

00568  
Rej. 6



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**

---

**TRATAMIENTO DE AGUA PARA USO INDUSTRIAL,**  
**EN QUE CONSISTE Y FACTORES BASICOS**  
**PARA SU SELECCION**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER GRADO DE**  
**MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA**  
**(OPCION PROYECTOS)**

**P R E S E N T A :**

**ADELA ENRIQUETA SALGADO GONZALEZ**

**MEXICO, D. F.**

**1987**

**TESIS CON**  
**FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# I N D I C E

			PAGINA
PARTE	I	INTRODUCCION	
	I	Introducción	
	II	Objetivo	2
PARTE	II	EL AGUA Y SUS CARACTERISTICAS	
	III	La Molécula de Agua	3
	IV	Fuentes de Abastecimiento	7
	V	Contaminantes de Agua	9
	VI	Efectos Nocivos de las Impurezas del Agua para la Industria	19
	VII	Composición del Agua del Abastecimiento	25
	VIII	Métodos generales para la remoción de impurezas del agua	34
PARTE	III	BREVE DESCRIPCION DE ALGUNAS OPERACIONES UNITARIAS EN TRATAMIENTO DE AGUAS	
	IX	Coagulación y floculación	39
	X	Separación de sólidos y líquidos	51
		a) Sedimentación	52
		b) Filtración	68
	XI	Precipitación	80
	XII	Intercambio iónico	99
		a) Intercambio ciclo sodio	121
		b) Intercambio ciclo hidrógeno	126
	XIII	Desgasificación	142
		a) Remoción de bióxido de Carbono	144
		b) Remoción de oxígeno	149
		c) Remoción química de gases	151

		PAGINA
XIV	Separaciones con membrana	153
	a) Osmosis inversa	155
	b) Ultrafiltración	162
	c) Electrodiálisis	164
XV	Adsorción	169
XVI	Oxidación-Reducción	177
XVII	Control de la corrosión	190
XVIII	Control de depósitos	232
XIX	Control de la actividad microbial	274
PARTE	IV SELECCION DEL SISTEMA DEL TRATAMIENTO DEL AGUA PARA CALDERAS Y TORRES DE EN-- FRIAMIENTO	
XX	Administración, usos y tratamiento del agua	299
XXI	Esquema general de selección de un sistema de tratamiento de agua para la Industria	331
XXII	Conclusiones	332
XXIII	Bibliografía citada	333

## P A R T E I

### I.- INTRODUCCION

La mayoría de las instalaciones industriales necesitan para la operación de sus procesos de producción generar vapor de agua y agua de enfriamiento.

De acuerdo con la calidad de vapor y agua de enfriamiento requeridos así como la del agua de que se dispone, las instalaciones casi siempre necesitan tratar a ésta última para que el proceso funcione correcta y económicamente.

Al igual que otros campos científicos y de la ingeniería, la tecnología del tratamiento de agua ha -- ido avanzando de acuerdo a los requerimientos de la - industria; el aumento de costo de materiales y mano de obra para la construcción y operación de instala-- ciones para el manejo del agua; las altas presiones y temperaturas requeridas en el vapor generado; los bajos factores de diseño por incrustación y corrosión - en los sistemas de agua de enfriamiento y en la actualidad los aspectos ambientales y de ahorro de energía han traído consigo la implantación, desarrollo y refinamiento de muchas y variadas técnicas para el tratamiento de agua que deben ser conocidas e implantadas por el ingeniero de proyecto para ponerlas al servicio de la industria y sus operadores.

## II.- OBJETIVO

Los avances en la tecnología del tratamiento de agua son constantes y muy variados, por lo que el ingeniero de proyecto, al momento de tener que seleccionar el sistema de tratamiento de agua más adecuado para los sistemas de enfriamiento y de generación de vapor los cuáles generalmente forman parte del área de servicios auxiliares de la mayoría de las plantas industriales, se encuentran con que existe una gran cantidad de Bibliografía acerca del tema; es por ésto que el presente trabajo es una selección de información que pretende dar al ingeniero de proyecto una visión general y expedita de los parámetros de selección -- así como de las características de los principales componentes de los sistemas de tratamiento de agua enfocados principalmente para su uso en sistemas de agua de enfriamiento y de generación de vapor.

Por otro lado, cabe mencionar que debido a la amplitud del tema, el presente trabajo no incluye los factores de eliminación de desechos y de evaluación económica para la selección del sistema más adecuado.

## PARTE II.- El Agua y sus características

### III.- La Molécula de Agua.

Son pocas las actividades industriales, ó de cualquier otro tipo, que pueden llevarse a cabo con buenos resultados, si se carece de un suministro adecuado de agua.

Tres cuartas partes de la superficie de la tierra están cubiertas con agua; sin embargo, ésta impresionante estadística palidece junto a las espectaculares fotografías de la tierra tomadas desde el espacio, en las que se muestra un hermoso planeta azul bañado en agua y parcialmente, cubierto por un velo de vapor.

En nuestro planeta la vida comenzó en el agua, y conforme las criaturas vivientes se volvieron más complejas y más especializadas, dejaron el mar para emigrar a la tierra llevándose consigo al agua como el principal componente de sus cuerpos. En el planeta Tierra el agua es vida.

La fórmula de la molécula de agua ( $H_2O$ ) únicamente nos dice su composición y peso molecular; pero no nos indica sus principales características que son consecuencia de su arreglo molecular.

Molécula de Hidrógeno  $OO$   $H_2$



Molécula de Agua

Molécula de Oxígeno  $OO$   $O_2$



Molécula de Agua

Molécula de Hidrógeno  $OO$   $H_2$

Los dos átomos de hidrógeno se encuentran separados  $105^\circ$  y adyacentes a un átomo de oxígeno, de tal manera, que la molécula es asimétrica, - cargada positivamente del lado del hidrógeno y negativamente del lado del oxígeno; es por esto, que se dice que el agua es dipolar.

El hecho de que la molécula de agua sea dipolar origina que las moléculas se aglomeren, ya que el hidrógeno de una molécula atrae al oxígeno - de la molécula vecina; y al enlace de moléculas que resulta de éstas fuerzas de atracción, se - le llama "enlace de hidrógeno".

El enlace de hidrógeno provoca que las moléculas de agua no puedan abandonar la superficie - del líquido, tan fácilmente, como lo harían si no existiera la mencionada atracción intermolecular; la energía requerida para romper el enlace de hidrógeno y liberar una molécula de agua para formar vapor, es mucho mayor que para el - caso de otros enlaces que forman la mayoría de los compuestos químicos. Es por esto, que el - vapor de agua tiene un contenido de energía muy alto, lo que lo hace un medio efectivo para - transmitir energía en la operación de plantas - industriales, edificios y casas.

El agua al congelarse desprende más calor que - muchos otros compuestos, o sea, que por cada -- cambio de temperatura el agua absorbe ó desprenden de más calor que muchas sustancias (capacidad - calorífica); por lo tanto, es un medio efectivo para la transmisión de calor.

El congelamiento del agua, también es diferente con respecto al de otras sustancias. El enlace de hidrógeno produce al congelarse un arreglo ó estructura en forma de cristal, lo que provoca que el hielo se expanda y tenga un volumen mayor que el líquido original; de tal manera, que su densidad es menor que la del líquido y por - esto flota. De no ser así, los lagos se congelarían desde el fondo cosa que no sucede.

Además de sus propiedades caloríficas especiales, el agua tiene propiedades físicas un poco distintas a las de las demás sustancias.

El agua tiene una alta tensión superficial consecuencia del enlace de hidrógeno; esta tensión



superficial hace que el agua pueda subir por un tubo vertical capilar; ésta capilaridad es parcialmente responsable del sistema de circulación que tienen los vegetales a través de sus tejidos.

En algunas ocasiones el agua es llamada "solvente universal" y ésto es, debido a que las moléculas de agua al entrar en contacto con un cristal, se auto-orientan para neutralizar las fuerzas de atracción intercrystalinas; los iones -- que son así liberados, son hidratados y las moléculas de agua les impiden recombinarse para -- recristalizar; esto explica la relativamente alta constante dieléctrica del agua.

El agua se ioniza muy ligeramente, es por ésto, que es aislante y no conduce la energía eléctrica; por lo tanto, la conductividad de las aguas naturales nos da una medida de su contenido de minerales disueltos.

En las soluciones acuosas nos encontramos con otro fenómeno más bien relacionado con la materia disuelta (soluto) que con el agua misma -- (solvente), nos referimos a la presión osmótica. Si dos soluciones acuosas están separadas por una membrana, el agua fluirá de la solución más diluida a la más concentrada; éste importante fenómeno controla el comportamiento de las células vivientes.

Finalmente, es la viscosidad, la cual es una medida de la fricción interna; la fricción de una capa de moléculas que se va moviendo a lo largo de otra. Conforme aumenta la temperatura la -- fricción interna disminuye y como consecuencia, las sales y gases disueltos se pueden difundir más rápido en agua caliente y los procesos de -- sedimentación y desgasificación se realizan más rápidamente.

El agua es un líquido insípido, incoloro e inodoro, que se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza y sus fuentes de suministro se han considerado inagotables, debido a su ciclo básico, en el cual, el agua se evapora, condensa y vuelve a caer en forma de lluvia, captando se de esta manera en la superficie de la tierra, por lo que se puede considerar que el agua es pura. Sin embargo, el agua químicamente pura -- es un líquido extremadamente escaso y difícil --

de obtener debido a que es un solvente casi universal y en el que prácticamente todas las sustancias son solubles hasta cierto grado; es por ésto, que cuando el agua circula por el subsuelo, sobre la superficie de la tierra, ó aún en el -- aire, se contamina conduciendo sólidos en suspensión o en solución, tales como: partículas de materia orgánica (desechos vegetales y animales, organismos vivos, ácidos grasos, hidrocarburos, etc.), materia inorgánica (sales, metales, arcillas, etc.) y gases (oxígeno, bióxido de carbono, etc.)

#### IV.- Fuentes de Abastecimiento.

Los suministros de agua natural se pueden clasificar en dos grupos principales:

- a) Aguas superficiales: Ríos, Lagos, Arroyos
- b) Aguas del subsuelo: Pozos, Manantiales
- a) Aguas superficiales: El vapor de agua que forma las nubes es bastante puro; pero conforme el agua, en forma de lluvia, va cayendo a través de la atmósfera, arrastra polvo y gases; para finalmente, al llegar a la superficie de la tierra, arrastrar las impurezas que se encuentran en el suelo sobre el cual fluye hasta su destino final.

El agua superficial generalmente contiene diversas impurezas, como son: materia suspendida (lodos y turbidez) producto de la erosión del suelo; minerales disueltos; materia orgánica y color los cuales son producto de los desechos domésticos, industriales y de la descomposición vegetal.

Generalmente, las aguas de los lagos contienen menor turbidez que las aguas de los ríos ya que los lagos funcionan como vasos ó lagunas de asentamiento; claro que la excepción es durante la época de lluvias.

- b) Aguas del subsuelo: Gracias a la "filtración" (percolación) que sufre el agua a través de su trayectoria desde la superficie de la tierra hasta su depósito final, encontramos que esta agua está libre de materia suspendida y orgánica; y sin embargo, debido a su contacto con las capas del subsuelo, contiene mayor cantidad de sustancias minerales y gases disueltos que las aguas superficiales.

La composición del suelo a través del cual se "filtra" el agua, determina la naturaleza de las sustancias que lleva disueltas. Por ejemplo: la dureza se deriva de la caliza y el yeso (sulfato de calcio); la sílice del -

cuarzo; el hierro y el manganeso de componentes metálicos del suelo.

Generalmente, entre más profundo es el pozo, mayor contenido de minerales tendrá el agua.

A pesar de que las aguas de pozo contienen mayor cantidad de minerales disueltos, presentan algunas ventajas con respecto a las aguas superficiales, a saber:

- Ausencia o poca turbidez, lo que las hace -- más apropiadas para uso potable.
- Composición más estable.
- Temperatura más estable.

## V.- Contaminantes del agua.

Con objeto de analizar los contaminantes que se presentan en el agua, se han hecho diversas clasificaciones.

La Tabla 1 nos clasifica las impurezas de manera general en:

- Sustancias disueltas o iónicas.
- Sustancias no disueltas, suspendidas ó no iónicas.
- Gases

La Tabla 2 nos clasifica las impurezas en cinco clases establecidas arbitrariamente; las primeras cuatro clases de acuerdo con los niveles de concentración más comunes, con que se presentan las impurezas en el agua, y la última clase incluye aquellas sustancias cuya presencia es pasajera debido a que las continuas reacciones del medio acuático modifican sus concentraciones.

T A B L A No. 1  
\*\*\*\*\*

SUSTANCIAS IONICAS Y  
DISUELTAS

CATIONES  
\*\*\*\*\*

Calcio  
Magnesio  
Sodio  
Potasio  
Amonio  
Fierro  
Manganeso

ANIONES  
\*\*\*\*\*

Bicarbonatos  
Carbonatos  
Hidroxidos  
Sulfatos  
Cloruros  
Nitratos  
Fosfatos  
Sílice  
Materia Org<sup>á</sup>  
nica \*  
Color \*

SUSTANCIAS NO IONICAS  
Y NO DISUELTAS

Turbidez, lodo, polvo y otra  
materia suspendida  
Color \*  
Materia Orgánica \*  
Sílice Coloidal  
Microorganismos, Plancton  
Bacterias  
Aceite

GASES

Dióxido de Carbono  
Acido Sulfhídrico  
Amoniaco  
Metano  
Oxígeno  
Cloro

\* La materia orgánica y el color aparecen en ambas columnas debido a que son de diversos tipos: algunas son iónicas disueltas y otras son coloidales y no iónicas.

CLASE 1  
\*\*\*\*\*

Constituyentes Primarios (generalmente se encuentran con --  
concentraciones de 5ppm ó más).

Bicarbonatos	Magnesio	Sodio
Calcio	Materia Orgánica	Sulfatos
Cloruros	Sílice	Sólidos totales di- sueltos

CLASE 2  
\*\*\*\*\*

Constituyentes Secundarios (generalmente se encuentran en -  
concentraciones de 0.1 ppm ó más).

Amoniaco	Hierro	Potasio
Boratos	Nitratos	Estroncio
Fluoruros		

CLASE 3  
\*\*\*\*\*

Constituyentes Terciarios (generalmente se encuentran en --  
concentraciones de 0.01 ppm ó más).

Aluminio	Cobre	Fosfatos
Arsénico	Plomo	Zinc
Bario	Litio	
Bromuros	Manganeso	

CLASE 4  
\*\*\*\*\*

Constituyentes en forma de trazas (generalmente se encuen-  
tran en concentraciones de 0.01 ppm ó menos)

Antimonio	Cobalto	Estaño
Cadmio	Mercurio	Titanio
Cromo	Niquel	

## CLASE 5

\*\*\*\*\*

Constituyentes temporales ó transitorios.

Acidez - alcalinidad

Ciclos Biológicos:

- Constituyentes del ciclo del carbono.  
(carbón orgánico /CH<sub>4</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>/Carbón de Tejido).
- Constituyentes del ciclo del oxígeno.  
(O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>)
- Constituyentes del ciclo del nitrógeno.  
(Nitrógeno Orgánico /NH<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub><sup>-1</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-1</sup>/N<sup>o</sup>/ Amino Acidos.
- Constituyentes del ciclo del azúfre.  
(Azúfre Orgánico /HS<sup>-1</sup>/SO<sub>3</sub><sup>-2</sup>/SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>/S<sup>o</sup>)

Reacciones REDOX

- Materias oxidantes.  
(del medio ambiente natural: O<sub>2</sub>, S)  
(Residuos del tratamiento del agua: Cl<sub>2</sub>, CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup>)
- Materias reductoras  
(del medio ambiente natural: organismos, FE<sup>2+</sup>, MN<sup>2+</sup>, -HS<sup>1-</sup>)  
(Residuos del tratamiento del agua: organismos, FE<sup>2+</sup>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub><sup>2+</sup>)

Radionucloides

A continuación hacemos una breve descripción de las principales impurezas que contaminan el agua y de algunos de sus efectos nocivos durante el uso de la misma.

a) Dureza (Sales de Calcio y Magnesio).

Todas las aguas que contienen Sales de Calcio y/o de -



magnesio en cantidades considerables, se llaman "duras" por la dificultad que presentan para formar espuma con el jabón o detergente.

Las sales de calcio y magnesio que producen dureza, se clasifican en:

a.1) Las que producen dureza de carbonatos ó dureza temporal.

a.2) Las que producen dureza no carbonatada ó dureza permanente.

a.1) Se llama dureza temporal ó carbonatada porque se puede precipitar calentando el agua que la contiene. Se calienta un recipiente ó equipo que contenga agua con dureza temporal, los bicarbonatos se descomponen produciendo bióxido de carbono y carbonatos, los cuales se precipitan adhiriéndose a la superficie del equipo ó recipiente como incrustación. La descomposición y precipitación, comienza a efectuarse a una temperatura de 130° F (54° C) y la precipitación se vuelve más rápida (exponencial), conforme aumenta la temperatura.

Las distintas combinaciones de sales de calcio y magnesio carbonatadas que producen dureza temporal, son las siguientes:

a.1.1) Carbonato de calcio ( $\text{Ca CO}_3$ ): conocido como "piedra caliza", produce alcalinidad, además de dureza y es muy poco soluble.

a.1.2) Bicarbonato de calcio ( $\text{Ca (HCO}_3)_2$ ). Esta sal se forma cuando el agua, que contiene bióxido de carbono, entra en contacto con la piedra caliza. Los bicarbonatos de calcio producen alcalinidad y dureza.

a.1.3.) Carbonato de Magnesio ( $\text{Mg CO}_3$ ): también se llama magnetita y tiene propiedades similares a las del carbonato de calcio.

a.1.4) Bicarbonato de magnesio ( $\text{Mg (H CO}_3)_2$ ): tiene propiedades similares a las del bicarbonato de calcio.

a.2) Se llama dureza permanente ó no carbonatada, por

que no produce incrustaciones, a no ser que su concentración sea alta y las condiciones de operación sean extremas, como en el caso de algunas calderas.

Las distintas combinaciones de sales de calcio y magnesio, no carbonatadas, que producen dureza permanente son las siguientes:

- a.2.1) Sulfato de calcio ( $\text{Ca SO}_4$ ): también conocido como "yeso", éste puede precipitar formando incrustaciones en las calderas, con condiciones de operación severas.
- a.2.2) Cloruro de calcio ( $\text{Ca Cl}_2$ ): Produce dureza; pero es una sal bastante soluble.
- a.2.3) Sulfato de magnesio ( $\text{Mg SO}_4$ ): también conocida como sal de higuera; si se encuentra en grandes concentraciones, tiene un efecto laxante.
- a.2.4) Cloruro de Magnesio ( $\text{Mg Cl}_2$ ): Es una -- sal bastante soluble.

b) Sales de Sodio y Potasio:

Estas sales extremadamente solubles, por ésto -- se llaman no incrustantes, sólo forman depósitos cuando se encuentran altamente concentradas. Estas sales no producen dureza.

Las sales de sodio más comunes son:

- b.1) Carbonato de Sodio ( $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ ): También conocido como "cal soda", generalmente, no se encuentra en el agua natural; se utiliza para la fabricación de jabón y para suavizar el agua. Produce alcalinidad.
- b.2) Bicarbonato de Sodio ( $\text{Na HCO}_3$ ): Esta sal produce alcalinidad.
- b.3) Cloruro de Sodio ( $\text{Na Cl}$ ): Cuando se tiene concentraciones altas, le imparte -- al agua un sabor salado.
- b.4) Sulfato de Sodio ( $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ ): Cuando se tiene en cantidades considerables, le --

da efectos laxantes al agua.

c) Silice

La mayoría de las aguas contienen silice, en concentraciones que oscilan de 1 a 100 ppm; se considera que la silice es coloidal, debido a que su comportamiento es similar al de los coloides y es debido a ésta complejidad, que es difícil predecir las condiciones de operación en las que la silice permanece en solución, conforme el agua se evapora y la silice se concentra.

Es debido a esta incertidumbre, sobre los límites de solubilidad de la silice, que es indeseable en los sistemas de enfriamiento de agua y de las calderas, ya que forman depósitos duros e incrustantes no solo en las calderas sino también, en todo el equipo por el que circula el vapor.

d) Materia Orgánica

En las aguas superficiales se encuentran varios tipos de crecimientos micro-biológicos que por lo general son: diatomeas, limos, algas, bacterias de fierro y manganeso, etc., algunas de ellas son dañinas a la salud, otras producen mal olor y sabor, o bien, producen depósitos que obstruyen el paso del agua.

e) Color

El color en el agua, lo produce material en solución y no en suspensión; generalmente, es debido a partículas muy pequeñas de vegetación que florece, marchita o muere, en el seno del agua.

La cantidad de color se determina comparando la intensidad de una muestra de agua contra un estándar; 10 unidades de color no son visibles en un tubo de ensayo; pero 20 unidades, si son apreciables.

f) Olor y sabor

Estas pueden ser causadas por:

f.1) Gases disueltos, como: ácido sulfhídrico

co y metano.

- f.2) Materia Orgánica, como: algas y otros - microorganismos.
- f.3) Materia Orgánica en descomposición, tales como: hojas, ramos, yerbas y algas.
- f.4) Desechos industriales, conteniendo fenoles y cresoles.
- f.5) Cloro, ya sea residual ó en combinación con compuestos fenólicos.
- f.6) Detergentes.
- f.7) Sustancias químicas, como: insecticidas, desfoliadores, etc.

#### g) Turbidez

La turbidez en el agua, es ocasionada por la materia insoluble que se encuentra suspendida, inclusive por partículas que sedimentan rápidamente.

En las aguas subterráneas, la turbidez es prácticamente cero; mientras que en las aguas superficiales, alcanza valores de 60,000 ppm, como es el caso, de las aguas lodosas de ríos turbulentos.

La turbidez y sedimentos en el agua no son aceptables pero la mayoría de los usos que se le dan al agua.

#### h) Hierro

Es común que el agua contenga hierro en cantidades pequeñas. Generalmente, el hierro se encuentra en forma de bicarbonato ferroso, el cual en solución es incoloro; pero tan pronto como entra en contacto con el aire, comienza la oxidación del bicarbonato ferroso formándose el hidróxido férrico ( $Fe(OH)_3$ ); el cual es insoluble, produce una coloración café y además es acompañado por un desprendimiento de dióxido de carbono.

El fierro también, puede ocasionar color, cuando está presente en forma de fierro orgánico y tan finamente dividido que no se precipita, cuando se muestrea, el color es aparente y es difícil de eliminar.

La mayoría de las aguas contienen en promedio -- menos de 5 ppm de sales ferrosas; sin embargo, -- cantidades tan pequeñas, como 0.3 ppm, pueden -- causar problemas.

i) Manganeso:

Su presencia en el agua es mucho más rara y escasa que el fierro y en forma similar a éste, causa problemas en la industria y en los sistemas municipales, ya que se deposita rápidamente en las tuberías, aún en concentraciones tan bajas -- como 0.02 ppm.

j) Floruros:

Los floruros se encuentran en el agua con una -- concentración promedio menor a 1.0 ppm. Los ser -- vicios de salud pública establecen una concentra -- ción residual óptima en el agua potable de 1.5 -- a 2.5 ppm, ya que ésto previene las caries denta -- les; sin embargo, una concentración de 5 ppm, es perjudicial para la estructura dental.

k) Sulfuro de hidrógeno

Este gas es el responsable del desagradable olor a "huevos podridos" que tienen algunas aguas; -- además, estas aguas son corrosivas para la mayoría de los metales. Por lo general, no es recomendable el uso de agua con más de 0.5 ppm de -- sulfuro de hidrógeno.

l) Bióxido de Carbono.

Este gas se encuentra en aguas que entran en contacto con material carbonoso en descomposición o materia orgánica. Normalmente las cantidades de bióxido de carbono son mayores en las aguas que

no entran en contacto con la atmósfera, en donde el bióxido de carbono puede escapar; sin embargo, algunos ríos llegan a tener hasta 50ppm de bióxido de carbono.

En las aguas subterráneas, la concentración varía de cero hasta concentraciones tan altas, que el bióxido de carbono burbujea cuando el agua es depresionada.

m) Oxígeno.

El oxígeno se disuelve en el agua, al estar ésta última en contacto con el aire.

Las aguas de pozo tienen poco oxígeno cuando -- fluyen a través de las capas terrestres.

El agua de lluvia ó de abastecimientos superficiales, pueden tener grandes cantidades en íntimo contacto con el aire.

Si el agua contiene concentraciones altas de oxígeno, al calentarse se vuelve corrosiva, -- y la presencia de bióxido de carbono, acelera dicha corrosión.

n) Metano.

