuos mostraron valores muy pequeños en comparación con el límite que establece el protocolo (0,95 cm), por lo cual se no se consideró necesaria una reducción de tamaño.

En cuanto al fluido apropiado para la extracción, todas las muestras a excepción del OXMN010 reducido utilizaron el fluido de extracción No. 1, la decisión estuvo basada en las mediciones de pH hechas durante la prueba, donde el pH final fue menor a la inicial, debido a la adición de la solución 1N de HCL. En la Tabla 18 se muestra un resumen de las mediciones obtenidas para cada muestra y el fluido de extracción correspondiente.

Tabla 18. Fluidos de extracción para cada muestra Residuos de TSO

Residuos de TSO	pH Inicial	pH Final	Fluido de Extracción No.
CRSI003 Oxidada	8.3	2.6	1
CRSI003 Reducida	7.9	2.7	1
FEMA011 Oxidada	7.7	4.7	1
FEMA011 Reducida	7.4	2.4	1
OXMN010 Oxidada	7.1	2.1	1
OXMN010 Reducida	11.1	10.6	2

4.3.2 Determinación de metales en el extracto TCLP

Se inicia con la obtención del extracto TCLP, la prueba consistió en tomar una muestra 80 gramos (S) de cada uno de los residuos y adicionar 1,6 litros (L) del fluido de extracción correspondiente, luego dejar la mezcla en agitación a una velocidad de 30 rpm durante 18 horas

continuas, relación L/S = 20, finalmente se filtra para separar el mineral y obtener el extracto TCLP. El extracto TCLP de cada muestra se sometió a un proceso de concentración para alcanzar los límites detectables por el equipo, la lectura dada por el equipo se modificó de acuerdo con el factor de dilución para obtener una medición real. Los resultados se observan en la Tabla 19. También se observan las concentraciones límites para los metales exigidas por el Decreto 4741 del 2005 (Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial, 2005), según la normativa colombiana.

Tabla 19. Concentraciones de metales en el lixiviado

Elemento (mg/L)	CRSI003		FEMA011		OXMN010		Limite en el Lixiviado mg/L
	Oxidada	Reducida	Oxidada	Reducida	Oxidada	Reducida	
Ba	0.182	0.421	-	-	1.829	0.816	100
Cu	-	-	0.001	0.000	0.224	0.054	*
Cr	0.136	0.006	0.000	0.000	0.557	0.001	5
Ni	0.011	0.049	0.274	0.000	0.030	0.279	*
Zn	0.280	3.624	-	-	0.558	0.229	*
Fe	-	-	0.018	0.327	-	-	*

- Elemento no se encontraba en la muestra original de TSO

*No aplica para Elemento en la Normativa Colombiana

Como se pudo observar en la Tabla 19, las concentraciones de los metales en los lixiviados fueron muy bajas con respecto a los límites permisibles. De acuerdo con la normativa colombiana, únicamente el Ba y el Cr aplican para el análisis de toxicidad, que es el único criterio tenido en cuenta en este documento para clasificar los residuos, elementos como el Zn, Cu y el Ni no son considerados en la prueba a pesar de su peligrosidad, por lo tanto se recomienda evaluar en próximas investigaciones las otras características de peligrosidad descritas en la norma (corrosivo, reactivo, inflamable, explosivo, radiactivo, infeccioso, tóxico) para una clasificación más precisa.

En el análisis FRX de la muestra original, el bario se encontró presente en la CRSI003 y el OXMN010, en concentraciones muy bajas (<0.4%) a pesar de que no fue identificado en ninguno de los residuos analizados mediante la técnica EDS (Tabla 11). Aun así, los lixiviados de los materiales CRSI003 y OXMN010 evidencian su presencia en pequeñas cantidades (<2%), sin superar en ningún caso el valor límite permisible para ser considerado un residuo tóxico.

La cromita (FeCr_2O_4), deriva del cromo (III), por lo que no se esperaría la presencia de cromo (IV) en los residuos, sin embargo, la oxidación de cromo (III) a cromo (IV) puede llevarse a cabo en presencia de oxígeno y dióxido de manganeso a altas temperaturas (Mendiara et al., 2015). En los resultados de FRX, la detección realizada tiene en cuenta el cromo (III) y el cromo (VI), es decir cromo total. Se puede apreciar en este análisis elemental que el Cr está presente en todos los residuos TSO analizados, en una composición considerablemente mayor en los residuos de CRSI003 (28%) con respecto a los residuos de FEMA011 (0.1%). Sin embargo, no se encontraron concentraciones en el lixiviado que superaran los valores máximos permisibles para ninguno de los residuos. Se conoce también que el cromo (III) posee una baja solubilidad, caso contrario ocurre con el cromo (IV) (Mendiara et al., 2015), a partir de esto se puede deducir que no existe la presencia de compuestos de Cr (IV) en los residuos, que son de mayor solubilidad respecto a los compuestos de Cr (III); explicando el por qué las concentraciones de cromo total encontradas en los lixiviados fueron muy pequeñas.

Se encontró presencia de zinc en los lixiviados de todos los residuos en concentraciones menores a 3,7 mg/l, con excepción de los residuos de FEMA011. Sin embargo, este metal no está incluido en los límites de la prueba de toxicidad mostrados en la Tabla 2

En el análisis FRX de los TSO originales se encontró la presencia de Cu en la FEMA011 y el OXMN010 en cantidades relativamente bajas. El análisis de lixiviado evidenció su presencia en todos los residuos en concentraciones muy bajas, menores a 0,2 mg/l. Al igual que para el zinc, este metal no está contemplado dentro de los límites mostrados en la Tabla 2.

De acuerdo con el análisis de FRX de las muestras originales (Herrera, 2014), se encontró presencia de níquel en todos los TSO en concentraciones muy bajas, de igual manera, fue detectado en los lixiviados de todos los residuos en concentraciones menores a 0,4 mg/l. A pesar de esto, no se encuentra en la normatividad colombiana ninguna información sobre residuos peligrosos por presentar contenido de Ni, sin embargo, este metal fue analizado, porque sí se encuentra incluido en la normatividad europea (Decisión 2003/33/CE), resultados que serán discutidos más adelante en el desarrollo del texto.

En conclusión, de acuerdo a la normatividad Colombiana (Decreto 4741 de 2005), se puede afirmar que la presencia de Ba, Cr, Zn, Cu y Ni en las concentraciones reportadas en el lixiviado

(Tabla 19) no le otorga la clasificación de tóxico a ninguno de los residuos evaluados, ya que no supera en ningún caso los límites máximos permitidos. Sin embargo, de acuerdo con la misma normatividad, debe descartarse que los residuos no presenten alguna de las otras características de peligrosidad mencionadas, con el fin de asegurar que son residuos no peligrosos y que por lo tanto no se hace necesario recurrir a opciones especiales de tratamiento y disposición final de los mismos. De acuerdo con la procedencia de los materiales y a su caracterización, se deduce que los residuos no poseen características radiactivas ni infecciosas, adicionalmente de acuerdo con el pH (Tabla 18) se afirma que no son corrosivos. En cuanto a las características: reactivo, inflamable y explosivo existen ensayos contemplados en la resolución No. 0062 (IDEAM, 2007) que permiten determinar si un material presenta alguna de estas características y se recomienda realizar en futuros estudios.