En ocasiones se encuentra gas metano en las -- aguas de pozo; éste gas puede incendiarse y explotar ocasionando daños.

## VI.- Efectos nocivos de las impurezas del agua para la industria.

En general, los efectos nocivos pueden clasificarse de la siguiente forma:

- a) Formación de depósitos ó incrustaciones en calderas y equipos de transferencia de calor, los cuáles actúan como aislamiento, lo que ocasiona que disminuya la eficiencia de la transferencia de calor; además de provocar daños a los tubos de las calderas por sobrecalentamiento del metal.
- b) Producción en las calderas de vapor con baja calidad, el cual contiene impurezas que ensucian ó incrustan el equipo que utiliza dicho vapor; tal es el caso de las turbinas, cuya eficiencia disminuye rápidamente.
- c) Producción de manchas, decoloraciones, puntos y otros efectos superficiales en muchos productos industriales; además de mal olor y sabor, en alimentos y bebidas.
- d) Corrosión de calderas, calentadores, otros recipientes metálicos y tuberías.
- e) Destrucción y desperdicio de reactivos químicos, tal es el caso, del jabón y alcalis utilizados para lavado y teñido, lo que ocasiona precipitados indeseables en los tejidos.
- f) El agua con impurezas no puede ser utilizada para tomar ó para algún otro propósito, debido a su mal sabor y olor; o bien, por su contaminación bacteriológica.

En la tabla No. 3 se presenta una relación de problemas que causan algunas impurezas que contiene el agua.

T A B L A No. 3

IMPUREZA

\*\*\*\*\*

ORIGEN

\*\*\*\*\*

PROBLEMAS QUE CAUSA

\*\*\*\*\*

DEPOSITOS MINERALES

Ca<sup>+2</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

CO<sub>3</sub><sup>=</sup>

Mg<sup>2+</sup> OH<sup>-</sup>

a) Incrustación en equipo de transferencia de calor.

b) Formación de bióxido de carbono (corrosivo)

ALCALINIDAD

Na<sup>+</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

CO<sub>3</sub><sup>=</sup>

a) En calderas produce:

a.1 Arrastre de sólidos

a.2 Fragilación cáustica

a.3 Formación de espuma

ACIDOS LIBRES

(BAJO ph)

DRENAJES INDUSTRIALES:

Acido clorhídrico

Acido Sulfúrico

a) Corrosión

b) Mal olor y sabor

ACEITES Y GRASAS

DRENAJES INDUSTRIALES Y DOMESTICOS

a) Como ácidos grasos producen - - corrosión en calderas

b) Forman espuma en calderas.

c) Forman película aislante en - - equipo transf. de calor.

d) Arrastre de sólidos en calderas



**IMPUREZA**  
\*\*\*\*\*

**ORIGEN**  
\*\*\*\*\*

**PROBLEMAS QUE CAUSA**  
\*\*\*\*\*

**DUREZA**

**DEPOSITOS MINERALES**

Ca<sup>2+</sup>           HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
                  CO<sub>3</sub><sup>=</sup>  
Mg<sup>2+</sup>           SO<sub>4</sub><sup>=</sup>  
                  Cl<sup>-</sup>

- a) En calderas producen:  
a.1) Incrustación  
a.2) Escamas  
b) Destruyen el jabón formando -  
grumos

**FLORUROS**

**Sólidos disueltos**

- a) En concentraciones mayores a  
2.5 ppm afecta el esmalte - -  
dental.

**FIERRO Y MANGANESO**

**DEPOSITOS MINERALES**

Fe<sup>2+</sup>  
Mn<sup>2+</sup>

- a) Manchas de óxido amarillentas  
o café rojizo.  
b) Obstrucciones en tubería

**GASES DISUELTOS**

**ATMOSFERA**

Acido Sulfhídrico  
Bióxido de carbono  
Oxígeno

- a) Corrosión  
b) Mal olor y sabor  
a) Acelera la corrosión del oxí-  
geno  
a) Corrosión

**IMPUREZA**  
\*\*\*\*\*

**MATERIA ORGANICA,  
AGUAS NEGRAS,  
COLOR**

**ORIGEN**  
\*\*\*\*\*

**Residuos domésticos  
e industriales**

**PROBLEMAS QUE CAUSA**  
\*\*\*\*\*

- a) En equipos producen:
  - 1) Arrastre sólidos
  - 2) Espuma
  - 3) Corrosión
- b) Mal aspecto y sabor al agua potable.
- c) Mancha papel y textiles

**NITRATOS**

**NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**

- a) Causa daño en la sangre

**NITRITOS**

**NO<sub>2</sub><sup>-</sup>**

- a) Producto venenoso
- b) Pequeñas cantidades afectan la potabilidad del agua.
- c) Actúa como inhibidor de - - corrosión.

**RADIOACTIVIDAD**

**Elementos y gases  
radioactivos**

- a) Cantidades apreciables causan cáncer.

**SILICE**

**Depósitos minerales:  
SiO<sub>2</sub>**

- a) Incrustaciones durísimas en calderas
- b) Depósitos en los álabes de las turbinas.

**IMPUREZA**  
\*\*\*\*\*

**ORIGEN**  
\*\*\*\*\*

**PROBLEMAS QUE CAUSA**  
\*\*\*\*\*

**SODIO Y POTASIO**

Depositos minerales:  
 $Na^{1+}$   
 $K^{1+}$

a) Grandes cantidades afectan -  
el agua potable.

**SULFATOS**

Depositos minerales:  
 $SO_4^{=}$

- a) Los sulfatos de calcio y mag  
nesio forman incrustaciones  
en las calderas.  
b) En grandes cantidades causan  
sabor amargo y efecto purgan  
te.

**TURBIDEZ**

Drenaje superficial y  
residuos industriales  
sólidos suspendidos

- a) Ocasiona arrastre de sólidos.  
b) Forma espuma  
c) Forma lodo  
d) Forma incrustaciones  
e) Ocasiona depósitos que obstru  
yen y manchan.

## VII.- COMPOSICION DEL AGUA DE ABASTECIMIENTO.

### a) Muestreo del agua.

El tomar la muestra de agua para su análisis es muy importante; esto debe hacerse con extremo cuidado ya que si la muestra no es representativa, el análisis no tiene sentido.

Siempre será conveniente tener diferentes muestras o por lo menos una mezcla de varias de ellas.

En el caso de un agua subterránea donde el pozo es nuevo, se deberá dejar correr el agua durante varias horas antes de proceder a tomar la muestra y posteriormente, se deberán tomar muestras a intervalos de 24 horas, con objeto de verificar que la composición del agua no varíe con el tiempo.

Para los casos de agua superficial y en particular de río, será necesario hacer los muestreos y además, investigar en la zona y con oficinas de gobierno, para determinar el comportamiento aproximado del río durante los diferentes meses del año.

En el caso de lagos, el procedimiento es similar, aunque en general, estas aguas solo tienen variaciones debido a las lluvias por lo que sus análisis presentan variaciones menores que los de los ríos.

Las instrucciones para el envío de muestras de agua al laboratorio para su análisis, son bastante sencillas, a saber:

- 1) Tomar de preferencia la muestra en envases de plástico que estén perfectamente limpios y nuevos.
- 2) En caso de que exista duda sobre la presencia de fierro y/o manganeso, es conveniente enviar otra muestra en un recipiente de vidrio.
- 3) Asegurarse de que la muestra sea representativa.
- 4) Antes de tomar la muestra, enjuague el recipiente lo mejor posible con el agua que se va a analizar.

- 5) En aguas superficiales, sumergir el recipiente en el agua por lo menos 15 cms. de profundidad.
- 6) Tomar anotaciones de los datos de la muestra como: "cliente", "dirección", "fuente" (pozo, río, lago, municipal, etc.) "fecha"; así como, algunos datos de como se encuentra el agua en el momento del muestreo: "clara", "turbia", "olor", "sabor"; también, es conveniente indicar el uso que se le quiere dar al agua; además, de si dicha agua tiene algún tratamiento previo.
- 7) Los frascos de vidrio deberán ser lavados con ácido clorhídrico, antes de tomar la muestra.
- 8) En los casos que el contenido de sílice sea importante, se deberán usar solamente frascos de polietileno, previamente enjuagados con ácido clorhídrico.
- 9) Nunca se pretenda usar envases de cartón para leche, ya que éstos aunque sean perfectamente enjuagados, nunca quedan libres de las rastras de leche penetradas en el papel lo que dará como resultado cambios en el análisis del agua, a saber aumento en la demanda de cloro, reducción del ph, etc.
- 10) Evitar el uso de envases de plástico ya usados ya que algunos plásticos son porosos y el líquido que previamente contenían queda atrapado en los poros, contaminando la muestra y modificando su análisis.

Por ejemplo: las trazas de jabón, detergente ó shampoo, son generalmente de naturaleza orgánica y pueden reaccionar con los metales para formar iones complejos y por lo tanto, provocar una interferencia negativa (valor menor al real) en los resultados de dureza total, calcio, magnesio, fierro, etc. También pueden disminuir o aumentar el ph por lo que no se tendrá la alcalinidad correcta. Los cloruros seguramente aumentarán debido a que la plata del nitrato de plata (usado como reactivo) reaccionará con los jabones. Los sulfatos, nitratos y sílice que son determinados fotométricamente, con pequeñas -

cantidades de materia orgánica pueden ocasionar aumentos falsos de color.

Resumiendo, la toma de muestras de agua para analizarlas, es de suma importancia y deberán hacerse tomando toda clase de precauciones posibles; pues un error ó una decisión en la toma de las mismas, puede ser la causa de un diseño equivocado del sistema de tratamiento del agua y por ende, grandes pérdidas de tiempo y dinero.

#### b) Análisis del agua.

Para un análisis completo del agua, se deben considerar básicamente tres aspectos; a saber: físico, químico y bacteriológico, los cuales nos darán una base real para evaluar la calidad del agua que se pretende emplear.

Las principales características físicas a considerar son:

- Turbidez
- Sedimentos
- Color
- Olor

En el caso del análisis químico, se pueden llevar a cabo una serie interminable de determinaciones; sin embargo, con fines prácticos, un análisis completo debe incluir:

- dureza total
- calcio
- magnesio total de cationes
- sodio
- alcalinidad al anaranjado de metilo
- alcalinidad a la fenoftaleina
- cloruros
- sulfatos total de aniones
- nitratos
- fosfatos
- hierro
- manganeso
- sílice
- ph
- bióxido de carbono libre
- conductividad
- demanda de cloro

- **Materia orgánica (demanda química de oxígeno)**

El análisis bacteriológico normalmente se lleva a cabo cuando se pretende utilizar el agua para ingestión humana; sin embargo, en ocasiones, cuando se tiene sospechas de contaminación es conveniente tener el análisis bacteriológico, con objeto de darle un tratamiento adecuado al agua y evitar crecimientos bacterianos en el sistema industrial. Las determinaciones bacteriológicas son bastante largas y complicadas, además de requerir personal especializado.

El propósito del análisis del agua es determinar cualitativa y cuantitativamente las impurezas contenidas en el agua, con objeto de poder hacer recomendaciones para adaptar dicha agua a los requerimientos del uso a que se destine.

**c) Resultados del análisis del agua.**

c.1 Forma de expresar los análisis de agua. La Tabla No. 4 muestra un ejemplo de formato de hoja de resultados de análisis, tanto físico como químico, lo cual tiene el número de columnas suficientes, ya sea para diferentes muestras o bien para diferentes etapas del tratamiento.

7454  
ANÁLISIS QUÍMICO

1	4
2	5
3	

	PPM COMO	1	2	3	4	5
Calcio (Ca++)	CaCO <sub>3</sub>					
Magnesio (Mg++)	CaCO <sub>3</sub>					
Sodio (Na+)	CaCO <sub>3</sub>					
<b>TOTAL CATIONES</b>	CaCO <sub>3</sub>					
Bicarbonatos (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	CaCO <sub>3</sub>					
Carbonatos (CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	CaCO <sub>3</sub>					
Hidróxidos (OH <sup>-</sup> )	CaCO <sub>3</sub>					
Cloruros (Cl <sup>-</sup> )	CaCO <sub>3</sub>					
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	CaCO <sub>3</sub>					
Nitratos (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	CaCO <sub>3</sub>					
<b>TOTAL ANIONES</b>	CaCO <sub>3</sub>					
Dureza Total	CaCO <sub>3</sub>					
Bióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>					
Hierro	Fe					
Manganeso	Mn					
Silíce	SiO <sub>2</sub>					
Turbidez						
Color						
pH						
Materia Orgánica						

**CONSUMO APROXIMADO DE PRODUCTOS QUÍMICOS**

Tipo y % de Pureza	ppm	kg/m <sup>3</sup>	OBSERVACIONES



Antiguamente, los resultados de los análisis habían creado un verdadero problema, ya que cada laboratorio informaba los resultados -- según el criterio de cada uno de ellos; por ejemplo, la cantidad de calcio se podía expresar de diversas maneras, a saber: ión -- calcio, óxido de calcio, carbonato de calcio, bicarbonato de calcio, cloruro de calcio, -- sulfato de calcio, nitrato de calcio y éstas siete formas podían, a su vez, estar expresadas en: partes por millón (miligramos por litro), partes por 100,000 gramos por galón o gramos por galón imperial, lo que daba una gran cantidad de resultados que requerían -- ser transformados a una sólo unidad común, -- lo que a veces además de provocar "errores de prueba" resultaba bastante trabajoso.

En la actualidad, la mayoría de los laboratorios expresan los sólidos disueltos en partes por millón (p.p.m.), que es el número -- de partes de una sustancia por millón de partes de agua; ésta misma unidad es conocida -- también, como miligramos por litro ó gramos por metro cúbico.

En los Estados Unidos de Norteamérica es común usar la expresión gr/gal (granos por galón); que equivale a 17.1 ppm y un grano es igual a la inversa de 7000 libras, ó sea, -- 0.0648 gramos)

Por otro lado, con objeto de facilitar los cálculos, todos los sólidos disueltos se expresan en términos de su equivalente de carbonato de calcio; se utiliza éste compuesto debido a que su peso molecular es 100, un -- número sencillo y fácil de recordar, además, de ser grande y permitir que los resultados de dividir el peso equivalente del carbonato de calcio entre el peso equivalente de la -- sustancia que se trate, sean números enteros.

Al expresar toda la composición del análisis bajo la misma base (ppm de  $\text{CaCO}_3$ ) se puede -- verificar fácilmente si los resultados reportados son correctos, por ejemplo: la suma -- de cationes debe ser igual a la de aniones, en caso contrario, los valores reportados -- no son correctos.

El peso equivalente se obtiene dividiendo -  
el peso molecular entre la valencia del - -  
ión.

Ejemplo de conversión a equivalente de car-  
bonato de calcio.

SUSTANCIA	P.M.	VALENCIA	PESO EQUIVALENTE
Calcio	40.0	2	20.0
Magnesio	24.3	2	12.15
Carbonato de Ca.	100.0	2	50.0

SUSTANCIAS	PPM (SUST.)	PPM (Ca CO <sub>3</sub> )
Calcio	60	$50/20 \times 60 = 150$
Magnesio	<u>19.51</u>	$50/12.15 \times 19.51 = 80$
Dureza total	NOTA	<u>230</u>

NOTA: No son sumables por tener unidades distintas.

De lo anterior, podemos deducir que lo más práctico es tener los resultados del análisis dando los iones como carbonato de calcio y las cantidades como ppm y en caso de no tenerlos así, utilizar los factores necesarios para transformar los resultados a ppm de Ca CO<sub>3</sub>.

Existen varias tablas que indican dichos factores evitando se tengan que calcular en cada caso.

Cabe aclarar que generalmente el bióxido de carbono, el fierro, el manganeso y la sílice se expresan como p.p.m. de CO<sub>2</sub>. Fe, Mn y Si O<sub>2</sub>; la conductividad como microhmios, el ph en unidades del mismo, la turbidez en --

unidades Jackson (JTU) ó en unidades nefelométricas (UTN) y la materia orgánica según el tipo de prueba que se realiza, aunque la más común es la demanda química de oxígeno (DQO ó COD).

c.2 Interpretación de los resultados del análisis.

- Generalmente en el laboratorio no se determina el contenido de sodio, sino que éste se calcula determinando el total de aniones menos la dureza total. (todo expresado como carbonato de calcio).
- En los casos en que el total de aniones sea diferente al total de cationes (expresados ambos en ppm de  $\text{CaCO}_3$ ) deberán balancearse agregando sodio ó sulfatos, según sea el caso.
- El contenido de sodio generalmente incluye al potasio y las trazas de ión amonio
- La dureza total es la suma de iones calcio y magnesio.
- La alcalinidad expresa la cantidad de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos presentes en el agua.

La alcalinidad se determina por titulación con una solución valorada (estandar) de ácido, utilizando como indicadores anaranjado de metilo y fenoftaleína. Los resultados de la titulación se expresan como:

INDICADOR UTILIZADO  
Anaranjado de metilo

EXPRESSION  
a) Alcalinidad al anaranjado de metilo  
b) Alcalinidad "A" ó "M"  
c) Alcalindiad total

La mayoría de los abastecimientos que contienen algo de bióxido de carbono libre, no muestran alcalinidad -- a la Fenoftaleina.

- Interpretación de la alcalinidad.

\* Alcalinidad A = Bicarbonatos totales + carbonatos totales + hidróxidos totales.

\* Alcalinidad B = Mitad de carbonatos + hidróxidos totales.

1.- Si alcalinidad B = 0; entonces la alcalinidad - A = bicarbonatos totales y no hay carbonatos ó hidróxidos.

2.- Si alcalinidad B menor que alcalinidad A/2; entonces se tiene bicarbonatos y carbonatos y no hay hidróxidos.

2.a Alcalinidad B X 2 = carbonatos.

2.b Alcalinidad A - carbonatos = bicarbonatos.

3.- Si alcalinidad B = alcalinidad A/2; entonces, - toda la alcalinidad es de carbonatos y no hay - bicarbonatos ó hidróxidos.

4.- Si la alcalinidad B es mayor que alcalinidad -- A/2; entonces, se tienen carbonatos e hidróxi-- dos y no hay bicarbonatos.

4.a (alcalinidad B X 2) - (alcalinidad A) = hidróxidos.

4.b Alcalinidad A - hidróxidos = carbonatos.

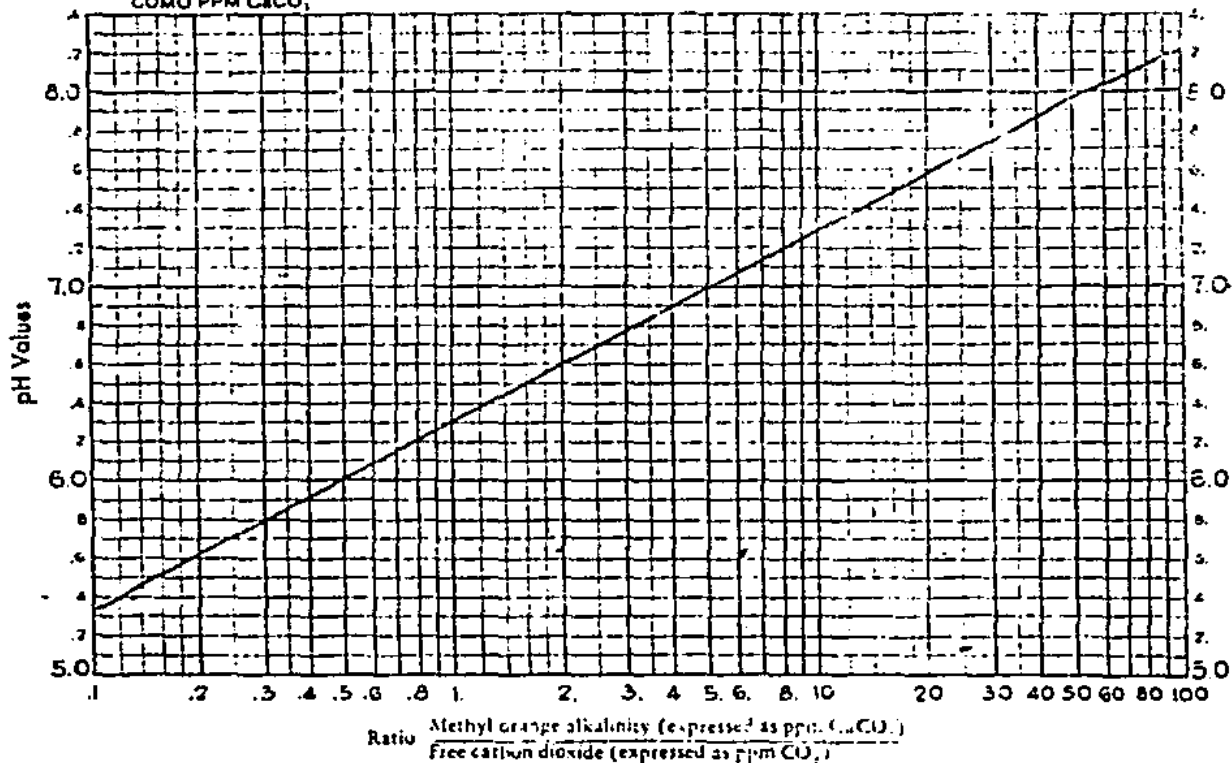
5.- Si la alcalinidad A es igual a la alcalinidad B; entonces, toda la alcalinidad es de hidróxidos.

6.- Nunca existen juntos los bicarbonatos y los hidróxidos. Tampoco existe el bióxido de carbono junto con los carbonatos.

**N O T A :** En caso de que se tenga presencia -- de fosfatos hay que hacer cálculos - especiales.

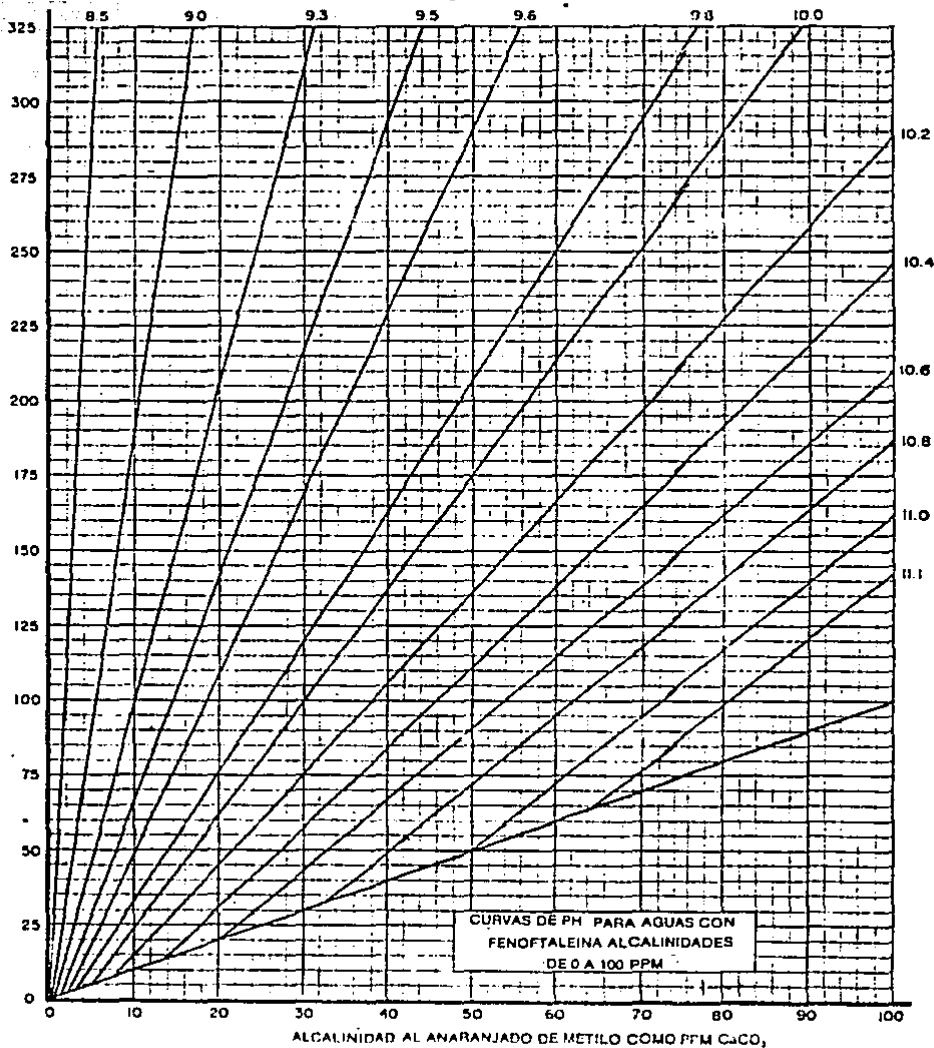
- La relación de alcalinidad A entre el bióxido de carbono libre nos indica el pH del agua, así como también, nos lo indica la relación entre alcalinidad A y B. (ver gráfica 1 y 2 ).
- Habiéndose determinado las alcalinidades del agua, - también se puede determinar la cantidad de dureza -- carbonatada y no carbonatada.
  - 1.- Si la alcalinidad A es mayor ó igual que la dureza total (calcio + magnesio); entonces, toda la dureza es carbonatada.
  - 2.- Si la alcalinidad A es menor que la dureza total (calcio + magnesio); entonces, la dureza carbonatada es igual a la alcalinidad y la dureza no carbonatada igual a la dureza total menos la alcalinidad A.
  - 3.- En el caso 1), la alcalinidad de sodio es igual a la alcalinidad A menos la dureza total.
- El resultado que se tiene de fierro mide el fierro - total en cualquier forma (soluble, precipitado, orgánico, inorgánico, ferroso ó ferrico) si se desea saber la forma en que se encuentra hay que solicitar - laboratorio lo indique.
- En caso de requerirse pueden solicitarse otras determinaciones, como son:
  - Aluminio
  - Detergentes
  - Fosfatos
  - Fluoruros
  - BOD (demanda bioquímica de oxígeno)
  - COD (demanda química de oxígeno)
  - TOC (carbón orgánico total)
  - Color, etc.

GRAFICA No. 1  
 RELACION ALCALINIDAD AL ANARANJADO DE METILO (EXPRESADO  
 COMO PPM CaCO<sub>3</sub>) DIOXIDO DE CARBONO LIBRE (EXPRESADO  
 COMO PPM CaCO<sub>3</sub>)



GRAFICA No. 2

ALCALINIDAD A LA FENOFTEALEINA COMO PPM  $\text{CaCO}_3$



VIII. Métodos Generales para remover las impurezas del agua.

Las tablas 5, 6 y 7 muestran una relación general de métodos usados para remover las impurezas del agua.

T A B L A No. 5  
\*\*\*\*\*

IMPUREZAS ***** CACIONES	M E T O D O S *****
1 Calcio y Magnesio	a) Proceso de ablandamiento calcar bonato en frio ó en caliente, - asentamiento y filtración. b) Intercambio iónico.
2 Sodio, Potasio y Amonio	a) Si los bicarbonatos presentes - exceden a la dureza total, utilizar intercambio catiónico. b) Desmineralización.
3 Fierro y Manganeso	a) Oxidación (aereación) y precipitación, asentamiento (si se tiene en grandes cantidades) y filtración (puede requerirse -- cloro y alcali). b) Filtración a través de zeolita de manganeso. c) Intercambio iónico.
ANIONES	
4 Alcalinidad	a) Proceso con cal , igual que la la., pero sin carbonato. b) Intercambio catiónico. c) Intercambio aniónico ciclo cloruro (de-alcalinización)
5 Sulfatos, cloruros Nitratos y Fosfatos	a) Desmineralización.
6 Silice	a) Absorción con hidróxido férrico



precipitado por adición de sulfato férrico, seguida por asentamiento y filtración.

- b) Absorción con hidróxido de magnesio formado por adición de cal ó cal dolomítica; seguida por asentamiento y filtración. La adición de magnesia activada al proceso de ablandamiento con cal en frío ó en caliente beneficia la absorción.
- c) Intercambio aniónico (descilización)
- d) Desmineralización.

T A B L A No. 6  
\*\*\*\*\*

Métodos para eliminar impurezas no iónicas.

IMPUREZAS  
\*\*\*\*\*

M E T O D O S  
\*\*\*\*\*

1 Turbidez y materia suspendida

- a) Para pequeñas cantidades de turbidez únicamente se emplea filtración; si se desea un efluente más claro, antes de los filtros se adiciona un coagulante directamente al agua.
- b) Para grandes cantidades de turbidez utilizar coagulación, - asentamiento y filtración; generalmente, es beneficiosa una precloración. En caso de requerirse, se adiciona un álcali para ajustar el valor del ph. El uso de un ayuda coagulante mejora los flóculos formados.

2 Color

- a) Si el agua tiene pocas cantidades de materia suspendida, se -

utiliza el mismo método que - lb); pero adicionando arcilla ó algún otro agente pesado para mejorar la densidad de los flóculos.

### 3 Materia Orgánica

- a) El mismo método que lb).
- b) Se adiciona agentes oxidantes, como son el cloro ó el permanganato.
- c) Absorción con carbón activado ya sea pulverizado ó en gránulos.
- d) Absorción por intercambio - - aniónico.

### 4 Silice Coloidal

- a) Mismo método que lb).
- b) Recirculación de la purga de la caldera a través de la des mineralizadora.

### 5 Plancton y Bacterias

- a) Mismo método que lb).
- b) Supercloración.

### 6 Aceite

- a) Mismo método que 1 b).
- b) Adición de floculos de aluminio (preformados) y a continua ción filtración.

### 7 Producto de corrosión contenidos en el condensado

- a) Filtración en filtros que contengan celulosa.
- b) Intercambio catiónico.
- c) Para el drenaje de los calentadores, utilizar intercambio -- catiónico, regenerando con amoníaco.
- d) Combinar la filtración y el -- intercambio iónico (lecho mezclado).

T A B L A    N o . 7  
\*\*\*\*\*

Métodos para eliminar impurezas gaseosas.

IMPUREZAS *****	M E T O D O *****
1 Bióxido de carbono	a) Aereación: Aereador abierto. b) Aereación: Aereador de tiro -- forzado ó desgasificador (des- carbonatador). c) Desareador a vacío.
2 Acido sulfhídrico	a) Aereación como 1a) ó 1b). b) Cloración c) Aereación y luego cloración.
3 Amoniaco	a) Si el amoniaco está presente - informa de $NH_4^+$ iónico, utili- zan intercambio iónico ciclo - hidrógeno.
4 Metano	a) Aereación como 1a) ó 1b).
5 Oxígeno	a) Desareador a vacío b) Desareación en caliente para - alimentación a calderas. c) Adición de sulfito de sodio ó hidracina. d) Intercambio aniónico, regene-- rando con sulfito, hidrosulfi- to ó hidróxido de sodio.
6 Exceso de cloro residual	a) Decloración adicionando agen-- tes reductores como sulfito de sodio ó ácido sulfuroso. b) Absorción con carbón activado

en polvo ó granular.

c) Filtración a través de sulfito  
de calcio granular.

PARTE III.- Breve descripción de algunas operaciones unitarias en tratamiento de agua.

IX.- Coagulación y Floculación.

Los procesos de coagulación y floculación son utilizados para separar sólidos suspendidos del agua, siempre y cuando se trate de partículas de turbidez cuyo tamaño sea tan pequeño que requieran un tiempo de sedimentación muy grande ó bien, de partículas que se resistan a sedimentar como es el caso de los coloides. Por ejemplo, en el caso del agua turbia de río que contiene materia suspendida formada tanto por sólidos sedimentables (partículas suficientemente grandes que sedimenten fácilmente) como por sólidos dispersos (partículas que no sedimentan fácilmente) una porción considerable de ésta última puede ser coloidal. Cada partícula no sedimentable, está estabilizada por cargas eléctricas negativas en su superficie, las que provocan que repela a las partículas vecinas en forma similar a la repulsión de los polos magnéticos, esto evita que las partículas choquen y puedan formar masas más grandes llamadas flocúlos las cuales sedimentan más rápidamente.

La coagulación, es la desestabilización de los coloides por neutralización de las fuerzas que las mantienen separados. Esto generalmente se lleva a cabo añadiendo coagulantes químicos y mezclando.

Los químicos utilizados son sales de aluminio, de hierro ó polielectrolitos.

La Figura No. 1 muestra como éstos químicos reducen las cargas eléctricas en la superficie coloidal, permitiendo que las partículas coloidales se aglomeren formando flocúlos. Este pequeño enlace del floculo inicial, crea grandes aglomerados fácilmente sedimentables.

El paso de desestabilización es la coagulación (neutralización de carga); el paso de formación del floculo es la floculación.

En ocasiones los términos coagulación y floculación son utilizados indiferentemente, sin embargo, son dos mecanismos diferentes.

Entre la amplia variedad de materiales coloida

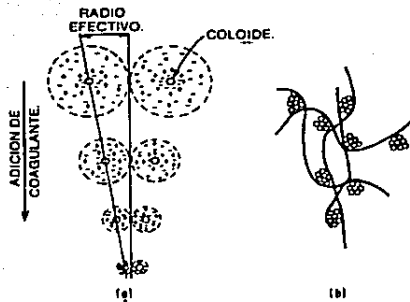


FIGURA NO. 1: (A) COAGULACION: LA ADICION DE UN COAGULANTE NEUTRALIZA LAS CARGAS, COLAPSANDO LAS "NUBES" ALREDEDOR DE LOS COLOIDES PERMITIENDO QUE SE AGLOMEREN. (B) FLOCCULACION: EL PUENTE DEL FLOCCULANTE QUIMICO ENTRE LAS AS COLOIDALES AGLOMERADAS FORMA GRANDES FLOCCULOS SEDIMENTABLES

les que contiene el agua, existe un amplio rango de tamaños de partículas.

Los coloides siempre requieren de la coagulación para alcanzar un tamaño que les permita sedimentar, sin embargo, aún en el caso de partículas grandes que no sean coloidales puede requerirse la coagulación con objeto de obtener una sedimentación más rápida, reduciéndose los tamaños de las plantas de tratamiento de agua.

Los coloides se clasifican en hidrofóbicos e hidrofílicos; los hidrofóbicos no reaccionan con el agua como son las arcillas naturales; los hidrofílicos reaccionan con el agua como son los orgánicos que le dan color.

Los coloides hidrofílicos son importantes en el tratamiento de aguas debido a que pueden reaccionar con los coagulantes cosa que no sucede con los coloides hidrofóbicos, es por esto que para remover coloides hidrofílicos se requiere mayor cantidad de coagulante que para separar a los coloides hidrofóbicos.

Varias teorías se han desarrollado para describir a la partícula coloidal y a las fuerzas que la rodean; para fines prácticas, la definición de la naturaleza y fuerza de la carga de la partícula son suficientes para determinar el sistema coloidal.

El potencial Zeta es una medida de ésta fuerza; en el caso de un agua natural con un ph de 5 a 8, el valor típico del potencial Zeta es de -14 a -30 milivolts; entre más negativo sea el valor potencial, más fuerte es la carga de la partícula y conforme el potencial zeta disminuye, es más fácil que la partícula se acerque y choque con las partículas vecinas para formar flocúlos.

Generalmente la coagulación se lleva a cabo -- cuando el potencial zeta es ligeramente negativo de tal forma que la neutralización completa no es necesaria.

Cuando se adiciona coagulante en exceso, se -- corre el riesgo de cargar la superficie de la partícula positivamente (un potencial zeta positivo) lo que provoca la redispersión de las partículas.

El potencial zeta se determina indirectamente -- de datos obtenidos al observar el movimiento de las partículas a través del microscopio. La medición del potencial zeta se utiliza para controlar la dosificación de coagulantes en las plantas de tratamiento, sin embargo, para seleccionar el mejor coagulante, no es suficiente determinar el potencial zeta sino que se deben -- realizar pruebas de jarra.

Además de la adición del coagulante, se requiere de mezclado para destruir la estabilidad del sistema coloidal, ya que para que las partículas se aglomeren se requiere que choquen y el mezclado promueve las colisiones. En la coagulación también es importante la frecuencia y número de choques entre partículas a tal grado -- que en el caso de un agua con poca turbidez se puede requerir la adición de sólidos como son arcillas, con el objeto de aumentar el número de choques entre partículas.

El flocúlo formado por la aglomeración de -- varios coloides puede no haber alcanzado el tamaño requerido para que sedimente fácilmente, -- entonces se utiliza una "ayuda floculante" ó --



"ayuda coagulante" el cual va "atrapando" y jun tando los flóculos formando verdaderas "redes - de flóculos" que forman grandes aglomerados.

La acción de floculación se facilita con un mez clado lento, el cuál permite que flóculos se -- vayan juntando suave y firmemente, cosa que no ocurriría con un mezclado rápido.

La floculación no solo aumenta el tamaño de los flóculos sino que también afecta su naturaleza física.

Los lodos floculados son más fácilmente desa gua dos debido a que tienen una estructura menos ge latinosa.

Reactivos químicos utilizados:

Historicamente, los coagulantes metálicos (sa-- les de fierro y aluminio) han sido los más am-- pliamente utilizados en la clarificación de -- agua. Estos productos funcionan tanto de coagu lantes como de floculantes. Cuando se añaden -- al agua, forman especies cargadas positivamente en el rango del ph requerido para clarificación (aprox. de 6 a 7). La reacción de hidrólisis -- produce hidróxido de fierro ó de aluminio que -- son precipitados gelatinosos insolubles; aún -- en el caso de que en el agua inicialmente no hu biera sólidos suspendidos, los coagulantes meta licos forman flóculos los cuales atrapan a los coloides desestabilizados.

Por otro lado, la gran cantidad de lodos que se producen por la adición de coagulantes meta licos, crea problemas de manejo ya que éstos lodos son difíciles de desaguar, éste es el motivo -- por el que no se utilizan para mejorar la efi ciencia de centrifugas, filtros prensa y otros equipos para desagado.

Los coagulantes metálicos son especialmente sen sibles a la alcalinidad y al ph. En los casos en que el ph no sea del rango adecuado, la clarificación es pobre y se corre el riesgo de que las sales de fierro y aluminio se solubilizan -- causando problemas al usuario del agua. Entre menor sea la dosis de coagulante, más sensible se vuelve el flóculo a los cambios de ph. La -- tabla No. 8 nos da algunas propiedades de los -- coagulantes más comunes.

T A B L A No. 8  
 \*\*\*\*\*

PROPIEDADES DE COAGULANTES COMUNES

NOMBRE COMUN *****	FORMULA *****	PESO **** EQUIV. *****	PH AL 1% *****	DISPONIBILIDAD *****
ALUMBRE	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$	100	3-4	- 17% $Al_2O_3$ Liq. - 8.5% $Al_2O_3$
CAL	$Ca(OH)_2$	40	12	- CaO Polvo - 93-95%
CLORURO FERRICO	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	91	3-4	- 20% Fe Liq. - 20% Fe
SULFATO FERRICO	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$	51.5	3-4	Granu lar - 18.5% Fe
COPERAS	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	139	3-4	Granu lar - 20% Fe
ALUMINATO DE SODIO	$Na_2Al_2O_4$	100	11-12	Hojue la - 46% $Al_2O_3$ Liq. - 25% $Al_2O_3$ - 20% $Al_2O_3$

En la década de los 40's, la adición de sílice - activada, mejoraba ampliamente el comportamiento de las sales de fierro y aluminio utilizadas como coagulantes y floculantes para la clarificación del agua.

Posteriormente se desarrolló una amplia variedad de polímeros orgánicos llamados polielectrolitos, mismos que hicieron una espectacular contribución a la tecnología del tratamiento de agua.

Los polielectrolitos son grandes moléculas orgánicas solubles en agua, formadas por pequeños -- bloques llamados monómeros que se repiten en una cadena larga y que usualmente tienen en su estructura lugares intercambiadores de iones los cuales le dan a la molécula una carga iónica. Las que tienen carga positiva son catiónicas y las que tienen carga negativa son aniónicas. Estas moléculas reaccionan con la materia coloidal en el agua ya sea por neutralización o por "puenteo" de las partículas para formar precipitados insolubles ó floculos.

El comportamiento de éstos materiales pueden ser modificado de acuerdo a la naturaleza de la materia coloidal que se quiere remover del agua. Estas modificaciones incluyen variaciones en capacidad de intercambio iónico y de peso molecular.

Estos materiales también pueden ser producidos sin carga iónica y son llamados polímeros no iónicos y aunque estrictamente hablando no son polielectrolitos, los polímeros no iónicos tienen casi las mismas propiedades floculantes en solución por lo que en general son considerados de la misma familia de compuestos que los polielectrolitos.

Aunque la mayoría de los polielectrolitos son -- materiales orgánicos sintéticos, también la naturaleza produce una variedad infinita de tales materiales, y algunos de éstos son químicamente -- procesados para mejorar su comportamiento y son comercialmente disponibles.

La naturaleza iónica de los polielectrolitos es sólo uno de los factores que determinan el comportamiento coagulante y floculante de éstos materiales, existen otros factores como son: la naturaleza polar de los enlaces no iónicos de la molécula, tamaño molecular y geometría de la mo-

lécua que también juegan un papel importante y - en ocasiones opacan los efectos de la carga y densidad de carga.

Los polímeros orgánicos utilizados en tratamiento de agua, son de dos tipos: coagulantes y - - flocculantes.

Los coagulantes son moléculas cargadas positivamente de peso molecular relativamente bajo, también tienen tendencia a formar puentes pero no son muy efectivas como flocculantes.

Los polímeros flocculantes tienen pesos moleculares mucho mayores y proporcionan largos puentes entre los pequeños floculos, permitiendo el crecimiento del aglomerado. Los polímeros flocculantes pueden ser catiónicos, aniónicos o sin carga. La determinación del mejor flocculante para un sistema se debe hacer a través de pruebas de filtración en el laboratorio y en la planta. La tabla No. 9 nos da algunas características de los coagulantes y flocculantes orgánicos más comúnmente utilizados en el tratamiento de agua.

T A B L A No. 9  
\*\*\*\*\*

CLASE *****	RANGO P.M. *****	FORMA Y DISPONIBILIDAD *****
1 Coagulantes catiónicos Poliaminas Policuaternarias Poli DADMAC Epi - DMA	Menos de 100,000	Todos son disponibles en solución acuosa
2 Flocculantes catiónicos Copolímeros de: Acrilamida y DMAEM Acrilamida y DADMAC	Más de 1'000,000	Polvos o emulsiones

- |   |   |                     |                     |
|---|---|---------------------|---------------------|
| 3 | Floculantes no<br>iónicos<br>Poliacrilamidas  | Más de<br>1'000,000 | Polvos ó emulsiones |
| 4 | Floculantes<br>aniónicos<br>Poliacrilatos<br>Copolimeros de<br>acrilamida y<br>acrilato | Más de<br>1'000,000 | Polvos ó emulsiones |

DADMAC: Cloruro de dialil-dimetil amonio

EPI: Epiclorhidrina

DMA: Dimetilamina

DMAEM: Dimetil-aminoetil-metacrilato

A diferencia de las sales inorgánicas, los polímeros no producen flóculos voluminosos y gelatinosos. En casos en los que se requiere adición de sólidos para mejorar la clarificación, el uso de coagulantes inorgánicos ó arcillas puede ser necesario para complementar el uso del polímero. Los polímeros no afectan el ph y su comportamiento no es tan sensible al ph como lo es en el caso de los coagulantes metálicos.

El conocimiento de la interrelación que existe entre la dosis óptima de coagulante, el ph y concentración coloidal es necesario en la operación de los procesos de coagulación.

En general se pueden tener cuatro tipos de suspensiones:

- 1) Alta concentración coloidal, baja alcalinidad.

Este sistema es el más sencillo de tratar y en el que sólo un parametro debe ser determinado: la dosis óptima de coagulante. La desestabilización se lleva a cabo por -

la absorción de polímeros cargados positivamente los cuales se producen en niveles de pH ácidos (pH de 6 a 4, dependiendo del coagulante utilizado).

- 2) Alta concentración coloidal, alta alcalinidad.

En este caso la desestabilización también es llevada a cabo por absorción y neutralización de carga en niveles de pH neutro y ácido. En este caso, el ingeniero puede elegir el usar una alta dosis de coagulante (debido a que con la alta alcalinidad, el pH permanece en la región neutral misma en la que los polímeros no tienen mucha carga lo que dificulta la neutralización de cargas); o bien, alternativamente es posible invertir en instalaciones para remover la alcalinidad y desestabilizar con dosis de coagulante menores y a menor pH.

- 3) Baja concentración coloidal, alta alcalinidad.

En este caso, la coagulación se lleva fácilmente a cabo con dosis relativamente altas de coagulante que "enreda" a las partículas coloidales. Alternativamente se puede adicionar una ayuda coagulante para aumentar la concentración del coloide y aumentar la velocidad de contacto interpartículas; en éste caso la desestabilización por absorción y neutralización de carga, requiere de menores dosis de coagulante primario.

- 4) Baja concentración coloidal, baja alcalinidad.

En éste caso la coagulación es sumamente difícil de llevarse a cabo. Las sales de fierro y aluminio son inefectivas ya que el pH disminuye a valores tan bajos que no permiten la formación de flocúlos y la velocidad de choques interpartículas es muy baja como para que funcione la neutralización de carga. Para llevar a cabo la coagulación se debe adicionar al sistema alcalinidad o partículas coloidales o bien, ambas.

El orden y cantidades en que deben adicionarse los diferentes reactivos se determina por pruebas de laboratorio llamadas "prue--

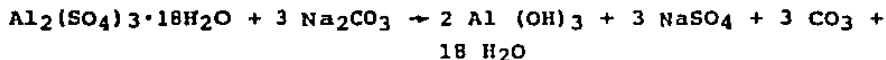
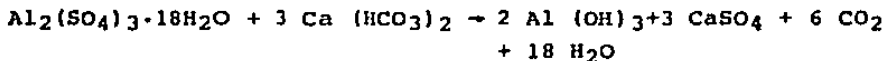
bas de jarra". Aunque frecuentemente el mejor orden es: primero el coagulante, seguido del alcali y al final el o los ayudantes de coagulación.

#### Dosificación de reactivos químicos.

La dosificación mínima de sulfato de aluminio es de 20 ppm y el ph óptimo de 6.8 - mientras que para el sulfato ferroso es de 50 ppm y el ph de 9.3; si la dosificación mínima de coagulante nos da al modificar - el análisis, un ph menor al requerido, el ph deberá ser aumentado utilizando un alcali, mientras que si la dosificación mínima de coagulante nos da un análisis modificado con ph mayor al requerido, será necesario adicionar mayor cantidad de coagulante hasta obtener el ph óptimo, en este último caso, si se requiere una cantidad excesiva de coagulante, se puede sustituir por el uso de ácido para reducir el ph.

#### POR EJEMPLO:

En el caso del coagulante más utilizado -- que es el sulfato de aluminio, las reacciones que se llevan a cabo son:



Estas reacciones reducen el ph del agua y el sulfato permanece disuelto en la misma; por lo tanto, por cada ppm de sulfato de aluminio que se agregue, el análisis se modificará de la siguiente manera:

- La alcalinidad (como  $\text{CaCO}_3$ ) se reduce 0.45 ppm.
- Los sulfatos (como  $\text{CaCO}_3$ ) se incrementan 0.45 ppm.
- El bióxido de carbono (como  $\text{CO}_2$ ) se aumenta 0.40 ppm cuando la reacción es con bi-

carbonatos.

- El bióxido de carbono (como  $\text{CO}_2$ ) se aumenta 0.20 ppm cuando la reacción es con carbonatos.

A continuación se muestran las fórmulas de cálculo para obtener el ph entre 5.2 y 8.2 que se requiere para coagular con sulfato de aluminio.

ph requerido: 6.8.

De gráfica No. 1 para un ph de 6.8 se requiere que la relación  $\frac{\text{alcalinidad "M"}}{\text{CO}_2} = 3$

CASO No. 1: Si el ph es muy bajo después de añadir 20 ppm de alumbre se deberá dosificar carbonato de sodio ó cal hidratada para aumentar el ph.

a) Carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ):

$$3 = \frac{M + 0.94 X}{\text{CO}_2 - 0.41 X} \quad \text{donde } X = \text{Na}_2\text{CO}_3$$

$$\text{: Carbonato de sodio requerido} = \frac{3 \text{ CO}_2 - M}{2.17}$$

b) Cal hidratada (93%)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

$$3 = \frac{M + 1.26 X}{\text{CO}_2 - 1.11 X} \quad X = \text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ al } 93\%$$

$$\text{: Cal hidratada requerida} = \frac{3 \text{ CO}_2 - M}{4.6}$$

CASO No. 2: Si el ph es muy alto después de añadir la cantidad mínima de alumbre (20 ppm); se deberá dosificar ácido ó más alumbre para reducir el ph.

a) Alumbre ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ )

$$3 = \frac{M - 0.45 X}{\text{CO}_2 + 0.4 X} \quad X = \text{alumbre}$$



$$: \text{ Alumbre} = \frac{M - 3 \text{ CO}_2}{\text{requerido} \quad 1.65}$$

b) Acido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 66.Be)

$$3 = \frac{M - 0.95 X}{\text{CO}_2 + 0.84 X} \quad X = \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$: \text{ Acido} = \frac{M - 3\text{CO}_2}{\text{requerido} = 3.47}$$

En resumen la coagulación - floculación se utiliza para reducir la turbidez, o sea sólidos en suspensión y color, así como otras materias coloidales.