4.3.3 Extrapolación a la normativa europea

Con el fin de permitirle un alcance mayor a este trabajo y considerando que los potenciales TSO pueden ser utilizados en posteriores estudios, se hace una extrapolación a la normativa europea Decisión del consejo 2003/33/EC (Council of the European Union, 2003) con los resultados obtenidos para la normativa nacional. Los resultados de la extrapolación se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20. Extrapolación a la Normativa Europea

Elemento (mg/kg materia seca)	Residuos de TSO						Limite (mg/kg materia seca)		
	CRSI003		FEMA011		OXMN010		Inertes	No Peligrosos	Peligrosos
	Oxi	Red	Oxi	Red	Oxi	Red			
Ba	3.64	8.42	-	-	36.58	16.32	36.3	187.5	550
Cu	-	-	0.02	0.00	4.48	1.08	3.4	81.3	162.5
Cr	2.72	0.12	0.20	0.20	11.14	0.02	0.9	17.5	126.3
Ni	0.22	0.98	5.48	0.00	0.60	5.58	0.7	16.3	65
Zn	5.60	72.48	-	-	11.16	4.58	6.5	81.3	337.5

Al comparar los resultados con los límites exigidos por la norma europea, se encuentra que todas las muestras sobrepasan los límites para residuos inertes en al menos un elemento, sin embargo, ninguno incumple con las restricciones para residuos no peligrosos y por lo tanto pueden ser clasificados como tal.

En términos medio ambientales, se puede concluir de manera preliminar, que es viable la utilización de los TSO estudiados, ya que de acuerdo con los resultados obtenidos se considera que los residuos generados no ejercen un impacto negativo sobre el medio ambiente, pues no son considerados residuos tóxicos de acuerdo con la legislación colombiana vigente.

4.4 GESTIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS.

Un aspecto relevante en el CLC es el escalamiento de esta tecnología, lo cual implica una mayor generación de residuos sólidos, en esta sección se estima de manera preliminar la cantidad de residuos sólidos generados por una planta industrial de CLC, basados en los cálculos de la vida media y el inventario de sólidos, luego, a partir de los resultados en las pruebas de lixiviación, se evalúa una posible recuperación de metales o un aprovechamiento de los residuos mismos.

4.4.1 Velocidad de atrición y vida media

La Figura 12 ,Figura 13 yFigura 14 muestran los resultados de la velocidad de atrición para la FEMA011, la CRSI003 y el OXMN010, a lo largo del tiempo de operación en el LfD.

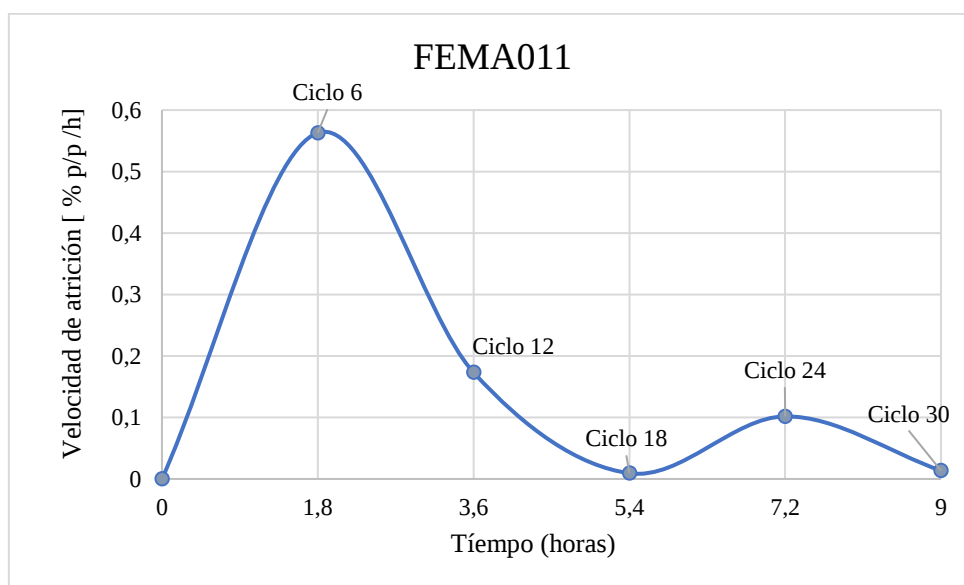


Figura 12. Comportamiento de la velocidad de atrición con respecto al tiempo para la FEMA011.

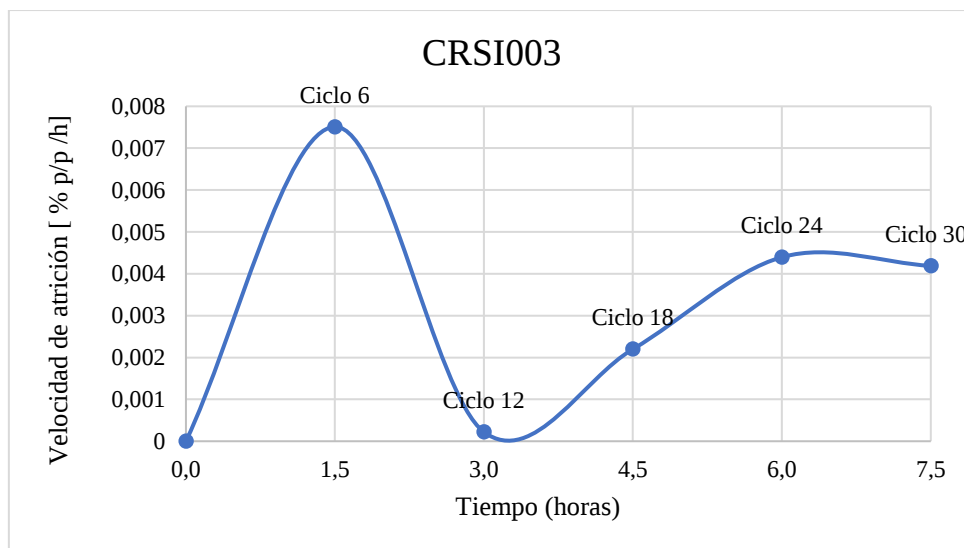


Figura 13. Comportamiento de la velocidad de atrición con respecto al tiempo para la CRSI003.