El proceso comprende coagulación, floculación y sedimentación, para lo cual la coagulación requiere la adición de -- productos químicos coagulantes y una mezcla rápida de éstos con el agua para formar precipitados ó floculos pequeños, - los cuáles con la floculación por medio de la agitación lenta se unen formando floculos o aglomerados de mayor tamaño iniciándose el proceso de sedimentación debido a que adquieren mayor peso y con ello una mayor velocidad de asentamiento. Los lodos formados y precipitados deberán eliminarse - del sistema a través de purgas. Los mencionados lodos se - obtienen en forma muy diluida por lo cual es necesario espesarlos para su disposición final.

La coagulación en ocasiones se utiliza después de un tanque de sedimentación simple o bien, directamente sobre el agua nueva del abastecimiento, cuando la turbidez no es muy alta.

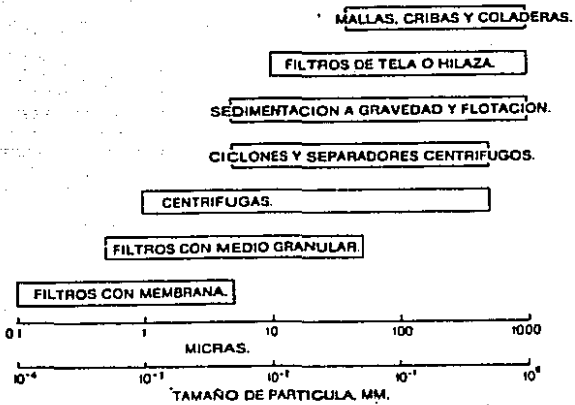


FIGURA NO. 2: RANGOS APROXIMADOS DE OPERACION DE LOS ACCESORIOS PARA SEPARAR SOLIDOS/LIQUIDOS

## X.- Separación de sólidos - líquidos.

En tratamiento de aguas, la remoción de sólidos suspendidos, incluye las operaciones de sedimentación, y filtración.

Los sólidos suspendidos, se definen como aquellos que son retenidos al filtrarlos a través de fibra de vidrio o a través de una membrana con abertura de 0.45 micras. Los sólidos que atraviesan éstos materiales se consideran disueltos o coloidales. La selección del proceso o procesos específicos para remover los sólidos suspendidos del agua depende de la naturaleza de los sólidos, de su concentración y de la claridad requerida en el filtrado.

### FOR EJEMPLO:

Los sólidos muy grandes ó muy pesados, pueden ser removidos por una simple malla o filtro.

Mientras que los sólidos más pequeños y finos pueden requerir tanto sedimentación como filtración, y generalmente ayudados por tratamiento químico.

En la Figura No. 2 aparece una relación aproximada de tamaño de partículas con respecto a los métodos utilizados para removerlos.

a) Sedimentación.

La sedimentación consiste en la remoción de sólidos suspendidos en el agua utilizando la fuerza de gravedad.

Generalmente, tiene su aplicación cuando se trata de aguas superficiales que llevan grandes cantidades de lodos ó de corrientes sujetas a cambios repentinos en su concentración debido a las lluvias y otros agentes.

La sedimentación es un tratamiento primario del agua que generalmente va seguido por otro tratamiento más completo.

Para que se lleve a cabo la sedimentación, se debe tener un tanque de sedimentación con tiempo de residencia suficiente para permitir que se reduzca la velocidad del agua hasta un punto tal que los sólidos puedan sedimentar a gravedad.

La velocidad de asentamiento de las partículas sólidas está determinada por su forma, tamaño y densidad, así como también de la naturaleza del líquido a través del cual sedimentan.

Conforme las partículas sedimentan se van acelerando hasta que las fuerzas de fricción entre la superficie del sólido y del líquido igualan el peso de la partícula.

El asentamiento de las partículas está gobernado por la siguiente relación:

$$F \propto g \frac{(S_1 - S_2)}{v}$$

donde F = fuerza de impulso

g = constante gravitacional.

V = volumen de la partícula

S<sub>1</sub> = densidad de la partícula

S<sub>2</sub> = densidad del líquido

Aunque sigue aproximadamente la Ley de Stokes - es necesario tomar en cuenta otros factores como la acción del viento y los cambios de temperatura.

El proceso de sedimentación y tomando como base la concentración y tendencia de interacción de la partículas se puede clasificar en cuatro tipos mismos que se pueden presentar en forma independiente ó simultánea. (Ver Figura No. 3)

**TIPO 1:** Sedimentación de partículas discretas - en una suspensión de sólidos con baja concentración en la que no hay cambio de tamaño o forma de las partículas, es decir no tienen interacción; por ejemplo: una solución diluida de partículas de arena. A éste tipo se le conoce como sedimentación libre.

**TIPO 2:** Es la sedimentación de partículas que floculan ó que tienen una interacción entre ellas dentro de una solución diluida por la que su velocidad va en aumento durante la sedimentación ya que al irse agregando las partículas aumentan de masa y se depositan más rápidamente. A éste tipo se le conoce como sedimentación floculante.

**TIPO 3:** (zona de sedimentación) Este tipo tiene lugar en suspensiones de concentración intermedia y con las partículas floculadas (en mayores concentraciones) que están tan tan cercanas que se adhieren entre ellas y sedimentan como una masa. En la parte superior de los lodos que sedimentan, se desarrolla una interfase sólido-líquido bien diferenciada por lo que a éste tipo se le conoce como sedimentación zonal.

**TIPO 4:** (sedimentación de compresión) Esto ocurre cuando la concentración es tan alta que las partículas quedan en contacto físico y están soportadas por capas inferiores de partículas sólidas; de lo anterior se ve que sólo puede pro

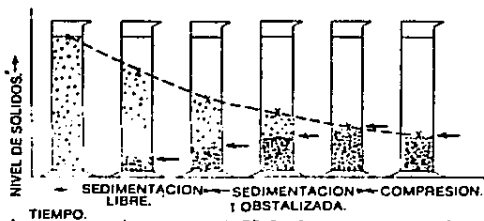


FIGURA NO. 3: ETAPAS DEL ASENTAMIENTO DE PARTICULAS EN EL AGUA; AL PRINCIPIO LAS PARTICULAS CAEN LIBREMENTE; CONFORME SE VAN ACERCANDO, LA VELOCIDAD DE SEDIMENTACION SE RESTRINGE Y EL VOLUMEN DE LODO SEDIMENTADO AUMENTA. EN LA ETAPA FINAL DE COMPACTACION O COMPRESION SE VUELVE ES MUY LENTA.

ducirse un mayor asentamiento por com-  
presión y ésto va ocurriendo por el má  
mo peso de las partículas que se van --  
adicionando.

Debido a la gran cantidad de partículas y a la diversidad de tamaños que se pueden tener en una suspensión, es difícil calcular la velocidad de asentamiento, lo más adecuado es analizar el asentamiento experimentalmente.

### Diseño de un Clarificador a gravedad.

La función primordial del proceso de sedimentación es remover los sólidos suspendidos sedimentales para producir un agua efluente clara; sin embargo, el tanque sedimentador ó clarificador también debe coleccionar y descargar las corrientes de lodo lo que es de importancia para su adecuado funcionamiento, tal es el caso que aunque un tanque tenga la capacidad adecuada para remover los sólidos sedimentables y clarificar el agua, sino tiene capacidad para remover los lodos, su eficiencia se puede ver seriamente afectada ó hasta anulada.

La tercera función de un tanque de sedimentación es coleccionar los sólidos y concentrarlos en un volumen de agua lo más pequeño posible para facilitar el subsecuente manejo y procesamiento de los lodos.

Resumiendo, usualmente el clarificador tiene al menos dos ó hasta tres funciones principales:

- Debe efectuar una eficiente remoción de los sólidos suspendidos.
- Debe tener una capacidad para remoción de lodos
- La concentración de los lodos puede ser importante si el clarificador falla en cualquiera de éstas funciones, su eficiencia disminuirá.

### Configuración del clarificador.

Los tanques de sedimentación pueden variar desde una simple excavación en la tierra hasta una elaborada estructura de acero ó concreto con múltiples compar-

timientos. Pueden ser tanques rectangulares largos ó anchos y circulares y aunque la geometría del tanque es importante, su funcionamiento está más relacionado con las partes componentes ya que si éstas están bien diseñadas, el clarificador funcionará bien. Un buen diseño se basa en el conocimiento de la hidráulica.

Los modelos estudiados indican que los elementos que más afectan la eficiencia del clarificador son: el - accesorio de entrada de agua, la mampara y artesas de salida de agua.

Existen tres tipos de clarificadores a gravedad: sedimentación plana, unidades con contacto de sólidos y sedimentación en plano inclinado.

Por lo que se refiere a los sedimentadores planos - - (clarificadores) existen varios diseños como son:

- circular con alimentación en el centro. (el más común)
- rectangular con alimentación en la periferia.

El clarificador circular con alimentación en el centro tiene cuatro secciones distintas, cada -- una de las cuales con funciones propias. (Fig.4)

SECCION DE ENTRADA; la cual permite que exista - una suave transición de las altas velocidades en tubería de entrada a la baja velocidad requerida en la zona de sedimentación, éste cambio de velocidad debe ser cuidadosamente controlado para -- evitar turbulencia, corto circuitos y arrastres.

SECCION DE SEDIMENTACION; ésta zona inmóvil debe ser lo suficientemente grande para reducir la velocidad neta de ascenso del agua a un valor me-- nor que la velocidad de inmovilidad de los sólidos.

SECCION DE SALIDA; la cual permite la transición de las velocidades bajas de asentamiento a las - velocidades relativamente altas del sobreflujo.

SECCION DE LODOS; ésta zona de lodos debe asen-- tar, colectar y compactar los sólidos lodosos y remover éstos lodos del clarificador sin provocar disturbios en la zona superior de sedimentación.



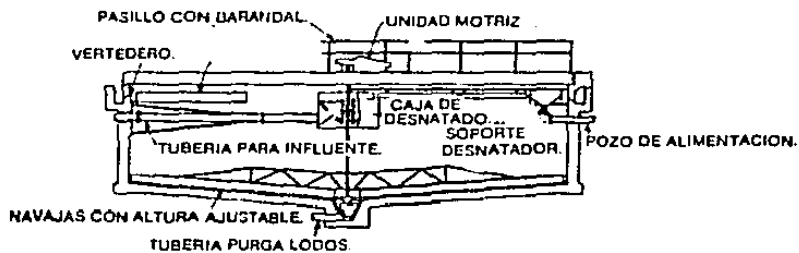
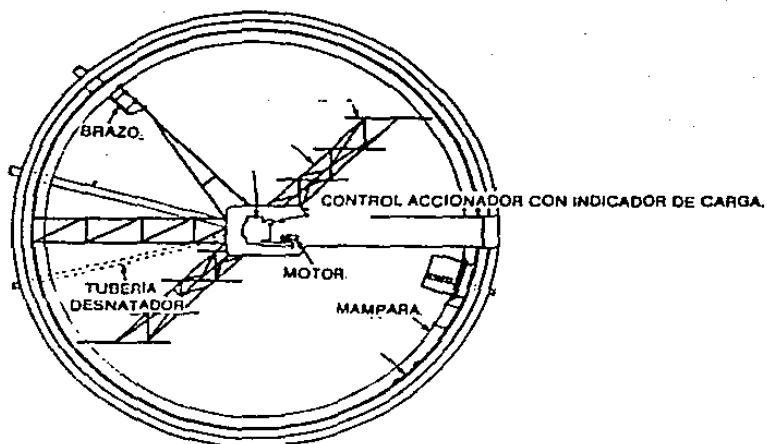


FIGURA NO 4: CLARIFICADOR ALIMENTADO EN EL CENTRO CON DESNATADOR Y RASTRAS PARA REMOVER EL LODO.

Generalmente, el fondo de los clarificadores circulares tiene una pendiente de 5 a 8 grados con respecto al centro del tanque en donde el lodo es colectado en una tolva para su remoción ó purga. Usualmente, el fondo del clarificador tiene raspadores tipo arado ó rastrillo que van "empujando" el lodo hacia la mencionada tolva.

En algunas ocasiones, parte de éstos lodos son - recirculados al pozo de alimentación (reactor) - como pie de semilla cuando se aplica tratamiento químico.

El clarificador rectangular (Fig. 5) es similar a tomar una "rebanada" del tipo circular alimentado en el centro con la entrada en un extremo - y con la salida en el otro. Un clarificador rectangular típico tiene una relación largo-ancho de aproximadamente 4 a 1. En éste tipo de clarificadores la remoción de lodos generalmente se hace con un sistema de "paletas" el cual tiene dos funciones: Primeramente las paletas "rasuran" la superficie del agua con objeto de eliminar la materia flotante y después "raspan" el fondo del tanque empujando los lodos hacia la tolva para eliminación de los mismos. Este sistema de paletas debe moverse lentamente para evitar turbulencias que interfieran con la sedimentación.

Una ventaja de los clarificadores rectangulares es que se pueden construir varios utilizando paredes comunes, reduciendo costos de inversión.

El clarificador circular con alimentación periférica (Fig. 6) intenta utilizar todo el volúmen del tanque para la sedimentación; el agua entra en la sección baja de la periferia a la velocidad extremadamente bajas provocándose la sedimentación inmediata de las partículas grandes. La velocidad los acelera hacia el centro del clarificador en donde el flujo es revertido y redirigido hacia el vertedor de sobreflujo de salida -

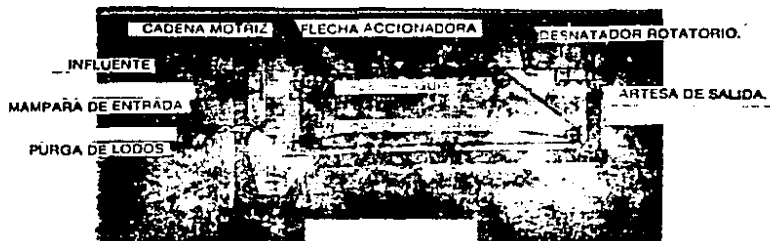


FIGURA NO. 5 CLARIFICADOR DE DISEÑO RECTANGULAR  
VISTA SECCIONAL.

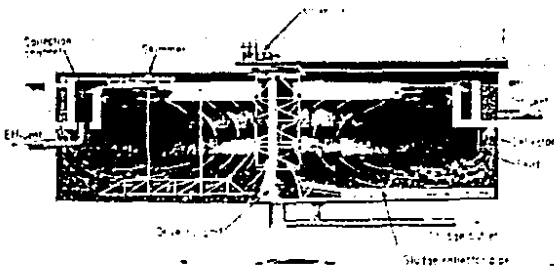


FIGURA NO. 6: CLARIFICADOR ALIMENTADO EN LA PERIFERIA CON TUBERIA PARA LODO Y ACCESORIO PARA REMOSION DE NATA.

que también es periférico; en el trayecto del -- centro al vertedor las partículas sedimentan. Ya que el patrón de flujo depende completamente de la hidráulica, éste tipo de clarificador es muy sensible a los cambios de temperatura y a las -- fluctuaciones de carga; en éstos clarificadores con alimentación periférica es muy difícil la re circulación de lodos.

Por lo que se refiere a las unidades con contac- to de sólidos, existen dos tipos básicos (Fig. 7 y 8).

- Clarificador con recirculación de lodos.
- Clarificador con colchón de lodos.

Ambos combinan la mezcla química, la floculación y la clarificación en una sóla unidad.

En la zona de mezclado de un clarificador de és- te tipo, la concentración de los sólidos puede -- ser hasta 100 veces mayor que en un clarificador simple. Este alto nivel de sólidos aumenta con- siderablemente la velocidad de las reacciones de desestabilización y de crecimiento de las par- -- tículas.

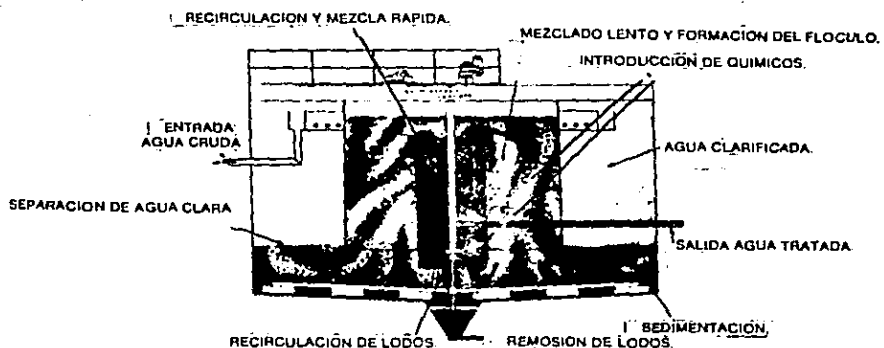
Debido a éstas ventajas, las unidades de sólidos en contacto, se utilizan para ablandamiento o -- suavización con cal.

En la unidad con recirculación de lodos, el gran volúmen de flóculos se mantiene por recirculación de la zona de floculación a la zona de clarifica- ción.

En la unidad con colchón de lodos, los sólidos - floculados son mantenidos en un colchón fluidiza- do a través del cual el agua debe fluir.

Debido al aumento de sólidos que se presenta en las unidades de sólidos en contacto, se puede -- reducir el tamaño del clarificador, además la -- mejor distribución del flujo de entrada y del pa- trón de flujo vertical que tienen éstos clarifi- cadores permiten que tenga un mejor funcionamien- to y mayor eficiencia que los clarificadores es- tandares de flujo horizontal.

**FIGURA NO. 7: CLARIFICADOR CON RECIRCULACION DE LODOS.**



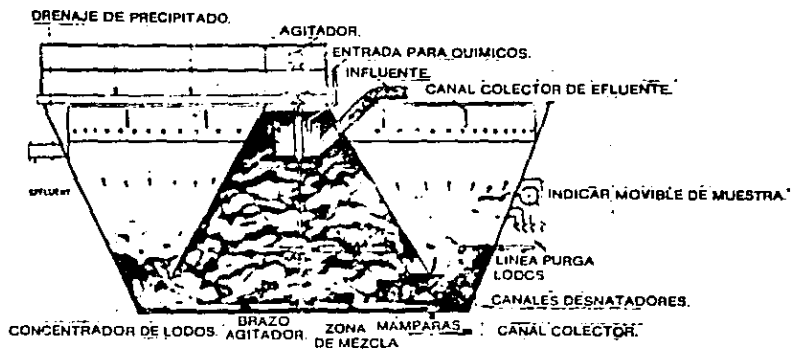


FIGURA NO. 8: EL CLARIFICADOR DE COLCHON DE LODOS TIENE MAYOR AREA PARA QUE SUBA EL AGUA EN EL ANULO EXTERIOR LO QUE PERMITE REDUCIR LA VELOCIDAD PARA LOGRAR EL ASENTAMIENTO DE LODOS.

Los flóculos que pasan a través del colchón de lodos, si son grandes sedimentan al fondo a gravedad y si son pequeños ó muy finitos son removidos por filtración o absorción.

Para controlar la floculación y la concentración de sólidos en la zona de reacción se utilizan agitadores de velocidad variable. La concentración de sólidos en la zona de reacción, se mantiene purgando los sólidos del sistema para balancear al sistema de acuerdo con los sólidos -- que entran con el agua y con los que se producen por la reacción química. La eliminación de los lodos puede llevarse a cabo ya sea por una tubería de purga o bien con una rastra convencional y un sistema de bombeo.

En una unidad de colchón de lodos, el balance de sólidos (entrada-salida) es el aspecto más difícil de controlar.

#### CONTROL DEL PATRON DE FLUJO

Los dos más grandes problemas que se puede tener en los clarificadores a gravedad son:

- corto circuitos
- paquetes de energía erráticos

Los dos están relacionados porque ambos pueden ser producidos por cambios en el flujo, composición de entrada, temperatura y gravedad específica, además de que los dos son más graves cuando se tienen depósitos localizados de lodo, los cuales obstaculizan el patrón normal de flujo.

Es sumamente obvio que en un clarificador circular convencional, durante una parte significativa del tiempo de residencia, el agua permanece -- "estancada ó inerte", es notable que no hay flujo en el espacio anular que está abajo de la arista perimetral de sobreflujo; el tiempo real de residencia puede ser determinado midiendo las -- concentraciones de cloro ó la conductividad a -- intervalos de tiempo medidos a partir de la dosificación de cantidades medidas de sal a la alimentación; en caso que se tenga sospecha de cortos-circuitos, los resultados pueden ser discutidos con el diseñador del equipo.



Las corrientes de "paquetes de energía" pueden ser fácilmente observados ya que parece que el lodo estuviera "hirviendo". A veces, esto puede deberse a las condiciones climatológicas como son vientos fuertes, o un sol muy brillante el cual puede calentar indeseablemente los lodos ó bien favorecer la producción de oxígeno de las algas.

En muchos clarificadores, la solución a éstos problemas han sido los separadores de flocúlos, éstos separadores son modulares y pueden ser instalados en una gran variedad de clarificadores, la única función que tienen es aumentar la resistencia friccional que encuentra el flujo al "salirse" del patrón de flujo normal eliminándose los problemas de corto circuito y "paquetes de energía". La figura 9 muestra una instalación típica en una unidad de colchón de lodos.

En la mayoría de los clarificadores a gravedad, la profundidad media del agua que deben recorrer las partículas de lodo al caer es de aproximadamente cinco pies o más y el tiempo requerido para que las partículas de lodo recorren dicha distancia es un factor crítico en la capacidad límite del clarificador.

Existen considerables variaciones en el tamaño de un tanque sedimentador. La profundidad del tanque puede ser de 7 a 15 pies siendo las más comunes de 8 a 12 pies. Los tanques circulares, casi siempre son de 100 pies de diámetro, sin embargo, su diámetro puede variar de 35 a 200 pies. Los tanques rectangulares casi siempre son construidos con una longitud de 100 pies, sin embargo, los hay con 300 pies de largo. El ancho del tanque siempre se define por el equipo de recolección y remoción de lodos. Las relaciones largo-ancho que generalmente se utilizan para diseñar éstos equipos van de 3:1 a 5:1; la pendiente del fondo de los tanques va de 1% en los rectangulares hasta de 7 ó 8 % en los circulares. El tiempo de residencia puede variar desde una hora hasta más de un día. Los tanques que son limpiados mecánicamente usualmente se diseñan para un tiempo de residencia de 1.5 a 3 horas.

Los principales rangos de operación para éste tipo de equipo son:

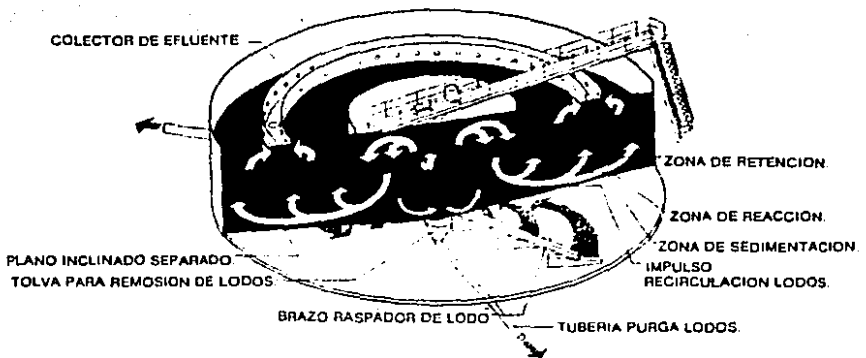


FIGURA NO. 9. INSTALACION DE MODULOS SEPARADORES DE FLOCULOS EN UN CLARIFICADOR DE COLCHON DE LODOS.

- Velocidad de levantamiento  $2.44 \text{ m}^3/\text{Hr}/\text{m}^2$  (1gpm/-pie<sup>2</sup>).
- Tiempo de residencia: un mínimo de 60 minutos -- hasta 180 minutos, dependiendo de la cantidad y calidad de la turbidez que se desea remover.
- Calidad del efluente: 5ppm de sólidos suspendidos (turbidez) cuando la operación es muy eficiente y 10ppm cuando sólo es "eficiente", esto también puede variar con la calidad y cantidad de turbidez en el agua original.

En el caso de los sedimentadores de plano inclinado tenemos dos tipos principales:

- Sedimentadores de tubos
- Separador LAMELLAE

Ambos son modificaciones al diseño estandar de los clarificadores a gravedad ya que se reduce la distancia que tienen que caer las partículas de pies a pulgadas, aumentando la velocidad efectiva de levantamiento y reduciendo en forma radical los requerimientos de espacio para la clarificación.