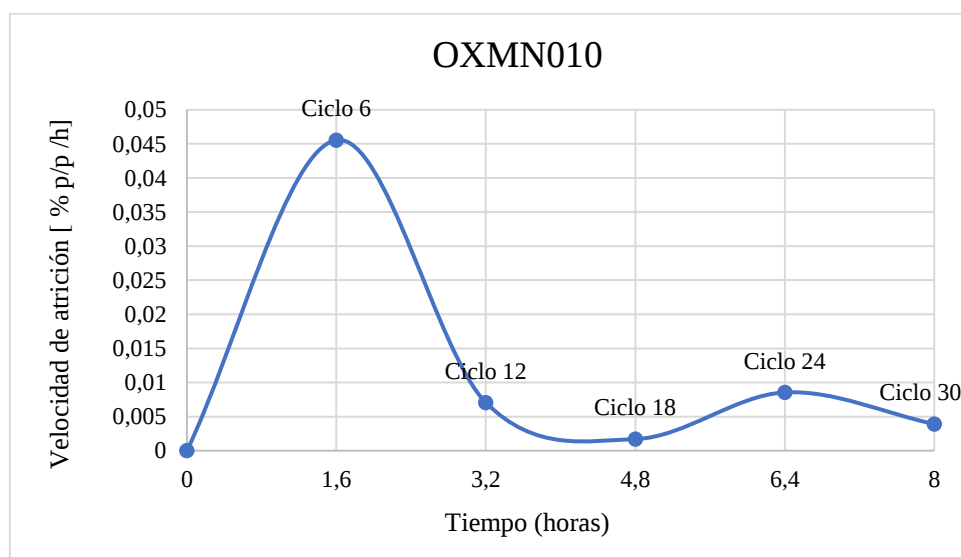


Figura 14. Comportamiento de la velocidad de atrición con respecto al tiempo para el OXMN010.

De acuerdo con la Figura 12, Figura 13 y Figura 14, existen 5 puntos de velocidad de atrición en todas las muestras, uno cada seis ciclos de operación, equivalentes a 1,5 horas para la CRSI003, 1,8 horas para la FEMA011 y 1,6 horas para el OXMN010. La velocidad de atrición con respecto al tiempo presenta un comportamiento similar para la FEMA011 y el OXMN010,

inicialmente se incrementa rápidamente hasta alcanzar un valor máximo de atrición en el ciclo 6, posteriormente disminuye hasta un mínimo en el ciclo 18, luego tiene un leve incremento hasta el ciclo 24 y finalmente desciende constantemente hasta el ciclo final. En el caso de la CRSI003, inicialmente alcanza un máximo de velocidad en el ciclo 6 seguidamente desciende hasta un valor mínimo en el ciclo 12 y finalmente crece levemente hasta llegar al ciclo 30. Por lo tanto, la CRSI003 obtuvo en el ciclo 30 una velocidad de atrición de 0.0042 %p/p/h, el OXMN010 0.0039 %p/p/h y la FEMA011 0.0136 %p/p/h.

El pico inicial observado en el ciclo 6 se debe a que durante los primeros ciclos las partículas sufren el mayor desgaste y partición, por lo tanto, generan la mayor cantidad de finos. En contraste con la CRSI003, la FEMA011 y el OXMN010 mostraron velocidades más altas durante los primeros ciclos; este comportamiento concuerda con los resultados de distribución de tamaño de partícula, en los que la FEMA011 y el OXMN010 tuvieron el mayor porcentaje de finos, 37.3 y 39.14% respectivamente, mientras que la CRSI003 solamente 0.64%

Debido a que la velocidad de atrición tiende a estabilizarse durante los últimos ciclos, se calculó la vida media utilizando los valores reportados en el ciclo 30, los resultados se resumen en la Tabla 21.

Tabla 21. Vida media y atrición de las muestras.

	CRSI003	FEMA011	OXMN010
Velocidad de atrición (% p/p /h)	0.0042	0.0136	0.0039
Vida media (h)	23809	7353	24641

Las velocidades de atrición fueron bajas en comparación con las obtenidas en estudios similares, como el realizado por (Mendiara et al., 2015), que se basó en tres TSO de bajo costo, ilmenita, bauxita y un mineral de hierro, el estudio reporta velocidades de 0.076 % p/p /h para la ilmenita, 0.2 % p/p /h para la bauxita y 0.1 % p/p /h para el mineral de hierro.

De acuerdo con la ecuación 8, la velocidad de atrición y la vida media son inversamente proporcionales entre sí, es decir que un sistema que opere con un TSO con alta atrición debe ser compensado frecuentemente por pérdida de finos. La vida media más alta la obtuvo el OXMN010, seguido por la CRSI003 y la FEMA011, este orden difiere completamente con los resultados de resistencia mecánica mostrados en la Tabla 9, que muestran que la CRSI003 tuvo

la mayor resistencia, pero no fue la muestra con la menor velocidad de atrición, el OXMN010 tuvo la menor resistencia mecánica, pero fue el material con la menor velocidad de atrición, finalmente, la FEMA011 obtuvo una resistencia media entre los otros dos minerales, pero fue el residuo con la mayor velocidad de atrición. Por lo tanto, en este estudio las resistencias mecánicas no determinaron las velocidades de atrición.

Existe información limitada acerca de la atrición en los TSO, a pesar de que este fenómeno es fundamental para el escalamiento del CLC. (Cabello et al., 2016) realizaron un estudio en el que se evaluaron 23 muestras de TSO bajo dos tipos de pruebas, incluyendo el test de resistencia mecánica, el estudio concluyó que dicha prueba no es un resultado definitivo para determinar si un mineral es adecuado o no para ser utilizado como TSO, debido a que la atrición se ve influenciada también por la geometría del reactor, las condiciones de operación y la ocurrencia de reacciones químicas.

4.4.2 Inventario de sólidos

Utilizando la estequiometría de las reacciones de reducción y oxidación (Tabla 17), las condiciones de operación (Tabla 4) y las capacidades de transporte de oxígeno (Tabla 22) y los tiempos de reacción completa (Tabla 23), se calcula el IS para una planta industrial de 100 MWt.

Tabla 22. Capacidad de Transporte de TSO. (González & Parra, 2015)

Muestra	Capacidad de TO Exp
CRSI003	8.99
FEMA011	7.74
OXMN010	3.33

Tabla 23. Tiempos de reacción completa. (Arango & Vasquez, 2016)

TSO	τ_o [seg]	τ_r [seg]
CRSI003	102	853
FEMA011	186	660
OXMN010	28	165

El resumen de los resultados del inventario de sólidos, la vida media y tasa de generación de residuos sólidos por año se muestra en la Tabla 24.