El llamado sedimentador de tubos, de hecho consistente en una serie de tubos inclinados, algo similar a un banco de tubos de un intercambiador de calor conectado en la entrada a una cámara de floculación y en la salida a un pozo de agua clara. El ángulo de inclinación varía de acuerdo a la carga, (Fig. 10); y también es afectado por la naturaleza y concentración de los sólidos, -- así como por los requerimientos de filtración -- del agua y de compactación de lodos.

El sedimentador de tubos también puede consistir en un tanque empacado con separadores de flóculos o bien, con placas paralelas inclinadas.

El separador Lamellae (Figura 11) es más complicado, sin embargo, su principio de operación es el mismo.

Los sedimentadores inclinados, generalmente se utilizan para tratar agua de desecho.

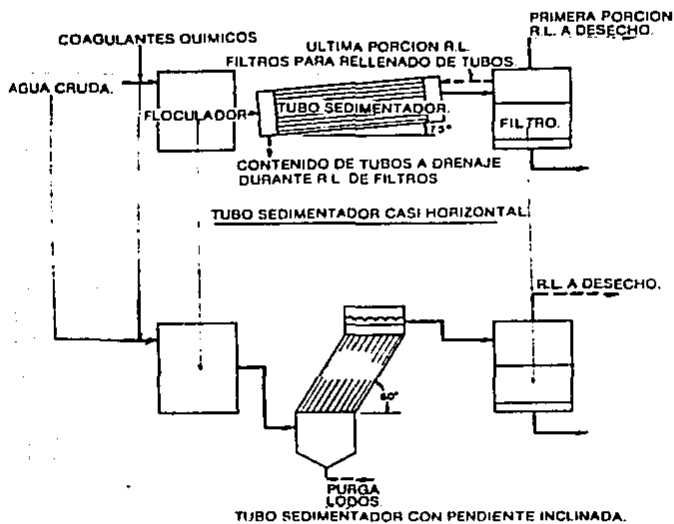


FIGURA NO. 10. CONFIGURACIONES BASICAS DE SEDIMENTADORES DE TUBOS UTILIZADOS CON FLOCCULACION Y FILTRACION.

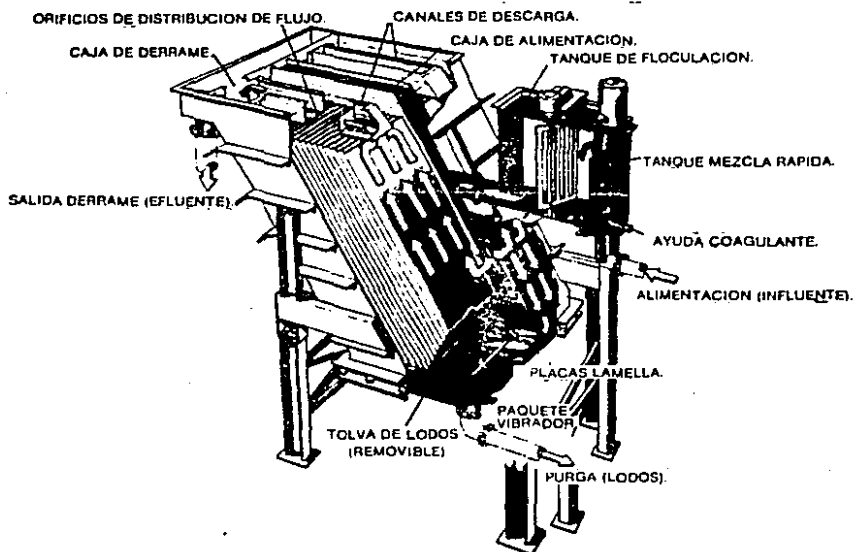


FIGURA NO. 11: LAS PLACAS INCLINADAS MUY CERCAHAS (LAMELLA) MULTIPLICAN LA SUPERFICIE DE SEDIMENTACION EN UN VOLUMEN PEQUEÑO REDUCIENDO EL ESPACIO DE INSTALACION

**Equipos de Dosificación de Químicos.**

Los equipos de Dosificación se clasifican en :

	Dosificadores humedos	A presión Electroquímicos Bombeo	proporcional proporcional constante
Alimentación continua o Intermitente		gravimétricos	banda variación de peso
	Dosificadores secos	volumétricos	tornillo garganta banda
		vibratorios	
	Dosificadores de gases		

La selección del tipo de dosificador depende de diversos - - factores como son:

- naturaleza de los reactivos
- facilidad de operación
- economía
- eficiencia
- seguridad

Tipos de alimentación.

- a) Continua: Este tipo, en muchos casos es lo más deseable ya que su control es sencillo.
- b) Intermitente: Este tipo generalmente se utiliza para dosificar reactivos químicos a las calderas.

#### DOSIFICADORES HUMEDOS

Cualquier tipo de éstos dosificadores puede utilizarse para alimentar reactivos en forma continua ó intermitente, según se requiera y ésto con control manual ó automático según se desee.

- a) Dosificadores electroquímicos: Este tipo puede utilizarse para dosificar soluciones o suspensiones ya sea que las sustancias sean solubles ó poco solubles; por ejemplo: alumbre, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, sulfato de aluminio, etc. (solubles) y cal, dolomita, cal hidratada, magnesio, etc. (poco solubles).

En los casos en que se dosifica sustancias solubles, la dosificación puede ser continua o intermitente -- (Ver Fig. 12) para que pueda ser continua se utiliza un tanque adicional preparador de solución, el cual va montado sobre el tanque dosificador al cual reabastece en el momento en que se requiera, sin necesidad

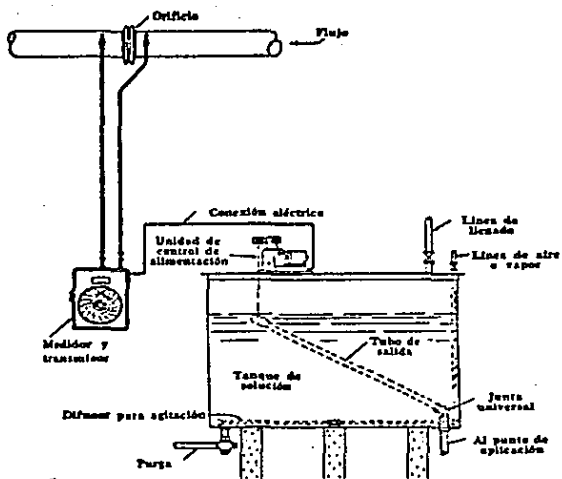


FIG. 12. Dosificador electroquímico para dosificar reactivos solubles



de suspender la dosificación.

en los casos en que se dosifica óxido de calcio o -- cal dolomítica, es necesario "apagar" el reactivo -- antes de colocarlo en el tanque dosificador; además, cuando se está utilizando sustancias poco solubles, el tanque dosificador debe contar con agitación para garantizar la homogeneidad de la suspensión. (Ver Fig. 13).

Los dosificadores electroquímicos son muy utilizados en los procesos de cal-carbonato en frío y en caliente.

- b) Dosificadores de presión: Estos dosificadores son -- tipo proporcional y son utilizados para dosificar -- sustancias solubles; no operan con suspensiones (sustancias poco solubles). (Ver Fig. 14).
  
- c) Bombas dosificadoras: Estas se utilizan para dosificar en forma constante o proporcional los reactivos químicos en forma de solución o bien de suspensión. Las bombas dosificadoras cubren dos funciones: medir la solución que se dosifica e inyectan la sustancia al punto de aplicación venciendo la presión del mismo. (Ver Fig. 15)

#### DOSIFICADORES SECOS

Este tipo de dosificadores se desarrollaron para reducir -- las áreas requeridas para el sistema de dosificación y se utilizan cuando es necesario dosificar grandes cantidades -- de reactivo al día, usualmente se aplican cuando se dosifican más de 600 kg/día del reactivo deseado; sin embargo, no hay una "línea divisoria" claramente establecida para el --



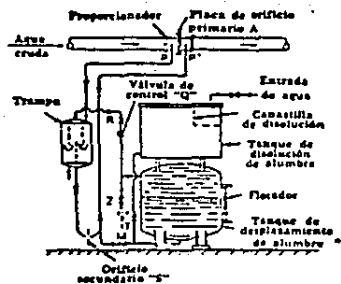


FIG. 14. Dosificador del tipo de presión para dosificar sulfato de aluminio.

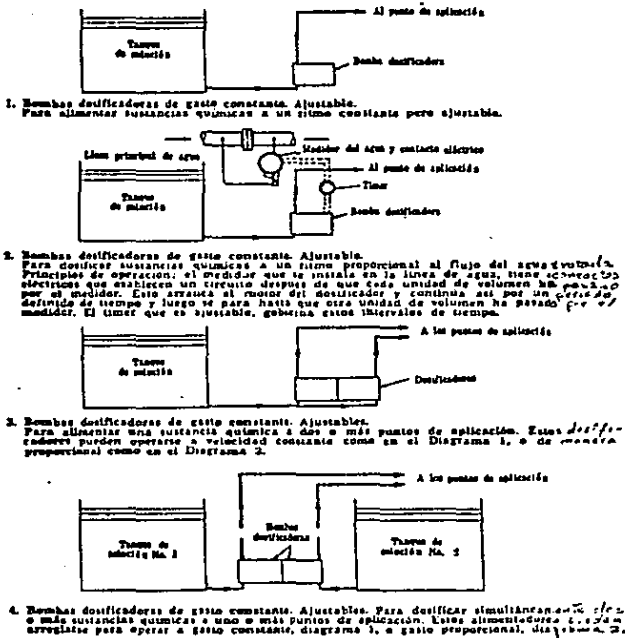
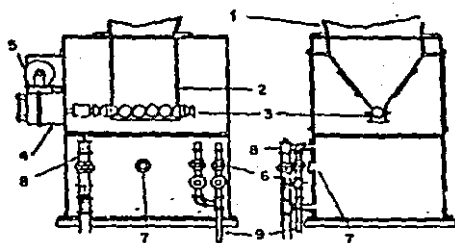


FIG. 15. Bombas dosificadoras. Diagramas de flujo

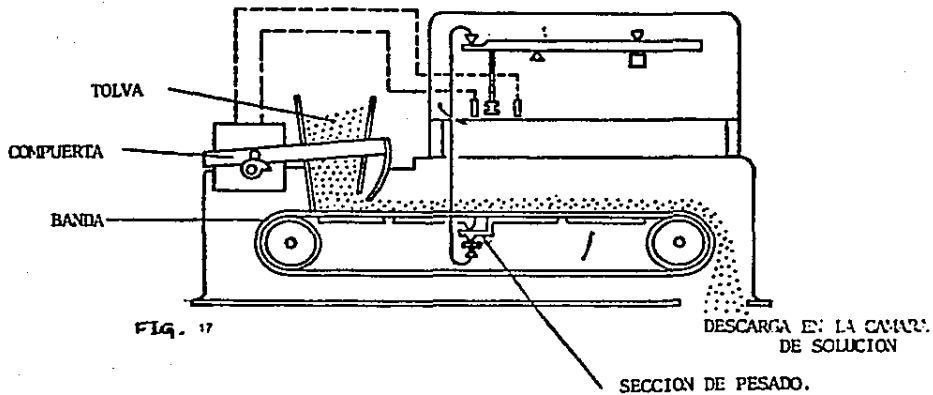
uso de dosificadores húmedos ó secos, ya que los dosificadores secos de muy baja capacidad, se traslapan con el rango de capacidad de los dosificadores húmedos. En general, los dosificadores del tipo seco se utilizan en plantas de tratamiento de gran capacidad, mismas que demandan gran cantidad de reactivos.

- a) **Dosificadores Volumétricos:** Están diseñados para alimentar reactivos en forma granular, trozos o polvo, con flujo uniforme y una exactitud razonable pero no precisa, ya que pueden tener un error del 3 al 5% en la dosificación. Estos dosificadores constan de diversos accesorios que miden y dosifican los reactivos como son: dispositivos de expulsión, tornillos, paletas, bandas y carretas giratorias, los cuales alimentan cantidades predeterminadas de reactivo a una cámara de solución ó de suspensión de la cual se envía el reactivo al punto de aplicación (Ver Fig. 16)
- b) **Dosificadores gravimétricos:** Estos equipos son de gran precisión, con un error del 0.5 al 1%. Estos sistemas tienen bandas viajeras, mismas que continuamente pesan la cantidad de reactivo, avanzando más o menos según la cantidad de peso que se requiere dosificar; de las bandas se descargan los reactivos a la cámara de dilución y al punto de aplicación en forma similar al anterior. (Ver Fig. 17)
- c) **Dosificadores vibratorios:** Este tipo ha tenido gran aceptación para la preparación continua o intermitente de lotes de solución de polímeros ó de otras sustancias costosas, aún cuando los requerimientos sean tan bajos como algunos kilos al día (Ver Fig. 18). La precisión de este tipo de dosificador se encuentra entre la de los volumétricos y gravimétricos; además su precisión depende de la limpieza del canal vibratorio y de la uniformidad de flujo del material de la tolva al canal, las tolvas generalmente están equipadas con accesorios antiaglomerantes como son agitadores, rastras y vibradores.



- |                          |                        |                   |
|--------------------------|------------------------|-------------------|
| 1.—Tolva.                | 4.—Reductor.           | 7.—Descarga.      |
| 2.—Agitadora.            | 5.—Motor.              | 8.—Derrame.       |
| 3.—Tornillo alimentador. | 6.—Cámara de solución. | 9.—Llena de agua. |

FIG. 5 . Dosificadores volumétricos tipo seco. Diagrama de flujo



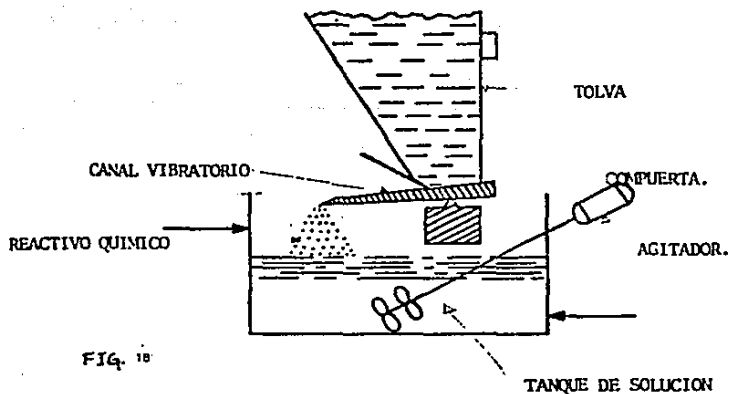


FIG. 10



## DOSIFICADORES DE GASES

Estos sistemas se utilizan en tratamiento de agua para dosificar gases como cloro, amoniaco, bióxido de carbono y bióxido de azufre.

La función de éstos sistemas dosificadores es medir, disolver el gas en agua y alimentar el gas diluido al punto de aplicación.

El cloro se utiliza para tratar el agua debido a sus efectos esterilizantes sobre los microorganismos.

El amoniaco, se ha utilizado junto con el cloro para formar cloroaminas.

La dosificación de bióxido de carbono es con el fin de lograr una recarbonatación del agua y su principal aplicación es en los procesos de cal en frio.

Finalmente, el bióxido de azufre se utiliza para eliminar el cloro residual en aguas donde la presencia del mismo puede ser perjudicial para el sistema.

## MATERIALES DE CONSTRUCCION

Independientemente del tipo de equipo para clarificación que se desee; los equipos pequeños (hasta 1000 gpm de capacidad) pueden ser suministrados contruídos totalmente en acero al carbón con recubrimiento a base de pinturas anticorrosivas ó alquitrán de hulla en las partes en contacto con el agua -- y para equipos más grandes, el cuerpo ó envolvente y piso se contruyen en concreto con algún impermeabilizante o anticorrosivo; construyéndose los demás componentes (mamparas, ratras, conos, cámaras, agitadores, etc) en acero al carbón -- con recubrimiento anticorrosivo.

La Tabla No. 10 presenta algunas características de manejo de los productos químicos.

T A B L A No. 10

CONCEPTO  
\*\*\*\*\*

Producto químico	Alumbre	Cal	Polielectrolito	Cloro
Formula química	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	CaO	Variable	$Cl_2$
Uso	Coagulante	Ajuste ph	Ayuda floculante	Ayuda Biocida
Dosificación	20-100 ppm	20-35 ppm	1-3 ppm	3-10ppm
Solución	Sol 20%	Sol 5%	Sol 1%	Sol 3000 ppm
Almto.	Tque. Atm.	Tque. Atm	Tque. Atm.	Tque presión
Agitación	No requiere	requiere	requiere	- - -
Inyección	Bomba	Bomba	Bomba ó Eyector	Eyector

T A B L A No. 10

MATERIALES  
\*\*\*\*\*

Tanque	Ac carbón Rec. c/hule	Ac carbón	F.V.R.P.	Ac carbón
Agitador	Monel	Ac carbón	P.V.C.	- - - -
Bomba	C-20	Ac carbón	Kynar	- - - -
Tubería	Ac carbón Rec. c/hule	Ac carbón	P.V.C.	Cu, Ac carbón, P.V.C.

La Fig. 19 muestra un arreglo de equipo para la clarificación de agua.

## INSTRUMENTACION

Esta puede ser tan sofisticada como se desee, lo único importante es que la dosificación de químicos, la purga y el retrolavado del clarificador sean de preferencia automáticos.

### b) FILTRACION

Con motivo de que el término de filtración es utilizado para describir diversos tipos de separaciones, primeramente establecemos que en éste caso nos ocupamos de la separación de sólidos suspendidos de un líquido; cuya separación se realice por forzar el -- paso del líquido a través de un medio poroso el cual retendrá los sólidos. En éstos casos la "fuerza" -- está dada por la diferencia de presiones antes y después del medio poroso.

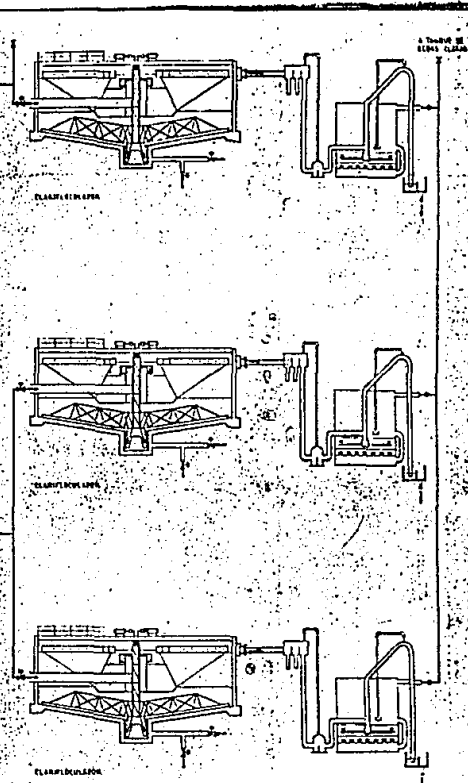
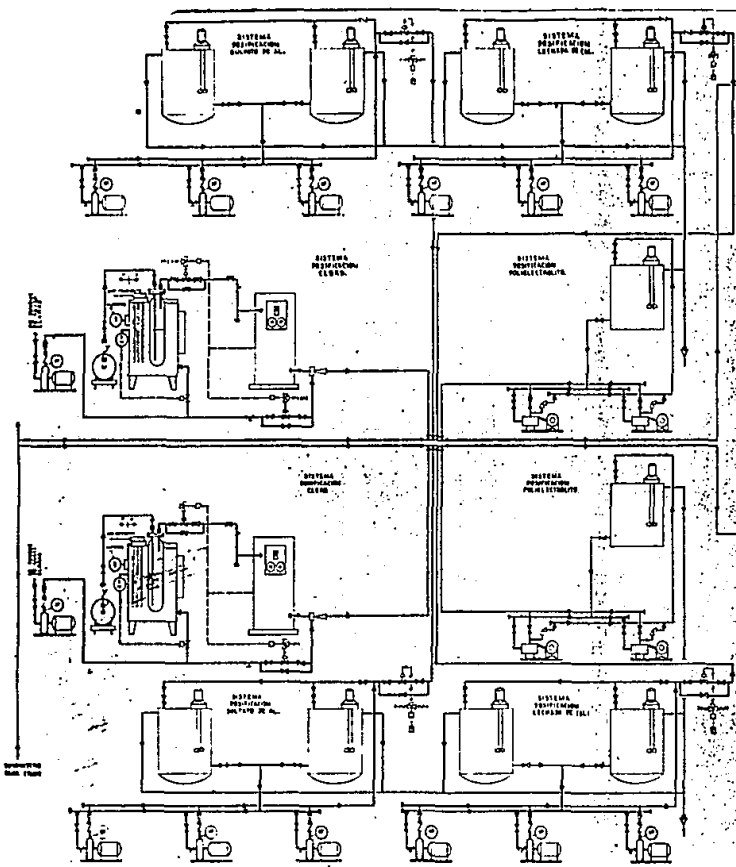
Esta "definición" elimina la separación de sólidos - de gases, la evaporación, la extracción y la sedimentación que son separaciones sin el uso de medio poroso. La filtración a través de medio poroso, generalmente se utiliza para remover sólidos suspendidos -- presentes en un rango de 5 a 50 mg/lt, produciendo - un efluente con menos de 1.0 JTU.

En algunos casos, cuando se tiene agua con baja turbidez, el único tratamiento que se le da al agua es filtrarla antes de utilizarla como agua de proceso.

Los filtros con medio poroso pueden manejar hasta -- 1000 mg/lt de sólidos suspendidos y remover aproximadamente el 90% de los mismos.

La remoción de sólidos suspendidos por filtración, - involucra varios mecanismos físicos y otros químicos como son la absorción y el "taponamiento" o "ensuciamiento".

La absorción depende de las características físicas de los sólidos suspendidos y del medio filtrante, --



A TUBO DE  
LIMAS CLORO

NOTA:  
ESTE DIAGRAMA NO ES PARA CONSTRUCCION  
SINO SÓLO PARA ANALISIS DE OPERACION

PROYECTADO	
VERIFICADO	
APROBADO	
ZPE	

como son tamaño de grano del medio filtrante, tamaño de floculo, adhesividad y resistencia de los floculos formados por los sólidos suspendidos.

Por otro lado, la absorción también es influenciada por las propiedades químicas de los sólidos suspendidos, del agua y del medio filtrante.

Generalmente, la cantidad de superficie expuesta a la absorción es enorme (aproximadamente de 3000 a 5000 pies cuadrados / pie cúbico de medio filtrante).

El taponamiento o ensuciamiento ocurre independientemente del medio filtrante que se utilice y es el factor que más afecta los periodos de operación del filtro.

Cuando se diseña un filtro, el principal objetivo -- debe ser evitar el taponamiento ya que éste favorece la pérdida de carga dinámica debido a que el ensuciamiento provoca la formación de "masas pastosas" en la superficie del medio filtrante (principalmente en los filtros de arena); los cúales al depositarse, -- actúan como filtros muy finos ocasionando una pérdida de carga que varía en forma exponencial con respecto al tiempo.

La filtración convencional consiste en pasar el agua en flujo descendiente a través de una cama o lecho de un material poroso y el material suspendido que contiene el agua queda atrapado en los poros del material filtrante (la mayor parte queda en la parte superior de la cama); pasando el agua libre de sólidos suspendidos.

La acumulación de sólidos en la cama, provoca un incremento en la caída de presión a través de la cama filtrante y cuando la mencionada caída de presión -- alcanza un limite predeterminado; el medio filtrante debe ser retrolavado.

Durante el retrolavado, la cama de material filtrante es lavada haciendo pasar agua (en sentido inverso al servicio) a través del lecho, de esta forma, la materia atrapada en el medio filtrante es descargada en el drenaje, y el filtro puede volver a operar.

La rapidez con que se incrementa la caída de presión dentro de un filtro es función de varios factores -- como son:

- gasto por unidad de área de lecho filtrante.