Tabla 24. Inventario de sólidos

	CRSI003	FEMA011	OXMN010
Inventario de sólidos (kg TSO / MW _t)	17103	15402	582
IS para una planta Industrial de 100 MW _t (Tonelada)	1710.3	1540.2	58.2
Vida media (h)	23809	7353	24641
Vida media (Años)	3	0.9	3.1
Velocidad de atrición [% p/p /h]	0.0042	0.0136	0.0039
Generación total de residuos (Ton/ MW _t *año)	5.8	16.8	0.18
Generación de residuos planta Industrial de 100 MW _t (Toneladas/año)	575	1676	18,2

Según la Tabla 24, el inventario de sólidos más alto se da para la CRSI003, seguida por la FEMA011 y el OXMN010, que obtuvo los resultados más bajos. El IS depende principalmente de la capacidad de transporte de oxígeno y de los tiempos de conversión completa de cada material, al comparar la Tabla 22 y Tabla 24, no existe concordancia entre el IS y la capacidad de transporte de oxígeno, debido a que por ejemplo, el OXMN010 tiene la capacidad más baja pero es el mineral que necesita la menor cantidad de transportador en circulación, por lo tanto, el IS estuvo gobernado principalmente por los tiempos de conversión completa, que de acuerdo con la Tabla 23, sí coinciden con los resultados de IS.

La tasa de generación de residuos depende de la velocidad de atrición y del IS, por lo tanto, el OXMN010 es el material con los mejores resultados, ya que obtuvo la menor velocidad de atrición y el IS más bajo. A pesar de que para la FEMA011 y la CRSI003 el IS obtenido fue muy similar, la velocidad de atrición de la FEMA011 hace que su tasa de generación de finos sea casi 3 veces mayor a la de la CRSI003.

Otros autores como (Mendiara et al., 2015) , abordaron también la generación de residuos para TSO de bajo costo, en este caso, la ilmenita, residuos de la bauxita y un mineral de hierro, los resultados obtenidos por MW_t fueron: 12 ton/año para la ilmenita, 32 ton/año para la bauxita y 16 ton/ año para el mineral de hierro, por lo tanto, se evidencia una leve similitud con los resultados obtenidos aquí, ya que por ejemplo, la FEMA011 generaría 16.8 toneladas de residuos por año.

La tasa de generación de residuos por finos depende de la velocidad de atrición y del IS, en el caso del estudio de Teresa, el IS fue de dos toneladas por MW_t, mientras que en este estudio fue

de 17, 15 toneladas para la CRSI003 y la FEMA011, en cuanto a las velocidades de atrición, (Mendiara et al., 2015) reporta 0.076 % p/p /h para la ilmenita, 0.2 % p/p /h para la bauxita y 0.1 % p/p /h para el mineral de hierro, es decir, velocidades mucho más altas que las calculadas aquí, y que explican por qué obtuvimos tasas más bajas, a pesar de que ambos son minerales de bajo costo.

4.4.3 Recuperación de metales

La Tabla 25 muestra la cantidad en miligramos por TSO de cada metal estudiado, calculados a partir de la ecuación 19.

Tabla 25. Miligramos de cada elemento metálico presente en los TSO.

Elemento (mg)	CRSI003	FEMA011	OXMN010
Fe	21749.34	52719.897	2780.919
Cu	0	19.364	102.253
Zn	181.246	0	25.088
Cr	22961.82	15.271	18.939
Ni	42.307	8.109	9.304
Ba	36.543	0	277.296

La Tabla 26 muestra los porcentajes de extracción obtenidos en las pruebas de lixiviación, calculados para cada metal con respecto a su composición original en el residuo de TSO, Debido a que el manganeso no fue analizado, la discusión se centra en el hierro y el cromo, ya que según los resultados en la caracterización, su composición es la más grande.

Tabla 26. % Composición del Lixiviado con base en TSO originales

Elemento (%)	CRSI003		FEMA011		OXMN010	
	Oxidada	Reducida	Oxidada	Reducida	Oxidada	Reducida
Ba	0.499	1.152	-	-	0.660	0.294
Cu	-	-	0.005	-	0.219	0.057
Cr	0.001	0.000	-	-	2.941	0.005
Ni	0.025	0.116	3.374	-	0.325	3.003
Zn	0.155	1.999	-	-	2.227	0.913
Fe	-	-	0.000	0.001	-	-

De acuerdo con la Tabla 27, el hierro inicialmente está presente en un 66.2% p/p del residuo de la FEMA011, pero solamente un 0.001% del 66.2% total fue arrastrado por el fluido de

extracción, por otra parte, el OXMN010 está compuesto por un 0.02% de cromo en la muestra original (), y su porcentaje de extracción fue tan solo el 2.94%, para la CRSI003, la composición de cromo en el residuo es del 28%, pero su porcentaje de arrastre es únicamente el 0.006% del total. Porcentajes tan mínimos implicarían volúmenes extremadamente grandes de fluido de extracción para realizar una recuperación, por ejemplo, extraer 1 gramo de hierro para el residuo de la FEMA011 reducida requiere más de 3 m³ de solvente, que está compuesto principalmente por agua destilada y en menor proporción por ácido acético glacial e hidróxido de sodio (sección 3.3.1).

A modo de comparación, el estudio realizado por (Forero, 2011), concluyó que era factible implementar un método de recuperación de metales, la conclusión se justificó por el alto costo de los TSO utilizados, que eran de origen sintético y preparados por impregnación en óxidos de cobre, (Adanez et al., 2012), también, los tiempos de vida media reportados fueron relativamente bajos en comparación con los obtenidos aquí. Teniendo en cuenta que los TSO utilizados son de bajo costo, y que, según el procedimiento de lixiviación, se requiere un volumen de solvente igual a 20 veces la cantidad de muestra a lixiviar, además de un equipo de rotación que opere a 32 rpm durante 18 horas, y, considerando que los porcentajes de extracción o arrastre fueron mínimos, se puede concluir que hacer una recuperación de metales en la fase lixiviada es inviable.

Cualquier nuevo proceso para la generación de energía debe ser propuesto de acuerdo a criterios de desarrollo sostenible. Esto incluye el uso de pequeñas cantidades de recursos naturales, la reutilización de materiales, y la eliminación segura de residuos (Forero, 2011). Por ello en la siguiente sección se proponen brevemente algunas alternativas para el manejo de los residuos sólidos generados.

4.4.4 Reutilización de los residuos.

La composición química y las propiedades geotécnicas de los minerales determinan cuáles son los usos más adecuados y si la reutilización es económicamente factible. Si se evalúan adecuadamente, los residuos mineros pueden reutilizarse para re extraer minerales, proporcionar combustible adicional para centrales eléctricas, suministrar materiales de construcción y reparar superficies y subsuperficies de tierras alteradas por las mismas actividades de minería (Bian et al., 2012).

Debido a que los Residuos de TSO demostraron ser poco lixiviabiles una reextracción de minerales parece ser la primera opción viable. Durante los últimos años, los óxidos metálicos han sido foco de investigación en el mundo, a continuación, se presentan las opciones de aplicación más prometedoras e innovadoras, en las que podrían emplearse los minerales objeto de este estudio:

- **Industria metalúrgica**

En los últimos años la producción de minerales de hierro en Colombia ha disminuido considerablemente, mientras que la estructura de consumo se ha mantenido, destinando la totalidad de la producción doméstica de mineral de hierro a la producción de acero en el país. La disminución de la producción de mineral de hierro ha forzado a la industria local de acero a depender más y más de las importaciones (CRU Strategies, 2013), en la actualidad, el precio promedio del hierro puede estar cercano a los 70 dólares por tonelada, (“Markets Insider,” 2017) por lo cual, un mineral de hierro obtenido como subproducto de un proceso como el CLC, hace muy interesante la industria metalúrgica como una opción, además de que apenas existe información geológica sobre los recursos de mineral de hierro del país y no parece haber interés de explorar por parte de ninguna de las empresas relevantes. (CRU Strategies, 2013)

En el caso del residuo de la FEMA011, su composición de más de 60% en hierro le permite ser utilizada en la industria del acero, como materia prima para la producción de arrabio. (Neely, 2000) El proceso de transformación en acero o arrabio implica la fundición en un equipo llamado Alto horno, que requiere como alimento un mineral con una granulometría adecuada (6,8mm a 15mm), esto implica que los minerales objetos de estudio deben ser procesados para convertirlo en pellets.(Neely, 2000)

- **Catalizadores**

La FEMA011 está compuesta principalmente por hematita Fe_2O_3 , y magnetita (Fe_3O_4). Se conocen varios estudios en donde la magnetita es un material con optimo desempeño en procesos de catálisis heterogénea, debido a sus propiedades fisicoquímicas (Esperanza & Lara, 2016).

- Aditivos en la industria de Materiales

También se encuentra la reutilización en materiales auxiliares para construcción, tales como cemento, ladrillos huecos, hormigón y vidrio. En la industria del vidrio por ejemplo, los minerales juegan un papel importante dado que, desde el punto de vista estructural el vidrio está constituido por Óxidos formadores de la red vítrea, óxidos modificadores de la red vítrea, y óxidos "estabilizantes" que tienen un carácter intermedio o anfótero, aportando los denominados "oxígenos puente", tales como Fe_2O_3 (Rincón, 2003).

- Industria Refractaria

En la industria metalúrgica el cromo es un componente esencial en aceros inoxidables y de otras aleaciones metálicas. Los aceros al cromo son muy duros, tenaces, y resistentes, se emplean en planchas de blindaje, proyectiles, cajas fuertes, etc.; las prótesis metálicas para ortopedia se hacen a base de cromo. Los minerales de Cromo que contienen no más del 40% de Cr_2O_3 se emplean en la industria refractaria, por otro lado los que presentan un alto contenido (más del 40%) se utilizan en la industria metalúrgica (obtención de ferrocromo: aleación de cromo y hierro, aceros inoxidables) y química ("MINERIA-MIT noticias, artículos, aplicaciones y usos, de metales y minerales de interés. Mineral de Cromo," n.d.). Teniendo en cuenta el análisis FRX (Tabla 15), la composición de los residuos de TSO presentan una composición por debajo del 40%, por lo que puede ser considerada para la industria refractaria.

- Pretratamiento de muestra para análisis

Un estudio realizado en el 2016 abordó las ventajas del uso de óxidos metálicos en el pretratamiento de muestras complejas para procedimientos analíticos, El pretratamiento de la muestra es un proceso de separación pre analítica en bioanálisis, que consiste principalmente en el aislamiento selectivo de analitos de interés de las matrices de muestra, la eliminación de especies interferentes y el enriquecimiento de los analitos. Se han estudiados materiales a base de óxidos metálicos debido a su extraordinaria estabilidad química, mecánica y térmica, además de su buena selectividad, además de que pueden mantener una morfología específica cuando los sistemas disolventes cambian.(Xu, Wu, Ye, Yuan, & Feng, 2016)

Entre los óxidos metálicos estudiados, se incluyen óxidos de hierro, específicamente Fe_3O_4 y una modificación de este, ya que son fáciles de preparar, de funcionalizar y de dispersar en solución acuosa. También se han estudiado Óxidos de Manganese en sus formas, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Es importante mencionar que el estudio en cuestión es solo un resumen de las investigaciones realizadas durante las últimas décadas, los minerales no se utilizaron puros, ya que fueron sometidos a un tratamiento específico de acuerdo al tipo de pretratamiento, tampoco el estudio menciona la composición másica ni la cantidad de mineral usada, por lo cual no es posible asumir que nuestros materiales podrían ser utilizados en el pretratamiento de muestras complejas para procedimientos analíticos.

- Producción de bioetanol y biocombustibles

Una posible opción para los residuos de TSO podría estar enfocada hacia otra tecnología ambiental, como lo es la producción de bioetanol y de biocombustibles, un área del conocimiento que está en continuo avance e investigación, un estudio publicado por R. Velmurugan y A. Incharoensakdi, (Velmurugan & Incharoensakdi, 2016) reporta el uso de óxidos metálicos como catalizadores (3%w/v) en el proceso de extracción de lípidos y glucógenos de la biomasa. La investigación concluye que los óxidos metálicos pueden utilizarse como un aditivo en la extracción de glucógeno, lípidos y la eventual producción de bioetanol y biodiesel, respectivamente, mostrando los mejores resultados para óxidos binarios de CaO y MgO , pero con buenas posibilidades para óxidos de hierro, como los generados en nuestro proceso. Entre todos los óxidos metálicos, los óxidos de aluminio, calcio, hierro, magnesio y zinc ocupan un lugar predominante en la desestabilización de la biomasa debido a su bajo costo de producción, fácil regeneración y reactividad selectiva.

- Como catalizador en la producción de acetaldehído

Otra opción para los óxidos de hierro podría hallarse en la producción de acetaldehído, un estudio publicado por (Pestman et al., 1998) concluyó que dichos materiales pueden ser muy selectivos al ser usados como catalizadores en la producción de acetaldehído a partir de la hidrogenación de ácido acético.

El catalizador activo y selectivo consiste en una fase metálica y una fase oxidada. Probablemente, el metal es necesario para activar hidrógeno, y el óxido es necesario para

proporcionar el sitio de reacción para la hidrogenación selectiva. El pretratamiento del catalizador y las condiciones de reacción deben controlarse cuidadosamente: el catalizador debe pre reducirse y la relación hidrógeno / ácido debe ser superior a cuatro. Sólo entonces se forman ambas fases que contienen hierro y se mantienen estables durante la reacción. La función del hidrógeno es doble: debe mantener el catalizador en su forma activa, parcialmente reducida, y actúa como reactante en la hidrogenación del ácido acético.