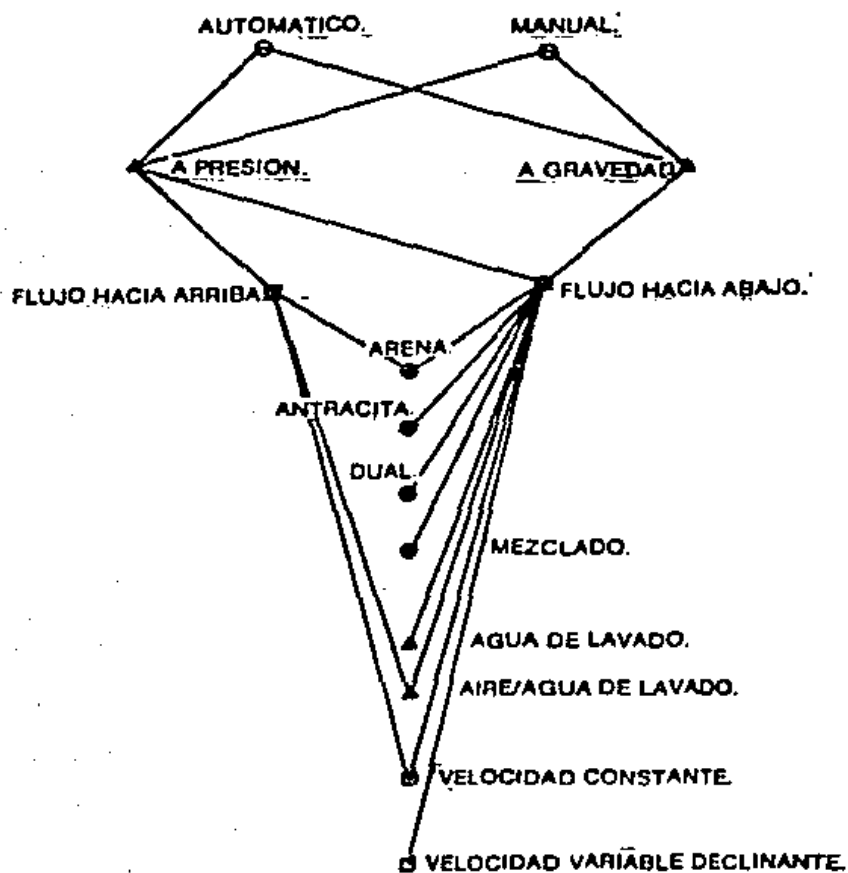
- tamaño del material filtrante.
- cantidad y clase de material suspendido en el -- agua.

Generalmente, las corridas de servicio de los filtros industriales duran de 12 a 24 horas.

La Figura 20 ilustra la mayoría de las variaciones -- básicas disponibles que existen para las unidades de filtrado de agua, aún así existen muchas aplicaciones especiales que implican modificaciones a éstos di- -- seños básicos.

La Figura 20 nos muestra seis aspectos básicos que deben ser tomados en cuenta al diseñar un filtro.

- SECUENCIA: Esta puede ser manual ó automática y nos indica la forma en que se llevarán a cabo -- los ciclos de operación y limpieza del filtro.
- TIPO: Los dos tipos básicos disponibles son: -- a gravedad y a presión.
- SENTIDO DE FLUJO DEL SERVICIO: La mayoría de los filtros operan con flujo descendente, aunque algunos lo hacen en sentido ascendente.
- MEDIO FILTRANTE: El medio filtrante puede ser un lecho de arena ó de antracita, o bien un lecho - compuesto de arena y antracita ó de arena, antra- cita y granate.
- RETROLAVADO: Independientemente del sentido de - flujo en servicio, el retrolavado siempre es un flujo ascendente. El retrolavado puede hacerse únicamente con agua o bien con agua y aire. Los filtros que son lavados con agua también pueden contar con "lavadores" superficiales o subsuperficiales.
- CONTROL DE FLUJO: El flujo de agua a través de - los filtros de presión puede mantenerse constante de acuerdo al principio de declinación de velocidad variable, o bien puede ir disminuyendo - el flujo de acuerdo a la caída de presión.



- ▲ TIPO.
- FLUJO DE SERVICIO.
- MEDIO.
- ▲ ARREGLO RETROLAVADO.
- CONTROL DE FLUJO.

FIGURA NO. 20: GRAFICA DE SELECCION DE FILTROS.  
SECUENCIA.



La mayoría de los filtros a presión operan siguiendo el principio de declinación de velocidad variable mientras que los filtros a gravedad son con control de flujo.

Para los sistemas de tratamiento de agua, los filtros más comúnmente usados son:

1) COLADERAS O ENREJADOS: Este es el modo más simple de remover material en suspensión ó de gran tamaño, el cual puede dañar el equipo ó descomponer un proceso. Básicamente consiste en colocar una reja o placa con aberturas fijas en medio del paso del agua, en tal forma que los sólidos más grandes que el tamaño de las aberturas quedan detenidos por la reja; los sólidos que son retenidos pueden ser extraídos ya sea manual ó mecánicamente.

2) FILTROS A PRESION: (Ver Figura 21) Dentro de ésta clasificación se encuentran los filtros que son contruidos como tanques cilindricos de acero los cuales pueden ser horizontales ó verticales y que contienen una cama ó medio filtrante granular el cual puede ser de arena, antracita, grava, etc. ó una combinación de ellos, el cual se encuentra sobre una cama soporte de grava graduada la cual a su vez está sobre un sistema colector y distribuidor de agua.

Estos filtros, normalmente operan con una razón de flujo que va de 81 a 162 litros por minuto por metro cuadrado de área transversal del filtro. (2 a 4gpm/pie<sup>2</sup>) y su tamaño va desde 0.30 mts. hasta 3.65 mts. de diámetro y de 1.22 mts. a 1.52 mts. de altura en la parte recta para los filtros verticales y de 1.82 mts. a 2.43 mts. de diámetro por 6.10 mts. de longitud para los filtros horizontales.

Las razones de flujo dadas son las convencionales que han sido aprobadas por la AWWA, sin embargo, el

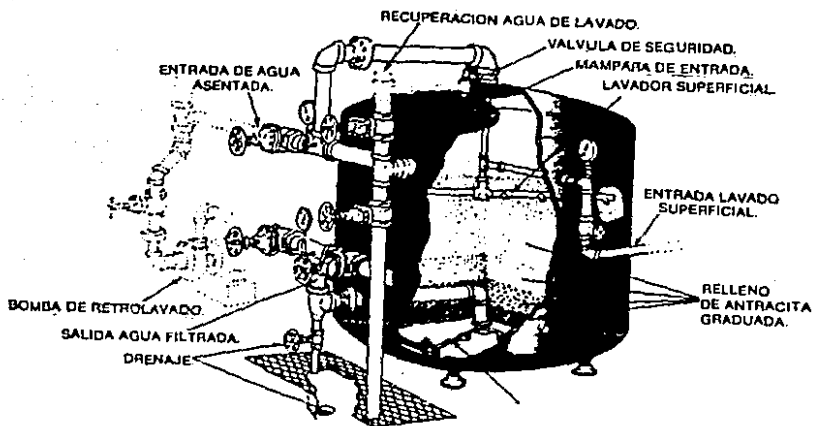


FIGURA NO. 21: FILTRO A PRESION CON LAVADOR SUPERFICIAL.  
PLACA DEFLECTORA.

desarrollo de nuevos tipos de medios filtrantes ó la combinación de algunos de ellos, ha permitido aumentar las razones de flujo, teniéndose algunos equipos que operan hasta 608 ó 810 lpm/m<sup>2</sup> (15-20 gpm/pie<sup>2</sup>), - todo ésto nos indica que sin importar el tipo de medio filtrante que se utiliza, su tamaño está determinado por los siguientes factores.

1. Flujo de agua
2. Contenido de sólidos en suspensión.
3. Tamaño de partículas a remover.
4. Duración del ciclo de filtración deseado.
5. Caída de presión disponible.
6. Calidad de filtrado requerido.

Todos estos factores aunados a la gran variedad de -- medios filtrantes, nos indican que casi es imposible - determinar el tamaño de equipo requerido correctamente sin antes haber efectuado una serie de pruebas con filtros tipo piloto; y ya que en algunos casos, no es posible realizar estas pruebas se tienen que hacer -- diseños basados en algunos parámetros prácticos como son:

Tipo de filtro convencional medio filtrante sencillo.

Razón de filtrado: 122 a 405 lpm/m<sup>2</sup>

Medio filtrante: arena ó antracita. Altura mínima - - 0.61 m.

Observación: Capacidad sólida 2.44 kg/m<sup>2</sup>

Tipo de filtro: Convencional medio filtrante doble

Razón de filtrado: 81 a 405 lpm/m<sup>2</sup>

Medio filtrante: Arena y antracita. Altura mínima 0.3 mts. c/u.

Observación: Preferible utilizar altura de 0.40 mts. para arena y 0.3 a 0.76 mts. para antracita.

- Capacidad sólidos 4.88 a 7.32 kg/m<sup>2</sup> dependiendo de la razón de flujo y profundidad de cama.

- Se recomienda el uso de turbidímetro.

Tipo de filtro: Alto flujo medio filtrante sencillo o doble.

Razón de filtrado: 243 a 810 lpm/m<sup>2</sup>

Medio filtrante: Altura de cama 0.91 a 3.65 mts.

Observaciones: Capacidad de sólidos de 2.44 a 7.32 kg/m<sup>2</sup>

- Se utilizan para bajo contenido de sólidos ó aplicaciones especiales como enjuague de acererías, filtración de condensado.

Tipo de filtro: medio mezclado (patentado-microfloc) (Ver - Fig. 22)

Razón de filtrado: 122 a 405 lpm/m<sup>2</sup>

Medio filtrante: Arena, antracita y granate especialmente graduado.

Observación: Los fabricantes recomiendan estudios piloto -- para cada aplicación.

Tipo de filtro: flujo hacia arriba (Figura 23)

Razón de filtrado: 81 a 243 lpm/m<sup>2</sup>

Medio filtrante: Altura de cama de 1.22 mts. a 1.83 mts. -- multicapas.

Observación: El flujo está restringido por la posibilidad de escape de la turbidez a través de la cama superior del lecho filtrante.

En los filtros a presión, el agua fluye en forma descendente.

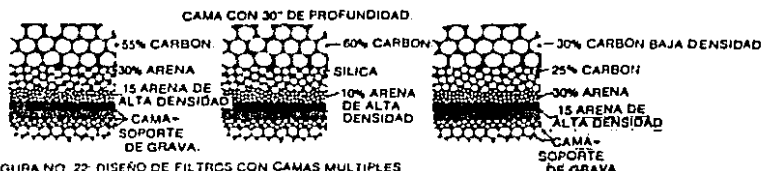


FIGURA NO 22- DISEÑO DE FILTROS CON CAMAS MÚLTIPLES

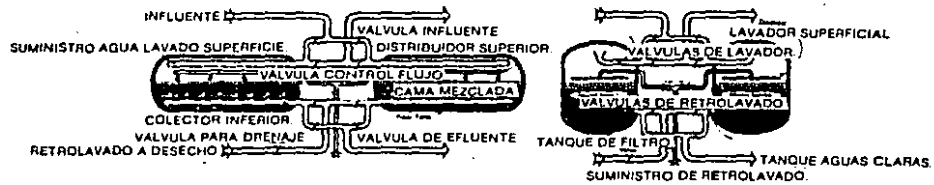


FIGURA NO 22A. FILTROS A PRESION CON CAMA MÚLTIPLE.

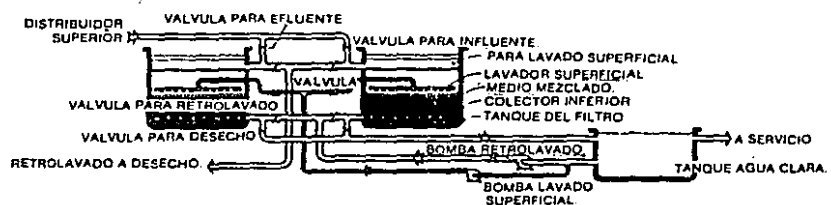


FIGURA NO 22B. FILTRO A GRAVEDAD CON CAMA MÚLTIPLE. INFLUENTE.



FIGURA NO. 23: FILTRO CON FLUJO HACIA ARRIBA.

te a través de las diversas capas graduadas del medio filtrante y el agua clara es colectada en el fondo del tanque. En los casos en que los filtros van después de una clarificación, un flóculo ligero se va colectando en la parte superior del medio filtrante hasta formar un pequenísimo colchón, el cual ayuda a detener cualquier partícula finamente dividida. En los casos en que sólo se utilizan filtros y no hay tratamiento previo, la dosificación de un coagulante por separado se necesita para lograr una buena filtración.

Para limpieza éstos filtros es recomendable el uso de agua filtrada para retrolavar el filtro y los rangos de agua para retrolavado más usuales son desde 405 hasta 810 lpm/m<sup>2</sup> (10 a 20 gpm/pie<sup>2</sup>); el rango se selecciona para obtener por lo menos un mínimo de 40% y un máximo de 50% de expansión de la cama filtrante; ésto es para conservar los granos del medio filtrante lo suficientemente cercanos para que se froten uno contra el otro, limpiándose mutuamente y además no los levanta tanto en forma tal que pudieran perderse saliendo al drenaje.

El enjuague con agua clarificada o sin filtrar ayuda a crear nuevamente el pequeño colchón, antes de que el filtro vuelva al servicio, evitando la fuga de pequeñas partículas en el inicio de éste último. Los filtros generalmente se retrolavan cuando la caída de presión a través del filtro son de 0.3 a 0.5 kg/cm<sup>2</sup> (9 a 16 pies de caída).

Para el diseño de sistemas para filtrado a presión, se tienen algunas reglas prácticas a saber:

- En sistemas donde se tenga un equipo de filtración después de un sistema de clarificación no se deberá bombear directamente de la zona de clarificación o del canal colector, ya que éste procedimiento provoca una fuerte agitación y los pequeños flóculos que aún se tienen en ésta agua, se destruirán y pueden pasar a través del sistema de filtración.
- Para diseños convencionales con medio filtrante sencillo, diseñar para una carga de 122 lpm/m<sup>2</sup> (3 gpm/pie<sup>2</sup>) siempre y cuando la turbidez no exceda de 30 JTU.
- Para casos con mayor turbidez, es recomendable usar medio filtrante doble, pero tratando que las capas del medio sean lo más altas posible.
- Para casos de baja turbidez, menos de 20 JTU pero con alto flujo por área (aprox. 600 lpm/m<sup>2</sup> (15 gpm/pie<sup>2</sup>) y con un medio filtrante sencillo, es necesario que el -

medio tenga una altura mínima de 0.30 mts.

- Para diseño del diámetro del filtro, la razón de flujo de filtrado y la cantidad de agua a filtrar nos indican el área de filtrado requerida, sin embargo, el flujo disponible para retrolavado nos dará el diámetro máximo de cada filtro.
- Es recomendable utilizar válvulas y tuberías en el árbol frontal del filtro en un sólo diámetro el cual será definido de acuerdo al flujo de retrolavado que es el mayor.
- Es conveniente instalar manómetros a la entrada y salida de cada unidad, además de instalar indicadores de flujo en tal forma que se pueda verificar el flujo de servicio, retrolavado y enjuague de cada sistema.
- El colector inferior deberá estar diseñado de tal manera que se tengan caídas de presión a través de él, de 0.04 kg/cm<sup>2</sup> (0.6 psi) en servicio y de 0.4 kg/cm<sup>2</sup> (6 psi) durante el flujo de retrolavado, esto cuando se utilicen 490 lpm/m<sup>2</sup> para retrolavado y 122 lpm/m<sup>2</sup> en servicio.

Siempre y cuando no sea necesaria una exactitud en el comportamiento del filtro en cuanto a calidad y tiempo de duración del ciclo de filtrado, siguiendo los parámetros y reglas prácticas, se puede obtener un buen diseño del sistema.

- 3) **FILTROS DE GRAVEDAD** (ver Fig. 24): Este tipo de filtros tienen aproximadamente el mismo diseño que los filtros a presión, a excepción de que el agua fluye a través del medio filtrante por gravedad.

Además su construcción puede también ser cuadrada ó rectangular en cuyo caso son construídos de concreto reforzado, ésto debido a que se diseñan para manejar grandes flujos de agua en forma económica.

Las razones de flujo para servicio y retrolavado son muy similares a las utilizadas en los filtros a presión.

Los filtros de gravedad se clasifican en filtros "lentos"



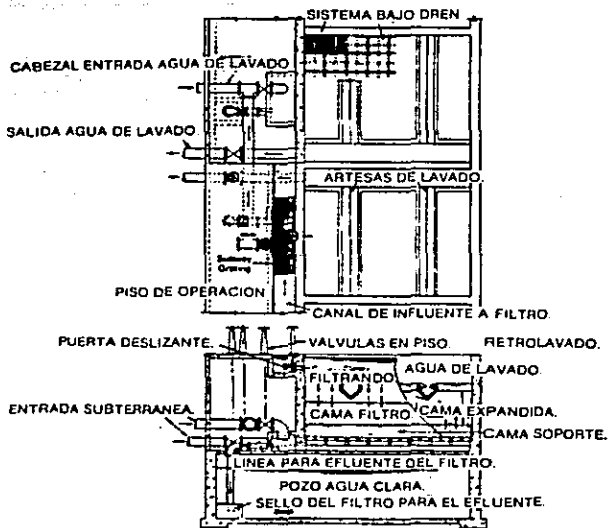


FIGURA NO 24: FILTRO A GRAVEDAD CONVENCIONAL BLOQUES DE CONCRETO PREFORMADO.

tos" y en filtros "rapidos" y éstos últimos se subdividen en abiertos y cerrados.

En los "filtros lentos" la razón de flujo que se usa es de 3.2 lpm/m<sup>2</sup> de área, lo que explica porque requiere grandes extensiones de terreno. Su construcción es por lo general de forma rectangular con profundidades de 3 a 4 metros y contiene diversas capas de grava y arena. Su limpieza se efectúa casi siempre en forma manual, quitando de 2 a 4 centímetros de la capa más superficial del lecho de arena el cual es lavado afuera del filtro y se almacena para reponerlo en un ciclo posterior. Aunque éste tipo de filtros aún se encuentran en uso en algunos lugares, actualmente no se utilizan.

Los filtros "rapidos" de arena ó filtros "mecánicos" son lo mismo y el nombre de rápido se deriva del hecho de que la velocidad de filtración es aproximadamente 37 veces mayor que la de los filtros lentos.

Los filtros rápidos difieren de los lentos no solamente en la razón de flujo de filtrado sino también en diseño, construcción y operación.

La alta razón de flujo de filtrado requiere el uso de arena más uniforme en tamaño, así como la formación de un pequeño colchón artificial en la parte superior generalmente formado con coagulantes.

Los tanques para éste tipo de filtros pueden ser contruidos de forma cilíndrica vertical en materiales como madera, fierro ó concreto y de forma rectangular usualmente de concreto.

Los filtros rápidos pueden ser abiertos ó cerrados, usándose el tipo abierto en aquellos casos en que es necesario hacer inspecciones frecuentes del lecho filtrante de arena.

Los filtros rápidos cerrados son aquellos que almacenan su propia agua de retrolavado en un tanque que se encuentra por encima de la cámara de filtración, dentro de éstos existen los llamados "sin válvulas", con una ó dos válvulas teniendo todos ellos algunas ventajas así como desventajas que es necesario analizar de una manera profunda antes de decidir o seleccionar alguno de ellos para una aplicación determinada.

Al igual que para los filtros a presión, a continuación se indican algunos parámetros con los cuáles se puede diseñar un filtro rápido de arena.

Tipo de filtro: Convencional medio filtrante sencillo.

Razón de flujo: 80 a 244 lpm/m<sup>2</sup>

Medio filtrante: Arena ó antracita. Altura mínima 0.61 mts.

Observación: Capacidad de sólidos: 2.44 kg/m<sup>2</sup>

Tipo de filtro: Convencional medio filtrante doble.

Razón de flujo: 80 a 244 lpm/m<sup>2</sup>

Medio filtrante: Arena y antracita altura mínima 0.3m c/u

Observación: Preferible usar 0.40 mts. de altura para arena y de 0.3 mts. a 0.76 mts. para antracita.

Capacidad de sólidos: 4.88 Kg/cm<sup>2</sup>

Tipo de filtro: Automático sin válvulas medio filtrante - sencillo o doble (Ver Fig. 25)

Razón de flujo: 80 a 244 lpm/m<sup>2</sup>

Medio filtrante: Arena y antracita. Alturas iguales al caso convencional.

Observación: La inspección del medio se efectúa por la entrada de hombre.

No recomendable con aguas turbias.

El agua de retrolavado es limitada por el volumen de almacenamiento.

- 4) **FILTROS TUBULARES Y DE HOJAS:** Estos filtros usan ayuda-filtro de tal manera que se forma una precapa sobre los elementos filtrantes; uno de la ayuda-filtro más utilizado es la tierra de diatomeas.

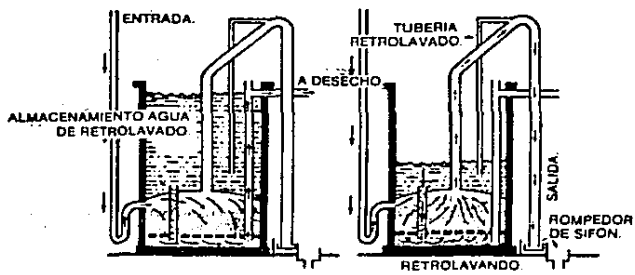


FIGURA NO. 25: FILTRO A GRAVEDAD SIN VALVULAS FILTRANDO.

En el mercado son conocidas como filtros tipo precapa y filtros pulidores; generalmente son utilizados sin sistema de coagulación por lo que se usan para filtración directa empleando solamente el ayuda-filtro.

- 5) **FILTROS DE CARTUCHO:** Este tipo de filtro es muy usado para pulimentar el agua ya que aún sólidos muy finos en el rango de 1 a 15 micras son perfectamente removidos. Para su aplicación es muy importante conocer los tamaños de las partículas que se desean remover. Cuando la caída de presión alcanza el rango de 1.75 a 2.1 Kg/cm<sup>2</sup> (25 a 30 psi) la vida económica del cartucho ha llegado a su fin y éste deberá ser reemplazado.

#### MEDIO FILTRANTE

Los medios filtrantes que acutalmente se usan se pueden -- clasificar en sencillo, doble, triple y mixto; y como su nombre lo indica pueden estar formados por uno, dos, tres o una mezcla de los diferentes tipos que existen.

Los medios filtrantes que hay son de arena, antracita, carbón activado ó plásticos especiales y su combinación de-- termina el tipo de medio filtrante.

La arena silica, que fué el primer material usado, continúa siendo en la actualidad el medio filtrante más utilizado, sin embargo, debido a la evolución que ha habido en la operación de los filtros se ha vuelto importante que la arena cumpla con normas de calidad y uniformidad perfectamente establecidas.

Las medidas utilizadas para dar una idea real del tamaño y uniformidad del medio filtrante son el tamaño efectivo y el coeficiente de uniformidad.

Por tamaño efectivo se da a entender el tamaño de los -- granos, generalmente expresado en fracciones decimales de milímetro, en la que el 10% en peso es más chico y el 90%

más grueso, y el tamaño efectivo es el tamaño mínimo de - la mayor parte de las partículas; sin embargo, ésta medida no indica los límites de tamaño ni el grado de variaciones en el tamaño de las partículas incluidas en el 90%, por lo tanto, con objeto de asegurar que la variación no es muy grande, se considera la segunda medida. La segunda medida consiste en dividir el tamaño de los granos en el que el 60% en peso es más chico y el 40% más grande entre el tamaño efectivo dando por resultado el coeficiente de uniformidad.

El tamaño efectivo y coeficiente de uniformidad más deseados dependerán de las condiciones de operación del filtro.

Generalmente se utilizan:

- a) Para filtros a presión: tamaño efectivo de 0.5 a 0.6 mm y un coeficiente de uniformidad menor a 1.7.
- b) Para filtros a gravedad: tamaño efectivo de 0.35 a -- 0.5mm y un coeficiente de uniformidad menor a 1.75.

El medio filtrante deberá ser insoluble en agua.

La especificación indica que no deberá perderse más del - 5% en peso cuando sea tratado con ácido clorhídrico concentrado durante un período de 24 horas.

Esto es con objeto de evitar la presencia de calizas, mismas que debido a su suavidad y solubilidad se desprenderán durante los retrolavados.

## XI.- PRECIPITACION.

El agua en su estado natural se encuentra en equilibrio, sin embargo, al someterla a bombeo, calentamiento, aereación, etc.; puede perder su estabilidad y volverse corrosiva ó incrustante.

El que un agua en particular sea corrosiva ó incrustante puede ser predecido en forma aproximada por su "índice de estabilidad" el cual se calcula a partir del "producto de solubilidad" del carbonato de calcio y de la concentración de ciertos iones.

Los principios que se aplican para predecir la estabilidad del agua, también aplican para todos los procesos de precipitación de otros compuestos.

En los procesos de precipitación se hace uso del producto de solubilidad para remover o separar los compuestos que tengan algún ión o radical que pueda ser perjudicial al sistema o proceso en que se va a utilizar el agua; por ejemplo: la eliminación del ión calcio en forma de precipitado de carbonato de calcio.

La absorción tiene algunas similitudes con el proceso de precipitación. La selección del absorbente así como su eficiencia sólo pueden ser determinados experimentalmente y su determinación a través de la literatura especializada sólo puede ser aproximada.