- Como aditivos en otros materiales minerales

Investigadores evaluaron el efecto de la adición de óxido de hierro puro (98,66%w Fe₂O₃) en la resistencia a la hidratación y la densidad aparente de dolomita. (Yeprem, 2007). El diseño experimental utilizó concentraciones entre 0,5 y 1,5% en peso del óxido metálico añadido a la dolomita, (compuesta básicamente por MgO Y CaO). De acuerdo con los resultados de los experimentos con 15 muestras sinterizadas, se encontró que variables como el incremento en el porcentaje de óxido de hierro aumentaron la densidad aparente y por lo tanto disminuían la porosidad aparente observada. Es importante destacar que los residuos de minerales de hierro generados en este estudio cuentan con solo un 60% en peso de magnetita, por lo cual en caso de ser utilizados en este proceso deben ser pre tratados y concentrados hasta la pureza requerida de 98.66%.

- Tratamiento de suelos contaminados

Se denominan 'elementos traza' a aquellos elementos químicos que tienen una concentración baja en las plantas (inferior al 0,1 %), independientemente de que sean esenciales para su metabolismo o tengan efectos tóxicos. (Mingorance Álvarez, 2008) En este contexto, los elementos traza sobre la corteza terrestre no pueden ser destruidos como contaminantes orgánicos, sino que sólo pueden ser reubicados de un lugar a otro, como por ejemplo en rellenos sanitarios. El alto costo de las técnicas tradicionales de remediación de suelos (excavación y relleno sanitario) y los limitados recursos asignados para la rehabilitación de los sitios contaminados impulsaron el desarrollo de técnicas alternativas que sean rentables y menos perjudiciales para el medio ambiente, tales como la estabilización química de suelos, mediante la inmovilización de aditivos (enmiendas) tales como residuos industriales o bio-productos, por ejemplo, carbón o cenizas volantes de biocombustibles, lodos de depuradora y de papel,

subproductos industriales de yeso y cal. Los subproductos de la industria del hierro y el aluminio pueden usarse de manera beneficiosa para la reducción de la movilidad de los contaminantes.

(Kumpiene, Lagerkvist, & Maurice, 2008) escribieron un resumen general de las investigaciones publicadas en los últimos cinco años sobre la inmovilización del metaloide As y cuatro metales pesados Cr, Cu, Pb y Zn, en suelos. Las enmiendas más estudiadas para la inmovilización son materiales que contienen hierro. La inmovilización de As se produce por adsorción sobre óxidos de hierro sustituyendo los grupos hidroxilo superficiales por los iones As, así como por la formación de arsénatos de Fe (III) amorfos y / o minerales de oxidación secundaria insolubles.

Una de las investigaciones reportadas por (Kumpiene et al., 2008) utilizó hematita y goethita para inmovilizar arsénico, luego mediante un diseño experimental evaluaron la adsorción del metaloide bajo diferentes condiciones, la investigación concluyó que la hematita y la goethita pueden ser utilizadas en esta técnica (Mamindy-Pajany et al., 2009), por lo tanto la FEMA011, que está compuesta principalmente por hematita, podría ser evaluada en esta técnica.

5. CONCLUSIONES

- De acuerdo con la normativa colombiana (Decreto 4741 de 2005), se puede afirmar que la presencia de Ba, Cr, Zn, Cu y Ni en las concentraciones halladas no le otorgan la clasificación de tóxico a ninguno de los tres residuos evaluados, ya que no superan en ningún caso los límites máximos permitidos. Sin embargo, de acuerdo con la misma normatividad, debe descartarse que los residuos no presenten ninguna de las otras características de peligrosidad mencionadas, con el fin de asegurar que son residuos no peligrosos y que por lo tanto no se hace necesario recurrir a opciones especiales de tratamiento y disposición final de los mismos. Por otra parte, para la normativa europea (Decisión del consejo 2003/33/EC) hace una clasificación de los residuos como: inertes, no peligrosos y peligrosos, se encontró que todos los residuos sobrepasan los límites para residuos inertes en al menos un elemento. Sin embargo, ninguno incumple con las restricciones para residuos no peligrosos y por lo tanto pueden ser clasificados como tal.
- Se observó en los residuos de CRSI003 un incremento en la resistencia a la rotura con respecto a muestras de TSO originales, debido al efecto de la temperatura, muy cercana a la de calcinación. Sin embargo, para la FEMA011 se presentó lo contrario, probablemente por la conversión parcial de magnetita a hematita por medio de reacciones oxidación-reducción. Como consecuencia de lo anterior, los residuos de FEMA011 y OXMN010 presentaron una marcada reducción de tamaño de partícula a diferencia de la CRSI003 donde se conservó el tamaño de partícula original. De igual manera se puede reafirmar estos resultados con las fotografías del análisis SEM, que mostraron un cambio morfológico principalmente para FEMA011 y OXMN010, pero no se vio el mismo comportamiento para la CRSI003. Respecto a la composición elemental por análisis FRX se observó una alta composición de Cr (28%) y Fe (66%), que se conservó después de su uso en la tecnología CLC ofreciendo un atractivo potencial para su reutilización.
- En general las concentraciones de metales pesados que representan un posible riesgo (Ba, Cu, Cr, Ni y Zn) se encontraron en los residuos en cantidades muy pequeñas (<3.6 mg/L) sin superar en ningún caso los límites de la normativa colombiana. Lo anterior pudo presentarse como consecuencia de varios factores como el pH del fluido de extracción, el

tamaño de partícula, la relación L/S o la presencia de compuestos inorgánicos en los residuos, que influyen en el arrastre del lixiviado. Para la normativa europea al realizar la extrapolación, la concentración de los metales aumenta a significativamente, principalmente para el Bario, Cromo y Zinc en los que se supera el límite para residuos inertes, pero ninguna de las concentraciones supera los límites para residuo no peligroso.

- Es inviable una recuperación de metales en los residuos de TSO, ya que sus porcentajes de arrastre hacía la fase lixiviada fueron mínimos, especialmente para el hierro, que obtuvo arrastre nulo para la fase oxidada y un 0.001% para la fase reducida, el cromo 2.941% y 0.005% en la fase oxidada y reducida respectivamente, en el caso del manganeso no fue posible obtener un resultado.
- Se encontró un gran potencial para el aprovechamiento de los residuos de TSO en otros procesos, tales como la industria metalúrgica, refractaria y el tratamiento de suelos contaminados, entre otros.

6. RECOMENDACIONES

El OXMN010 demostró ser el material más prometedor en este estudio, por lo cual se recomienda continuar realizando futuras investigaciones con este material

Someter los TSO a más de 30 ciclos de operación, para poder recolectar una cantidad considerable de finos, además de poder obtener más datos de velocidad de atrición para un cálculo más exacto en la tasa de generación de residuos.

Asegurar una cantidad de muestra significativa para los análisis de fluorescencia y difracción de rayos x, y realizarlos nuevamente para el OXMN010, con el objetivo de detectar completamente las fases cristalinas presentes en las fases oxidada y reducida.

Realizar nuevamente las pruebas de lixiviación, pero ajustadas al método exigido por la norma europea, de manera que pueda corregirse el posible error obtenido al hacer el ajuste realizado en este estudio, de igual manera evaluar la posibilidad de realizar el test bajo los parámetros de otras normas internacionales.

BIBLIOGRAFIA

- Abad, A., Adanez, J., Garcia-Labiano, F., de Diego, L. F., Gayan, P., & Celaya, J. (2007). Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*, 62(1–2), 533–549. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.09.019>
- Adanez, J., Abad, A., Garcia-Labiano, F., Gayan, P., & De Diego, L. F. (2012). Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(2), 215–282. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.09.001>
- Adánez, J., de Diego, L. F., García-Labiano, F., Gayán, P., & Abad, A. (2012). Material transportador de O₂ obtenible a partir de CuO y MgAl₂O₄ y uso de dicho material en la combustión de sólidos con captura inherente de CO₂, 1–10.
- Adánez, J., de Diego, L. F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A., & Palacios, J. M. (2004). Selection of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Energy & Fuels*, 18(2), 371–377. <https://doi.org/10.1021/ef0301452>
- Albert, L. A. (1985). *Curso básico de toxicología ambiental*.
- Arango, E., & Vasquez, F. (2016). *Determinación de los parámetros cinéticos para combustión usando minerales del suroccidente colombiano como transportadores sólidos de oxígeno*. Universidad del Valle.
- Asociación Española de Normalización y Certificación. Caracterización de residuos-Lixiviación. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. UNE-EN-12457-3 (2003). Madrid.
- Bedolla, E., Aguilar, E. A., & León, C. A. (1997). Efecto de la temperatura, basicidad, ciclo térmico y potencial oxidante en la formación de fases minerales en briquetas de mineral de hierro. *Revista de Metalurgia (Madrid)*, 33(3).
- Bedolla, E., Lemus, J., & Mendoza, G. (1994). Effect of serpentine on mechanical strength and reducibility of Iron ore briquettes. *ISIJ International*, 34(8), 631–640.
- Bian, Z., Miao, X., Lei, S., Chen, S. -e., Wang, W., & Struthers, S. (2012). The Challenges of Reusing Mining and Mineral-Processing Wastes. *Science*, 337(6095), 702–703. <https://doi.org/10.1126/science.1224757>

- Cabello, A., Gayán, P., García-Labiano, F., De Diego, L. F., Abad, A., & Adánez, J. (2016). On the attrition evaluation of oxygen carriers in Chemical Looping Combustion. *Fuel Processing Technology*, 148, 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.004>
- Castaño, J. G., & Arroyave, C. (1998). La funcionalidad de los óxidos de hierro. *Revista de Metalurgia*, 34(3), 274–280.
- Cho, P., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2006). Defluidization Conditions for a Fluidized Bed of Iron Oxide-, Nickel Oxide-, and Manganese Oxide-Containing Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(3), 968–977. <https://doi.org/10.1021/ie050484d>
- Council of the European Union. Council Decision 2003/33/EC Establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC, Official Journal of the European Communities § (2003).
- CRU Strategies. (2013). *Estudio para caracterizar el mercado nacional e internacional de los minerales estratégicos. Reporte final preparado para UPME.*
- Cuadrat, A., Abad, A., Adánez, J., de Diego, L. F., García-Labiano, F., & Gayán, P. (2012). Behavior of ilmenite as oxygen carrier in chemical-looping combustion. *Fuel Processing Technology*, 94(1), 101–112. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.10.020>
- Esperanza, V., & Lara, N. (2016). Sistemas magnéticos estructurados tipo core-shell Fe₃O₄-TiO₂ y Fe₃O₄-SiO₂ basados en magnetita (Fe₃O₄): diseño, caracterización y aplicaciones en catálisis heterogénea.
- Fan, J., Zhu, L., Hong, H., Jiang, Q., & Jin, H. (2016). A thermodynamic and environmental performance of in-situ gasification of chemical looping combustion for power generation using ilmenite with different coals and comparison with other coal-driven power technologies for CO₂ capture. *Energy*, 119, 1171–1180. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.072>
- Forero, C. R. (2011a). *Combustión de gas con captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno basados en CuO. Tesis Doctoral.* Universidad del Valle. Retrieved from [http://digital.csic.es/bitstream/10261/34877/3/\(ICB\)Tesis Carmen Rosa Forero 2011.pdf](http://digital.csic.es/bitstream/10261/34877/3/(ICB)Tesis Carmen Rosa Forero 2011.pdf)
- García-Labiano, F., Gayán, P., Adánez, J., de Diego, L. F., & Forero, C. R. (2007). Solid waste

- management of a chemical-looping combustion plant using Cu-based oxygen carriers. *Environmental Science & Technology*, 41(16), 5882–5887. <https://doi.org/10.1021/es070642n>
- González, D., & Parra, X. (2015). *Análisis de reactividad de materiales basados en Cromita, óxidos de Hierro y óxidos de Manganeso como posibles transportadores sólidos de oxígeno*. Universidad del Valle.
- Herrera, G. (2014). *Caracterización de materiales sólidos como posibles transportadores de oxígeno para un sistema de combustión avanzada*. Universidad del Valle.
- Hidalgo, A., & Alonso, C. (2005). Evaluación del impacto medioambiental debido a la lixiviación de productos de base cemento. *Consejo Superior de Investigaciones Científicas*, 571–581.
- Huang, H. L., Wang, H. P., Wei, Y. L., Jou, C. J. G., Lu, W. C., & Chang, J. I. C. (2006). Speciation of chromium in swarf during pyrolysis. *Radiation Physics and Chemistry*, 75(11 SPEC. ISS.), 2039–2041. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2005.10.039>
- IDEAM. Resolución No. 0062 (2007). Colombia.
- INGEOMINAS. (1986). *Recursos Minerales de Colombia. Tomo II*. Bogotá.
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT). (2008). Fichas internacionales de seguridad química. Barrio.
- Jerndal, E., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2006). Thermal analysis of chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Research and Design*, 84(A9), 795–806. <https://doi.org/10.1205/cherd05020>
- Klein, C., & Hurlbult, C. S. (2006). *Manual de mineralogía, Volumen 2* (4th ed.). Barcelona: Reverté.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., & Maurice, C. (2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management*, 28(1), 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.012>
- Lenntech. (2017). Tabla periódica-Barrio.
- León, C. A., Bedolla, E., Aguilar, E. A., Lemus, J., & Mendoza, G. (1995). Efecto de la