Un ejemplo de absorción es la remoción del sílice que contiene el agua absorbiéndolo en el precipitado de hidróxido de magnesio.

Un factor importante tanto en reacciones de absorción como de precipitación es la temperatura:

- La temperatura afecta al producto de solubilidad y las características de solubilidad de cada compuesto influyen en el diseño del equipo precipitador. Por ejemplo: una precipitación realizada con agua precalentada a altas temperaturas da mejores resultados que una llevada a cabo a temperatura ambiente es por ésto que se justifica adicionar un equipo de intercambio de calor al sistema.

- La temperatura también influye sobre la velocidad de todas las reacciones químicas por lo tanto el calentamiento nos permite utilizar reactores y sedimentadores más pequeños.

Uno de los principios fundamentales que aplica la precipitación es que el tamaño del precipitado será mayor si la reacción química es realizada en un medio donde existen partículas ya precipitadas por ejemplo: si un cristal pequeño y uno grande son colocados en un vaso de precipitados que contengan una solución saturada de la sustancia que forma los cristales, el cristal pequeño desaparece lentamente y el cristal grande crecerá. Otro ejemplo lo tenemos al colocar un cristal de sal en una solución clara sobresaturada de sal, la sal que va dejando la solución se va adicionando a la "semilla" (cristal) de sal en lugar de formar pequeños núcleos de cristales individuales.

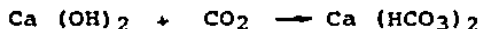
Es en base a todo lo anteriormente expuesto que los procesos de precipitación aplicados al tratamiento de agua consisten en la adición de productos químicos al agua para formar precipitados en un medio donde existen lodos de partículas precipitadas anteriormente.

#### SUAVIZACION POR PRECIPITACION.

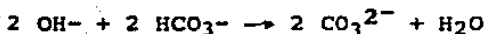
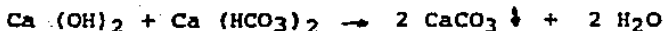
La suavización con cal es el proceso de precipitación más ampliamente utilizado e intervienen en él los cuatro principales variables que controlan al proceso de precipitación, a saber: solubilidad, carga eléctrica de partículas, temperatura y tiempo.

La suavización con cal es la reducción de la dureza del agua adicionándole cal hidratada para precipitar carbonato de calcio, hidróxido de magnesio ó ambos.

A primera vista, puede resultar paradójico que siendo la cal un derivado del calcio, se utilice para remover el calcio del agua; la explicación de esto es que el radical hidróxido es el componente reactivo de la cal, convirtiendo al  $\text{CO}_2$  y al  $\text{HCO}_3^-$  en  $\text{CO}_3^{2-}$  provocando la precipitación del  $\text{CaCO}_3$  tal como se indica en las reacciones siguientes:







Otros hidróxidos como NaOH, KOH, etc. pueden ser utilizados, sin embargo, generalmente éstos no pueden competir -- con el bajo costo de la cal excepción de casos especiales en los que estén disponibles como subproductos.

La mayoría de las reacciones de suavización son llevadas a cabo en un medio con ph de aproximadamente 10 y ya que a éste ph las cargas del carbonato de calcio y del hidróxido de magnesio son negativa y positiva respectivamente, si estas cargas no son neutralizadas, la dureza coloidal puede resistirse a la precipitación y puede ser arrastrada -- hacia el efluente del precipitador. Cuando la mayor parte del precipitado es de carbonato de calcio cargado negativamente puede ser necesario el uso de un coagulante catiónico como es el caso de la suavización parcial con cal. Por otro lado, cuando se tiene pocos residuos de precipitado de hidróxido de magnesio cargado positivamente en una suavización completa con cal, generalmente se utiliza alumina to de sodio como coagulante aniónico y el coagulante puede ser complementado con un floculante aniónico o no iónico.

La química del agua hace una distinción entre el proceso de suavización con cal en frío el cual se lleva a cabo en un rango de 40 a 90°F y el proceso en caliente que se realiza en un rango de 215 a 230°F. En algunas ocasiones los resultados que se obtienen en un rango de temperatura intermedia son de interés; aunque el obtener datos no es simple ya que casi ninguna planta opera bajo las mencionadas condiciones. Por ejemplo: la remoción de sílice que es depreciable durante el proceso en frío aumenta considerablemente al efectuar la precipitación a 120°F. Esto ilustra lo importante que se vuelve la experimentación bajo las -- condiciones de operación reales para definir los parámetros de diseño y construcción de cada planta de tratamiento.

#### SUAVIZACION PARCIAL CON CAL.

En tratamiento de agua, el proceso de precipitación que -- más prevalece es la reducción de la dureza de calcio precipitándolo como  $\text{Ca CO}_3$ .

Ya que en la mayoría de las aguas, la alcalinidad presente, está en forma de bicarbonatos y debido a que casi -- siempre hay  $\text{CO}_2$  presente. La precipitación del carbonato de calcio requiere la conversión del bióxido de carbono y del bicarbonato a carbonato como ya se indica anteriormente.

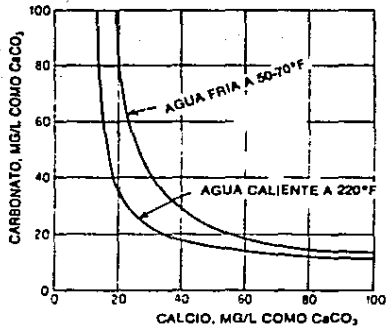
Como ya puntualizamos, la precipitación del  $\text{Ca CO}_3$  no es la reacción simple que aparenta ser, debido a la formación de un par de iones y debido a las interferencias como es la estabilización del carbonato de calcio coloidal lo que evita su precipitación en un tiempo de reacción -- normal. Es por esto que la curva de solubilidad teórica tiene validez limitada para predecir los resultados reales que se pueden obtener en una reacción de precipitación como lo es la suavización parcial con cal. En la -- industria del tratamiento de agua la curva que aparece en la Gráfica No. 3 se utiliza con propósitos estimativos -- para predecir la cantidad de carbonato de calcio a formar. En esta gráfica se tiene las siguientes premisas: la solubilidad del carbonato de calcio en aguas ya sean superficiales ó de pozo es de 35 mg/lit como  $\text{Ca CO}_3$  (claro que si un agua tiene menos de 35 mg/lit de dureza de calcio, la -- reducción del mismo por suavización con cal no funciona); también supone que el tiempo de detención en el tanque -- de reacción es de 60 minutos.

Al predecir los resultados de la suavización parcial con cal, se tiene que considerar dos casos; uno en el que la dureza de calcio del agua cruda es mayor ó excede a la alcalinidad y otro en el que la alcalinidad es mayor que la dureza de calcio.

Cuando el calcio es mayor que la alcalinidad; los resultados del tratamiento son calculados estableciendo primeramente que a excepción de los bicarbonatos, los iones -- aniónicos no varían y los bicarbonatos son convertidos a 35 mg/lit de  $\text{CO}_3$  como  $\text{Ca CO}_3$ . En la sección de los cationes, el magnesio se reduce en aproximadamente un 10%, el sodio no se modifica y el calcio se calcula por diferencia.

Por ejemplo.

GRAFICA No. 3



DATOS UTILIZADOS PARA ESTIMAR EL CARBONATO DE CALCIO RESIDUAL EN PLANTAS DE SUAVIZACION CON CAL CONVENCIONAL CON TIEMPO DE RETENCION DE 60 A 90 MINUTOS.

T A B L A No. 11  
\*\*\*\*\*

	AGUA CRUDA *****	AGUA SUAVIZADA *****
Calcio	125 ppm como CaCO <sub>3</sub>	65 ppm como CaCO <sub>3</sub>
Magnesio	65 ppm como CaCO <sub>3</sub>	60 ppm como CaCO <sub>3</sub>
Sodio	20 ppm como CaCO <sub>3</sub>	20 ppm como CaCO <sub>3</sub>
Total cationes	210 ppm como CaCO <sub>3</sub>	145 ppm como CaCO <sub>3</sub>
Bicarbonatos	100 ppm como CaCO <sub>3</sub>	0 ppm como CaCO <sub>3</sub>
Carbonatos	0 ppm como CaCO <sub>3</sub>	35 ppm como CaCO <sub>3</sub>
Sulfatos	60 ppm como CaCO <sub>3</sub>	60 ppm como CaCO <sub>3</sub>
Cloruros	50 ppm como CaCO <sub>3</sub>	50 ppm como CaCO <sub>3</sub>
Total aniones	210 ppm como CaCO <sub>3</sub>	145 ppm como CaCO <sub>3</sub>
Alcalinidad M	100 ppm como CaCO <sub>3</sub>	35 ppm como CaCO <sub>3</sub>
Alcalinidad P	0 ppm como CaCO <sub>3</sub>	18 ppm como CaCO <sub>3</sub>
Bióxido de C.	10 ppm CO <sub>2</sub>	10 ppm CO <sub>2</sub>
PH	7.3	10
Silice	10 ppm SiO <sub>2</sub>	10 ppm SiO <sub>2</sub>
SDT	230	165

El ph aproximado se calcula a partir de las relaciones de alcalinidad (Ver gráfica 1 y 2).

Cuando la alcalinidad es mayor que el calcio, se calcula - primero la sección de los cationes, quedando 35ppm de calcio, el magnesio se reduce en un 10% y el sodio permanece sin variación y en la sección de los aniones con excepción de los bicarbonatos todos permanecen sin variación y entonces la alcalinidad se calcula por diferencia. De la alcalinidad total por lo menos 35 ppm deben estar en forma de carbonatos y el resto puede estar en forma de bicarbonato o bien en forma de tanto carbonato como se desee, dependiendo del índice de estabilidad y el ph requeridos en el sistema.

Por ejemplo:

T A B L A No. 12  
\*\*\*\*\*

COMPONENTE		A	B	C
Calcio	ppm como CaCO <sub>3</sub>	100	35	35
Magnesio	ppm como CaCO <sub>3</sub>	50	45	45
Sodio	ppm como CaCO <sub>3</sub>	75	75	75
Cationes totales	ppm como CaCO <sub>3</sub>	225	155	155
Bicarbonato	ppm como CaCO <sub>3</sub>	125	0	20
Carbonato	ppm como CaCO <sub>3</sub>	0	55	35
Hidróxidos	ppm como CaCO <sub>3</sub>	0	0	0
Sulfato	ppm como CaCO <sub>3</sub>	50	50	50
Cloruro	ppm como CaCO <sub>3</sub>	50	50	50
Aniones totales	ppm como CaCO <sub>3</sub>	225	155	155
ALC. M	ppm como CaCO <sub>3</sub>	125	55	55
ALC. P.	ppm como CaCO <sub>3</sub>	0	28	18
Bióxido de C.	ppm CO <sub>2</sub>	0	0	0
PH		8.3	10	9.8
Sílice	ppm SiO <sub>2</sub>	8	8	8
SDT		255	185	185

- a.- Agua cruda
- b.- Resultados estimados con conversión completa a CO<sub>3</sub>
- c.- Resultados estimados con conversión parcial a CO<sub>3</sub>

Con práctica en la elaboración de éstos cálculos y checándolos continuamente con el comportamiento real de la planta de tratamiento, el ingeniero operador puede lograr gran exactitud en sus predicciones para los resultados de la -- suavización parcial con cal.

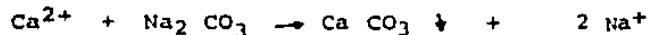
La razón por la que se tiene una reducción en el magnesio a pesar de que a veces éste no es uno de los fines del tratamiento, es debido a que es imposible mezclar instantáneamente una suspensión de cal con un gran volúmen de agua, -- es por ésto que en el punto donde se adiciona la cal al -- agua, ésta es "sobretrotada" siendo inevitable que algo de magnesio precipite; la reducción del 10% es arbitraria -- y empírica, basada en la relación CA: Mg de 2:1; en caso -- de que ésta relación se disminuya, la reducción de magnesio aumentara.



Para este proceso, la cal requerida se basa en: el CO<sub>2</sub>, la alcalinidad convertida a carbonato y en la reducción del -- magnesio (Gráfica No. 4)

#### SUAVIZACION COMPLETA CON CAL.

En ocasiones en que la dureza residual de calcio, después de la suavización parcial con cal es todavía más alta que la requerida, se puede obtener una mayor reducción de calcio añadiéndole al agua carbonato de sodio. La reacción -- es la siguiente:

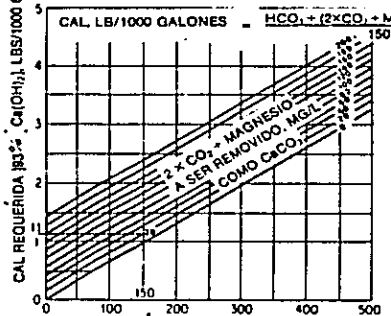


conforme el calcio precipita como Ca CO<sub>3</sub>, es reemplazado por el sodio del carbonato. Utilizando el mismo ejemplo -- de la Tabla No. 11, la Tabla No. 13 presenta la reducción adicional de dureza que se obtiene al ir adicionando cantidades determinadas de bicarbonato de sodio.

CAL REQUERIDA  $\text{Ca(OH)}_2$  LBS/1000 GALONES

GRAFICA No. 4

CAL LB/1000 GALONES =  $\text{HCO}_3^- + (2 \times \text{CO}_2) + \text{MG REMOVIDO}$



SUAVIZACION CON CAL EN FRIO. ALCALINIDAD BICARBONATO DEL AGUA CRUDA, MG/L COMO  $\text{CaCO}_3$

T A B L A No. 13  
 \*\*\*\*\*

		A	B	C	D
Calcio	ppm como CaCO <sub>3</sub>	125	65	35	20
Magnesio	ppm como CaCO <sub>3</sub>	65	60	60	60
Sodio	ppm como CaCO <sub>3</sub>	20	20	50	80
Total cationes	ppm como CaCO <sub>3</sub>	210	145	145	160
Bicarbonatos	ppm como CaCO <sub>3</sub>	100	0	0	0
Carbonatos	ppm como CaCO <sub>3</sub>	0	35	35	50
Hidróxido	ppm como CaCO <sub>3</sub>	0	0	0	0
Sulfatos	ppm como CaCO <sub>3</sub>	60	60	60	60
Cloruros	ppm como CaCO <sub>3</sub>	50	50	50	50
Total aniones	ppm como CaCO <sub>3</sub>	210	145	145	160
Alcalinidad M	ppm como CaCO <sub>3</sub>	100	35	35	50
Alcalinidad P	ppm como CaCO <sub>3</sub>	0	18	18	25
Bióxido de C.	CO <sub>2</sub>	10	0	0	0
PH		7.3	10	10	10
Silice	SiO <sub>2</sub>	10	10	10	10
SDT		230	165	165	180



- a) Agua cruda a 60°F
- b) Resultados estimados con cal
- c) "B" después de adicionarle 30ppm\*de carbonato de sodio.
- d) "C" después de adicionarle 30ppm\* adicionales de carbonato de sodio.

\* Expresado como ppm de  $\text{CaCO}_3 = 32 \text{ ppm Na}_2 \text{CO}_3$

La cantidad de carbonato de calcio requerida, unicamente se calcula a partir de la reducción adicional de calcio deseada; la adición de carbonato de sodio puede continuar hasta que el calcio alcanza un valor aproximado de 35 ppm ya que después de ésto, el carbonato de sodio adicional sólo tiene un efecto parcial sobre la reducción del calcio.

Si además de la reducción del calcio también se requiere la reducción del magnesio, en el caso de la suavización parcial con cal se debe adicionar más cal para que reaccione con todo el magnesio quedando un exceso de alcalinidad hidróxido.

Una vez más el procedimiento para estimar los resultados depende del tipo de agua.

- a) La dureza total es mayor que la alcalinidad.
- b) La alcalinidad es mayor que la dureza total.

Cuando la dureza total es mayor que la alcalinidad, primero se calcula los aniones: los aniones con excepción de la alcalinidad permanecen sin variación; y ya que se desea reducir el magnesio, generalmente se utiliza un exceso de alcalinidad de hidróxido de 20ppm; la alcalinidad de carbonato se deja como 35 ppm y no se tiene alcalinidad de bicarbonatos. En la sección de los cationes, el sodio permanece invariable, el magnesio es reducido a 20ppm y el calcio se calcula por diferencia.

Si la cantidad de calcio es todavía mayor a la deseada, se añade carbonato de sodio para reducirla y cada reducción de calcio da por resultado un incremento de sodio.

La cal requerida se calcula para el  $\text{CO}_2$ , para la conversión del bicarbonato y para la reducción del magnesio más un exceso de 20 ppm.

La dosis de carbonato de sodio se calcula por la reducción de calcio deseada siguiendo un patrón conservador por etapas.

La Tabla No. 14 muestra los resultados de un proceso completo de suavización cal-carbonato en frío aplicado a un agua de pozo en el que la dureza es mayor que la alcalinidad.

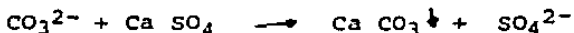
T A B L A No. 14

\*\*\*\*\*

		A	B	C
Calcio	ppm como CaCO <sub>3</sub>	175	110	20
Magnesio	ppm como CaCO <sub>3</sub>	100	20	20
Sodio	ppm como CaCO <sub>3</sub>	25	25	130
Total de cationes	ppm como CaCO <sub>3</sub>	300	155	170
Bicarbonatos	ppm como CaCO <sub>3</sub>	200	0	0
Carbonatos	ppm como CaCO <sub>3</sub>	0	35	50
Hidróxido	ppm como CaCO <sub>3</sub>	0	20	20
Sulfatos	ppm como CaCO <sub>3</sub>	60	60	60
Cloruros	ppm como CaCO <sub>3</sub>	40	40	40
Total aniones	ppm como CaCO <sub>3</sub>	300	155	170
Alcalinidad M	ppm como CaCO <sub>3</sub>	200	55	70
Alcalinidad P	ppm como CaCO <sub>3</sub>	0	38	45
Bióxido de C.	CO <sub>2</sub>	20	0	0
PH		7.3	10.6	10.6
Silíce	SiO <sub>2</sub>	15	12	12
SDT		350	205	220

- a) Agua cruda a 55°F
- b) Después del tratamiento con cal.
- c) Después del tratamiento cal-carbonato

Cuando la alcalinidad es mayor que la dureza, se calcula primero la sección de los cationes y nunca debe agregarse carbonato de sodio; el sodio permanece invariable, el calcio se reduce hasta 35 ppm y el magnesio se reduce -- hasta 20ppm. Todos los aniones con excepción de la alcalinidad permanecen sin variación; la alcalinidad de hidróxido queda como 20 ppm y el carbonato se calcula por diferencia. Si la alcalinidad de carbonato fuera muy -- alta, puede ser aún más reducida adicionando al agua sulfato de calcio (yeso), cada adición de yeso trae consigo una reducción equivalente de alcalinidad a saber:



En todas las reacciones del proceso en frío, es extremadamente importante que el lodo previamente precipitado -- sea retornado a la cámara de reacción para mezclarlo con el agua cruda y los reactivos químicos.

Una unidad típica utilizada para el tratamiento de suavización con precipitación con cal en frío se muestra en -- la Figura No. 26.

La Figura 27 muestra otro diseño en el que las reacciones se llevan a cabo en una cama de granulos de carbonato de calcio, éste diseño es más compacto que el anterior pero requiere equipo dosificador de reactivos sofisticado ya que la alimentación de éstos debe ser instantáneamente ajustada de acuerdo a los cambios de flujo de agua pues no se tiene facilidad de recircular dentro del tanque reactor.

Suavización más completa a altas temperaturas.

La suavización en caliente es algo diferente, ya que -- tanto la solubilidad del magnesio como la del calcio son menores conforme aumenta la temperatura y con esto la velocidad de reacción aumenta considerablemente.

El carbonato de calcio precipita como calcita en el proceso en frío y como aragonita en el proceso en caliente. El precipitado sedimenta más rápidamente en agua caliente ya que su densidad y viscosidad son apreciablemente --

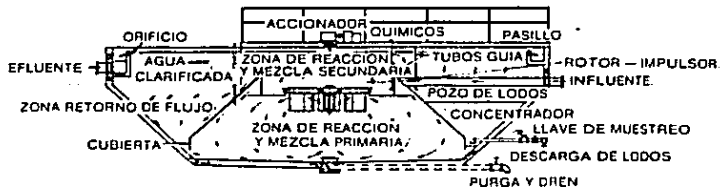


FIGURA NO. 26 TIPO SUAVIZADOR CON CAL EN FRIO TIPO COLCHON DE LODOS CON RECIRCULACION RAPIDA DE LODOS

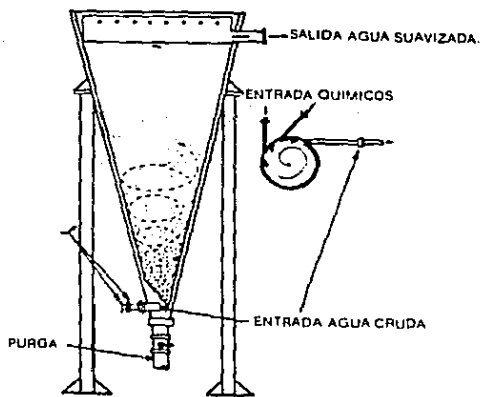


FIGURA NO 27 SUAVIZADOR CON CAMA GRANULAR DE CAL  
PRODUCIENDO UN LODO CONCENTRADO SIMILAR A PELOTTITAS

menores que las del agua fría.

Existen basicamente, dos sistemas del proceso en caliente: cal-carbonato y cal-zeolita.

El proceso cal-carbonato es similar al sistema con proceso en frío pero los resultados son diferentes, como se ve en la Tabla No. 15.

T A B L A No. 15  
\*\*\*\*\*

		A	B
Calcio	ppm como CaCO <sub>3</sub>	175	15
Magnesio	ppm como CaCO <sub>3</sub>	100	2
Sodio	ppm como CaCO <sub>3</sub>	25	133
Total cationes	ppm como CaCO <sub>3</sub>	300	150
Bicarbonatos	ppm como CaCO <sub>3</sub>	200	0
Carbonatos	ppm como CaCO <sub>3</sub>	0	40
Hidróxidos	ppm como CaCO <sub>3</sub>	0	10
Sulfatos	ppm como CaCO <sub>3</sub>	60	60
Cloruros	ppm como CaCO <sub>3</sub>	40	40
Total aniones	ppm como CaCO <sub>3</sub>	300	150
Alcalinidad M	ppm como CaCO <sub>3</sub>	200	40
Alcalinidad P	ppm como CaCO <sub>3</sub>	0	25
Bióxido de C.	CO <sub>2</sub>	20	0
PH		7.3	10.3
Silíce	SiO <sub>2</sub>	15	1-2
SDT		350	185

- a) Agua cruda de pozo a 55°F
- b) Después del tratamiento (no está corregido por el vapor de dilución aprox. 15%).

La cantidad de cal requerida es menor que para el proceso en frío ya que generalmente no se requiere cal para que reaccione el  $\text{CO}_2$  ya que la mayoría de éste es eliminado al calentar el agua y esprearla en el tanque reactor.

Algunas aguas de pozo que contienen mucho  $\text{CO}_2$  son difíciles de desgasificar y pueden requerir exceso de cal para el  $\text{CO}_2$  residual.

La sílice es reducida apreciablemente por absorción en el precipitado de hidróxido de magnesio y la alcalinidad residual de hidróxido requerida para que precipite magnesio también es reducida considerablemente.

Existen dos diseños básicos de suavización en caliente -- aplicables tanto al proceso cal-carbonato como al cal-zeolita.

El primero (Fig. No. 28) es un diseño tipo colchón de lodos el cual es particularmente efectivo cuando es importante la remoción de sílice, aunque es muy sensible a las variaciones de carga. El segundo, (Fig. 29) es llamado diseño de flujo hacia abajo y totalmente depende de una bomba de recirculación que produce el contacto de los sólidos, generalmente no es tan efectivo para remover el sílice como la unidad tipo colchón de lodos pero es menos susceptible a trastornos causados por variaciones en la carga.

Con el diseño cal-zeolita se obtiene una remoción total de la dureza, así como niveles de alcalinidad menores ya que no se utiliza carbonato de sodio para reducir la dureza del calcio, la tabla No. 16 muestra los resultados de tratar un agua con exceso de dureza.