- serpentina en la formación de fases mineralógicas y su relación con la resistencia mecánica en sinterizados de mineral de hierro $\wedge^* \wedge$. *Revista de Metalurgia*, 31(6), 368–378.
- Li, W. B., Yao, J., Xia, F. F., Feng, H. J., Feng, H., Jiang, C. J., ... Shen, D. S. (2011). Leaching behavior of iron from simulated landfills with different operational modes. *Bioresource Technology*, 102(16), 7422–7428. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.024>
- Linderholm, C., Schmitz, M., Knutsson, P., & Lyngfelt, A. (2016). Chemical-looping combustion in a 100-kW unit using a mixture of ilmenite and manganese ore as oxygen carrier. *Fuel*, 166, 533–542. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2015.11.015>
- Lyngfelt, A., Leckner, B., & Mattisson, T. (2001). A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*, 56(10), 3101–3113. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00007-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00007-0)
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., & Roméo, M. (2009). Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *Comptes Rendus Chimie*, 12(8), 876–881. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.10.012>
- Manosalva, S. R., & Naranjo, W. (2007). Caracterización metalográfica de las manifestaciones de mineral de hierro, Paipa (Boyacá, Colombia). *Boletín Ciencias de La Tierra*.
- Markets Insider. (2017). Retrieved from <http://markets.businessinsider.com/commodities/iron-ore-price>
- Mattisson, T., Järnäs, A., & Lyngfelt, A. (2003). Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating methane and oxygen - Application for chemical-looping combustion. *Energy and Fuels*, 17(3), 643–651. <https://doi.org/10.1021/ef020151i>
- Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2001). Applications of chemical-looping combustion with capture of CO₂. *Chalmers University of Technology*. Suecia.
- McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriott, P. (1991). *Operaciones unitarias en Ingeniería Química* (4th ed.). Madrid.España: McGrawHill.
- Mejía Paredes, A. F., & Jaramillo Romero, C. C. (2015). *Análisis de reactividad de ilmenita y olivino como posibles transportadores sólidos de oxígeno en el proceso Chemical Looping Combustion (CLC)*. Universidd del Valle.

- Mendiara, T., Gayan, P., Abad, A., Garcia-Labiano, F., Adanez, J., & de Diego, L. F. (2015). Characterization for disposal of oxygen carriers from a CLC unit burning coal. *Environmental Science & Technology*, 30.
- MINERIA-MIT noticias, artículos, aplicaciones y usos, de metales y minerales de interés. Mineral de Cromo. (n.d.). Retrieved from <https://mineriamit.wordpress.com/mineral-de-cromo/>
- Mingorance Álvarez, M. D. (2008). El suelo , regulador fisicoquímico de elementos traza para las plantas. *Geoquímica Ambiental*, 129–142.
- Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial. Decreto Numero 4741 De 2005 (2005). Retrieved from http://www.andi.com.co/es/PC/SobProANDI/Documentos Sobre Procultivos ANDI/Decreto4741_2005_residuos_peligrosos.pdf
- Ministerio de Minas y Energia. (2009). Así Es La Minería. *Colombia Minera*. Retrieved from www.minminas.gov.co
- Morral, F. R., Jimeno, E., & Molera, P. (1985). *Metalurgia General. Tomo II*. España: Reverte S.A.
- Neely, J. E. (2000). *Metalurgia y Materiales Industriales*.
- Ortega Montero, C. R., & Rojas, E. E. (2009). Yacimientos minerales en Colombia. Congreso Colombiano de Geología. Paipa.
- Pestman, R., Koster, R. M., Boellaard, E., van der Kraan, a. M., & Ponec, V. (1998). Identification of the Active Sites in the Selective Hydrogenation of Acetic Acid to Acetaldehyde on Iron Oxide Catalysts. *Journal of Catalysis*, 174(2), 142–152. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.1957>
- Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes (PRTR). (2017). No Title.
- Rincón, J. M. (2003). Materias Primas para la Industria del Vidrio.
- Rydén, M., Cleverstam, E., Johansson, M., Lyngfelt, A., & Mattisson, T. (2010). Fe₂O₃ on Ce-, Ca-, or Mg-stabilized ZrO₂ as oxygen carrier for chemical-looping combustion using NiO as additive. *AIChE Journal*, 56(8), 2211–2220. <https://doi.org/10.1002/aic.12143>
- Rydén, M., Leion, H., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2014). Combined oxides as oxygen-carrier

- material for chemical-looping with oxygen uncoupling. *Applied Energy*, 113, 1924–1932. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.06.016>
- Shafieifarhood, A., Stewart, A., & Li, F. (2015). Iron-containing mixed-oxide composites as oxygen carriers for chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU). *Fuel*, 139, 1–10.
- Singh, U. K., & Kumar, B. (2017). Pathways of heavy metals contamination and associated human health risk in Ajay River basin, India. *Chemosphere*, 174, 183–199. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.103>
- Skoog, D. A., Holler, J. F., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de análisis instrumental* (5ed ed.). McGrawHill.
- Stobbe, E. R., de Boer, B. A., & Geus, J. W. (1999). The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides. *Catalysis Today*, 47(1), 161–167. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00296-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00296-X)
- The Paris Agreement. (2015).
- Universidad Nacional de la Plata. (2012). Técnicas de Caracterización. Conceptos Generales. Capítulo IV. Retrieved from http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-_Tcnicas_de_caracterizaci_n._Conceptos_generales.pdf?sequence=8
- Van der Sloot, H. A., & Dijkstra, J. J. (2004). DEVELOPMENT OF HORIZONTALLY STANDARDIZED LEACHING TESTS FOR CONSTRUCTION MATERIALS: A MATERIAL BASED OR RELEASE BASED APPROACH? Identical leaching mechanisms for different materials, (June), 56.
- Velasco-Sarria, F. J., Forero, C. R., Arango, E., & Adanez, J. (2018). Reduction and Oxidation Kinetics of Fe–Mn-Based Minerals from Southwestern Colombia for Chemical Looping Combustion, (2). <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02188>
- Velmurugan, R., & Incharoensakdi, A. (2016). Potential of metal oxides in fractionation of *Synechocystis* sp. PCC 6803 biomass for biofuel production. *Algal Research*, 19, 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.07.018>
- Xu, J., Wu, P., Ye, E.-C., Yuan, B.-F., & Feng, Y.-Q. (2016). Metal oxides in sample pretreatment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 80, 41–56. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.02.027>

- Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E., & Wright, I. (2008). Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 20(1), 14–27. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)60002-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)60002-9)
- Yeprem, H. A. (2007). Effect of iron oxide addition on the hydration resistance and bulk density of doloma. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2–3), 1651–1655. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.010>
- Zafar, Q., Abad, A., Mattisson, T., Gevert, B., & Strand, M. (2007). Reduction and oxidation kinetics of Mn₃O₄/Mg-ZrO₂ oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*, 62(23), 6556–6567. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.07.011>