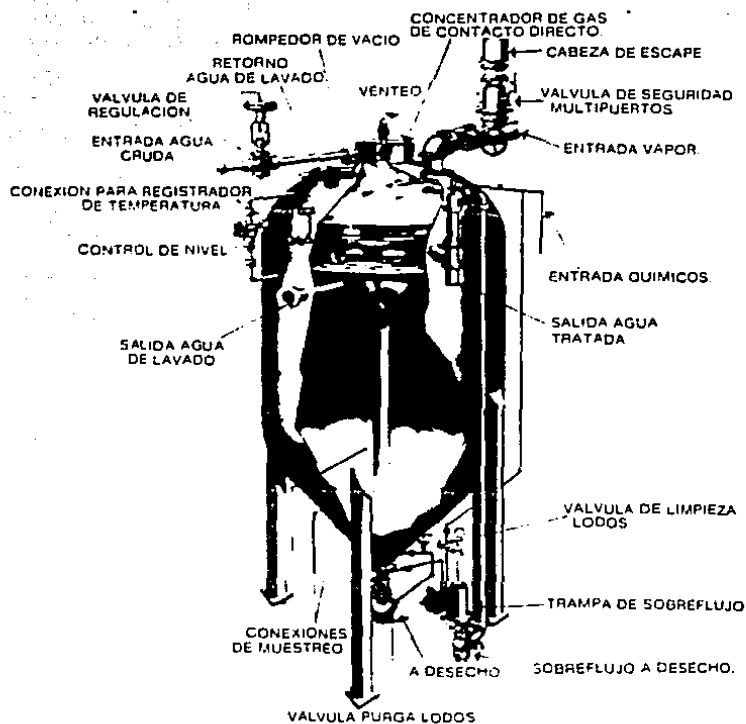


FIGURA NO. 28 SUAVIZADOR CON CAL EN CALIENTE TIPO COLCHON DE LODOS CON EQUIPO ACCESORIO

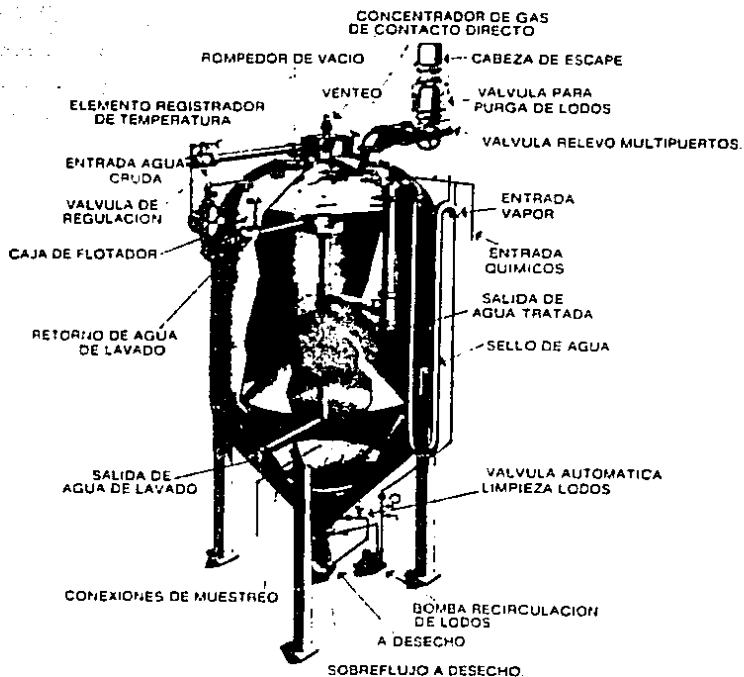


FIGURA NO 29 SUAVIZADOR EN CALIENTE CON DISEÑO DE FLUJO DESCENDENTE CON ACCESORIOS DE CONTROL Y FACILIDADES PARA RECIRCULACION DE LODOS

T A B L A No. 16  
\*\*\*\*\*

		A	B	C
Calcio	ppm como $\text{CaCO}_3$	175	98	Despreciable
Magnesio	ppm como $\text{CaCO}_3$	100	2	Despreciable
Sodio	ppm como $\text{CaCO}_3$	25	25	125
Total cationes	ppm como $\text{CaCO}_3$	300	125	125
Bicarbonatos	ppm como $\text{CaCO}_3$	200	0	0
Carbonatos	ppm como $\text{CaCO}_3$	0	15	15
Hidróxido	ppm como $\text{CaCO}_3$	0	10	10
Sulfatos	ppm como $\text{CaCO}_3$	60	60	60
Cloruros	ppm como $\text{CaCO}_3$	40	40	40
Total aniones	ppm como $\text{CaCO}_3$	300	125	125
Alcalinidad M	ppm como $\text{CaCO}_3$	200	25	25
Alcalinidad P	ppm como $\text{CaCO}_3$	0	18	18
Bióxido de C.	$\text{CO}_2$	20	0	0
PH		7.3	10.3	10.3
Silíce	$\text{SiO}_2$	15	1-2	1-2
SDT		350	160	160

a) Agua de pozo a 55°F

b) Después de tratamiento con cal \*

c) Después de tratamiento con zeolita. \*

\* Falta corregir por aprox. 15% de vapor de dilución.

Si el agua tiene una alcalinidad mayor a la dureza, la alcalinidad puede ser reducida ya sea alimentando ácido antes del suavizador ó adicionando yeso en la zona de reacción. La Figura No. 30 muestra un sistema completo cal-zeolita.

#### REMOSION DE METALES PESADOS.

Usualmente los metales pesados son removidos del agua por precipitación, aunque también se utilizan el intercambio iónico y la absorción.

El hierro es un típico ejemplo de metal pesado que se requiere remover, ya que éste es un constituyente común de las aguas de pozo y debe ser eliminado de los suministros de agua potable.

Generalmente, los hidróxidos de los metales pesados son insolubles, por lo que comúnmente se utiliza cal para precipitarlos; sin embargo, algunas veces los carbonatos ó sulfitos son menos solubles que los hidróxidos, en tales casos la precipitación en dichas especies también debe ser considerada.

Probablemente existen situaciones en las que el aspecto económico justifique una precipitación parcial con cal, hasta alcanzar el nivel de solubilidad del hidróxido, seguida por un tratamiento secundario con sulfito para reducir el metal a los límites especificados.

Para llevar a cabo la precipitación de los metales pesados la primera consideración que se debe hacer es la selección del reactivo a utilizar y ya que la solubilidad del precipitado depende de la temperatura ésta será la segunda consideración que se deberá hacer.

El tercer factor de importancia en la precipitación de metales pesados es el estado de valencia del metal en el agua; por ejemplo: el fierro ferroso es mucho más soluble que el fierro ferrico, es por ésto que el tratamiento de agua con un agente oxidante como lo son el cloro ó el permanganato de potasio para convertir el fierro ferroso a su estado ferrico es una parte esencial del proceso de remoción de fierro.

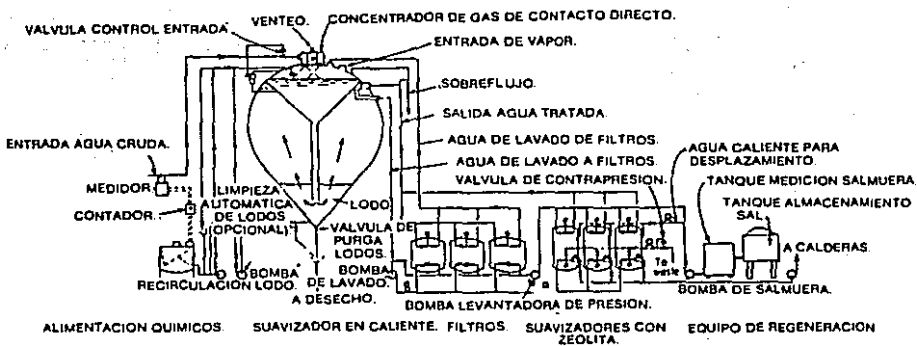


FIGURA NO. 30: DIAGRAMA DE FLUJO DE UN SISTEMA TÍPICO CAL EN CALIENTE - ZEOLITA.

Otro ejemplo, es el cromo cuya forma hexavalente, el cromato,  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Cr} +6 + \text{O}_4^{8-}$ ) es considerablemente más soluble que la forma trivalente, en éste caso, el cromato (en el que el cromo está presente como  $\text{Cr}^{+6}$ ) debe ser reducido usualmente con  $\text{SO}_2$  y a un ph bajo para remover el cromo -- como  $\text{Cr}^{3+}$  por el proceso de precipitación.

Un cuarto aspecto del proceso de precipitación es el potencial Zeta del precipitado coloidal inicial del metal pesado. En muchas plantas en las que son removidos los metales pesados, uno de los principales problemas para alcanzar en el efluente los límites deseados de los metales es el estado coloidal de los materiales precipitados ya que no han sido adecuadamente neutralizados, coagulados y floculados.

Finalmente, otro aspecto de la precipitación de metales pesados, es la posible formación de iones complejos, lo cual es muy común cuando se trata de aguas de desecho que contienen amoníaco, fluoruros ó cianuros además de los metales pesados; por ejemplo: el fierro puede estar complejoado -- como ión ferrocianuro el cual es mucho más soluble y permanecerá en solución a menos que el complejo pueda ser disgregado por tratamiento químico.

#### PRUEBAS TESTIGO

Debido a los aspectos importantes que mencionamos con respecto a la precipitación de metales pesados, no existe modo de predecir la mejor solución de un problema específico sin realizar una serie de pruebas para evaluar las alternativas disponibles. La remoción del fierro es un claro -- ejemplo de ésto.

En la precipitación del fierro del agua, el primer paso es la oxidación a la forma férrica, como se ilustra en la siguiente reacción.



Algunas veces el aire se puede utilizar con éxito para oxidar el fierro pero más frecuentemente se requiere cloro ó permanganato de potasio. El cloro puede ser aplicado como cloro gas o como hipoclorito de calcio.

A menos que exista suficiente experiencia en el pasado con un suministro de agua específico, cada uno de éstos reactivos oxidantes debe ser evaluado para escoger el mejor proceso.

El ph del agua debe ser ajustado a un valor óptimo el cual

es determinado no solamente por la solubilidad del precipitado sino también por su carga. Puede ser necesario determinar el potencial Zeta al seleccionar el ph óptimo para el tratamiento.

Por otro lado también existen diferencias distintivas entre los reactivos utilizados para ajustar el ph; por ejemplo: la cal es utilizada con mayor efectividad que la sosa a un mismo ph y ésto bien puede atribuirse a la carga de las -- partículas y a la neutralización de las cargas.

Una vez que el fierro ha sido oxidado y precipitado, el volumen de lodos producidos debe ser examinado para decidir si el agua tratada puede ser clarificada por filtración -- directa, o bien requiriera un tratamiento a través de un -- tanque sedimentador antes de filtrarla. Generalmente, -- cuando el fierro es menor a 5ppm, el agua oxidada puede ser directamente alimentada a un filtro el cual usualmente es de lecho mezclado provisto con aditamentos para limpieza -- con aire del lecho. La figura 31 muestra una instalación típica para remoción de fierro.

En ocasiones se utiliza en éstos filtros un lecho de zeolito tratada con manganeso, cuando este es el caso, el permanganato puede ser inyectado al agua antes de llegar a -- los filtros así como la cal para ajustar el ph. Los operadores que trabajan éste sistema mencionan que el óxido de manganeso producido por la reacción del permanganato con -- el agua, cataliza la oxidación del fierro dentro de la cámara del filtro, un sistema de éste tipo se ilustra en la -- figura No. 32.

Una complicación que se puede presentar en las aguas que -- contienen fierro es que también contenga sulfitos lo aumenta la demanda de cloro ó de los otros agentes oxidantes.

## REMOISION DE SILICE

Aunque el silice puede ser removido absorbiéndolo en el -- floculo de fierro durante el proceso de coagulación, la -- eficiencia es baja. El silice es adsordido en el precipi-

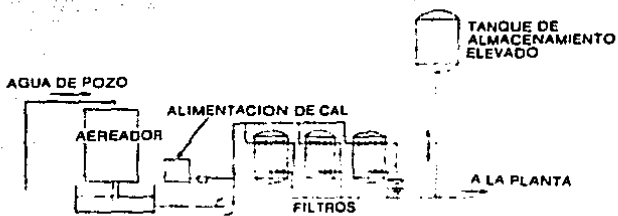


FIGURA NO. 31. ESQUEMA DE UNA PLANTA DE FILTRACION PARA FIERRO. SE PUEDE UTILIZAR UN AERADOR CERRADO A PRESION EN LUGAR DE LA TORRE ABIERTA QUE SE MUESTRA.



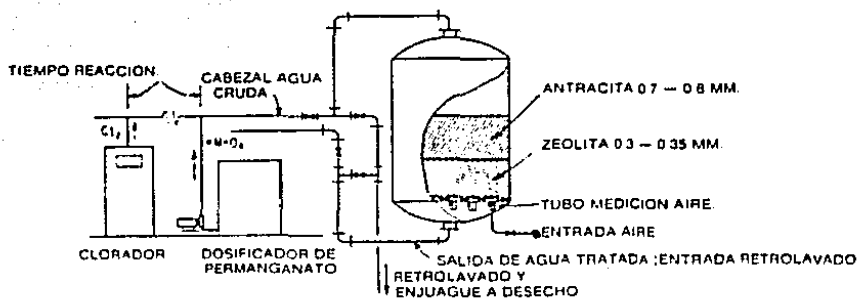


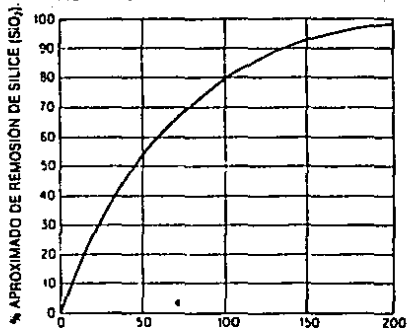
FIGURA NO 32 FILTRO CON ZEOLITA DE MANGANESO UTILIZADA PARA REMOVER FIERRO DE LOS SUMINISTROS DE AGUA DE POZO

tado de hidróxido de magnesio el cual puede ser formado -- en la reacción de suavización con cal, ó bien, añadiéndolo a través del uso de cal dolomítica como reactivo para suavización del agua.

Tipicamente el equipo utilizado es similar al de los suavizadores del proceso en caliente. (Figs. 28 y 29) y ya que el proceso puede operar eficientemente a temperaturas tan bajas como 120°F, éstos sistemas pueden ser modificados -- para mantener ésta temperatura dentro de límites cercanos, lo cual es necesario para evitar corrientes térmicas que trastornarían al proceso de sedimentación.

Los resultados anticipados de la precipitación del hidróxido de magnesio para la absorción de sílice se muestran en la Gráfica No. 5.

GRAFICA No. 5



MAGNESIO PRECIPITADO, MG/L COMO CaCO<sub>3</sub> + CAL DOLOMITICA  
ADICIONADA, MG/L

REDUCCION DE SILICE EN EL PROCESO DE SUAVIZACION EN  
CALIENTE.

## XII.- INTERCAMBIO IONICO

El intercambio iónico es usualmente el método más flexible y eficaz para tratar el agua que se va a utilizar en calderas de alta presión y otros procesos.

El intercambio iónico es un proceso en el cual se tienen iones con carga eléctrica y que se encuentran unidos electrostáticamente a grupos funcionales que se encuentran sobre la superficie de un sólido, y durante el cual los mencionados iones son intercambiados por otros de carga similar que se encuentran dispersos en una solución o en agua donde se encuentra el sólido sumergido.

Las sales disueltas en el agua se disocian en iones cargados positivamente (cationes) y en iones cargados negativamente (aniones) los cuales permiten a la solución ser conductora de la electricidad es por esto que a las sustancias disueltas se les llama electrolitos. Las soluciones son eléctricamente neutras, lo cual significa que el número de cargas negativas está balanceado con el número de cargas positivas.

De la misma manera, los intercambiadores iónicos contienen cationes cargados positivamente y aniones cargados negativamente, sin embargo, los intercambiadores se diferencian de las soluciones en que sólo una de las dos especies es móvil, es decir, intercambiable; por ejemplo: un típico intercambiador sulfónico (catiónico fuerte) tiene puntos fijos de intercambio con iones no móviles que son radicales aniónicos  $\text{SO}_3^-$  a los cuales están unidos los iones móviles como son  $\text{H}^+$  ó  $\text{Na}^+$  los cuales pueden ser intercambiados en una reacción de intercambio iónico. Un intercambio aniónico en forma similar tiene puntos catiónicos inmóviles a los cuales están unidos los iones aniónicos móviles  $\text{OH}^-$  e intercambiables.

Cuando se lleva a cabo el intercambio iónico, los cationes ó los aniones que se encuentran en la solución son intercambiados por aquellos que se encuen-

tran en el intercambiador, sin embargo, tanto la solución como el intercambiador permanecen eléctricamente neutros.

Por ejemplo en el caso del intercambiador catiónico, un catión calcio el cual tiene dos cargas positivas ( $\text{Ca}^{2+}$ ) cuando sale de la solución, debe reemplazar en el intercambiador, a dos cationes  $\text{H}^+$  ya que estos solo tienen una carga positiva  $2\text{H}^+$ .

El intercambio iónico entre un intercambiador sólido y el agua que contiene electrolitos se lleva a cabo sin cambios estructurales del material sólido, es decir, el sólido no se solubiliza. Los iones que contiene la solución rápidamente se difunden a través de la red molecular del intercambiador, llegando a los puntos de intercambio en donde ocurre el intercambio de iones. En forma similar, los iones del intercambiador se difunden fuera del mismo en la solución.

#### MATERIALES DE INTERCAMBIO

Aunque actualmente las resinas sintéticas son las que más se utilizan para la mayoría de las aplicaciones del intercambio iónico, se sabe que el fenómeno de intercambio ocurre con una serie de sólidos naturales incluyendo tierras, humus, celulosa, lama, proteínas, carbón activado, carbón, lignita, óxidos metálicos y células vivientes como son algas y bacterias.

#### RESINAS DE INTERCAMBIO SINTÉTICAS

En el sentido más extenso, una resina sintética de intercambio consiste en una red de radicales hidrocarburos a los cuales son unidos grupos funcionales iónicos solubles. Las moléculas de hidrocarburos están encadenadas en forma cruzada en un arreglo matricial de tres dimensiones lo que imparte a la resina características de insolubilidad y de tersura.

La extensión ó grado de enlaces cruzados determina la estructura porosa interna de la resina por lo que el número de enlaces no debe ser muy grande para no restringir el libre movimiento de los iones intercambiados. Debido a que los iones se deben difundir dentro y fuera de la resi-

na para que el intercambio se realice, los iones muy grandes deben ser excluidos de la reacción y de acuerdo a los iones seleccionados se debe tener un grado adecuado de enlaces cruzados.

La naturaleza de los grupos funcionales unidos a la estructura principal de la resina en gran parte determinan el comportamiento de la resina. El número total de grupos funcionales por unidad de peso de resina determinan la capacidad de intercambio y el tipo de grupos afecta tanto al equilibrio del intercambio iónico como a la selectividad del ión.

Los intercambiadores catiónicos, aquellos cuyas resinas tienen cationes intercambiables, contienen grupos funcionales ácidos como son: sulfónico  $R-SO_3H$ ; fenólico  $R-OH$ ; carboxílico  $R-COOH$ ; y fosfónicos  $R-PO_3H_2$ .

La R representa la red orgánica de la resina. El término "fuertemente ácido" es utilizado para referirse a una resina de intercambio catiónico conteniendo grupos funcionales derivados de un ácido fuerte como lo es el ácido sulfúrico mientras que el "debilmente ácido" se utiliza para denotar una resina catiónica derivada de un ácido débil como el ácido carbónico. Las resinas de intercambio aniónico contienen grupos funcionales como aminas primarias:  $R-NH_2$ ; aminas secundarias:  $R-R'NH$ ; aminas terciarias  $R-R_2'N$  y grupos cuaternarios de amonio  $R-R_3'N^+OH^-$ . La R' representa grupos orgánicos como el metilo  $CH_3$  el cual para una resina determinada puede ó no puede ser el mismo en toda la estructura de la resina. Las resinas aniónicas que contienen grupos funcionales derivados de aminas básicas débiles se denominan "debilmente básicas" y aquellas derivadas de los compuestos cuaternarios de amonio se denominan "fuertemente básicas" (Ver Figura 33).

## REACCIONES DE INTERCAMBIO

Las cuatro principales clases de resina de intercambio iónico son: intercambiadores catiónicos fuertemente ácidos y débilmente ácidos; intercambiadores fuertemente básicos y débilmente básicos.

El contra-ión intercambiable para una resina catiónica ácida puede ser ya sea hidrogeno ó cualquier catión monovalente como lo es el sodio, mientras que para una resina aniónica básica puede ser el ión hidróxido ó algún otro ión monovalente.

A. ESTADO INICIAL ANTES DE LA REACCION DE INTERCAMBIO CON EL CATION B.

B. ESTADO DE EQUILIBRIO DESPUES DE LA REACCION DE INTERCAMBIO CON EL CATION B

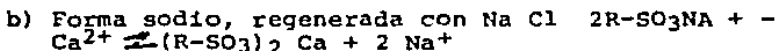
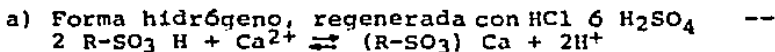


FIGURA NO 33: DIAGRAMAS ESQUEMATICOS DE LA ESTRUCTURA DE LA RESINA CATIONICA DE INTERCAMBIO IONICO, CON PUNTOS FIJOS DE INTERCAMBIO ANTES Y DESPUES DE LA REACCION DE INTERCAMBIO (A) ESTADO INICIAL ANTES DE LA REACCION DE INTERCAMBIO CON EL CATION B . (B) ESTADO DE EQUILIBRIO DESPUES DE LA REACCION DE INTERCAMBIO CON EL TION B

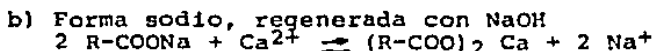
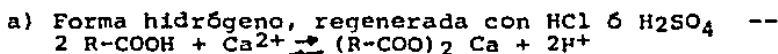
El regenerante para la resina será el ácido ó base correspondiente ó simplemente sal.

A continuación se dan algunas reacciones de intercambio - típicas para varios grupos funcionales. Cuando los contra-iones intercambiables de la resina han sido reemplazados en un grado sustancial, la resina se regenera con una solución fuerte (aprox. 2 a 10 % en peso) del contra-ión intercambiable.

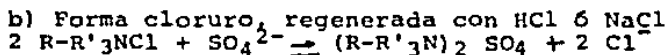
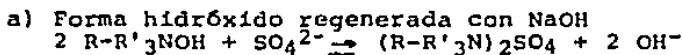
1) INTERCAMBIADORES CATIONICOS FUERTEMENTE ACIDOS



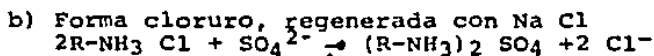
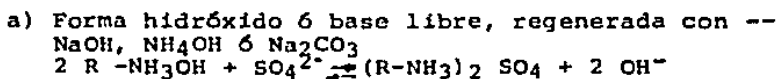
2) INTERCAMBIADORES CATIONICOS DEBILMENTE ACIDOS



3) INTERCAMBIADORES ANIONICOS FUERTEMENTE BASICOS



4) INTERCAMBIADOR ANIONICO DEBILMENTE BASICO





T A B L A No. 17

\*\*\*\*\*

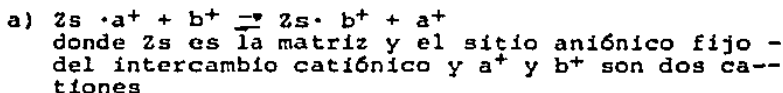
TIPO	CATION		ANION	
	DEBIL	FUERTE	DEBIL	FUERTE
CICLO	HIDROGENO	HIDROGENO SODIO	HIDROXIDO	HIDROXIDO CLORURO
REMUEVE	CALCIO	CALCIO CALCIO	CLORUROS	CO <sub>2</sub> BICARBONATOS
	MAGNESIO (1)	MAGNESIO SODIO (2)	SULFATOS (3)	BICARBONATOS SULFATOS CARBONATOS (4) CLORUROS SULFATOS SILICE (3)

- 1) Unicamente la dureza asociada a la alcalinidad de bicarbonatos .
- 2) Suavizador de agua.
- 3) Solo formas ácidas
- 4) Dealcalinizador.

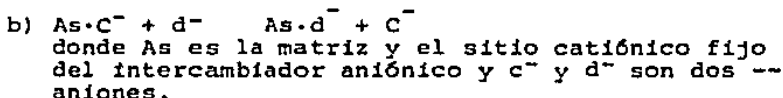
## EQUILIBRIO DEL INTERCAMBIO IONICO

El intercambio iónico se lleva a cabo con reacciones que están en equilibrio y son reversibles. Estas reacciones pueden ser expresadas en forma simple.

### - INTERCAMBIO CATIONICO



### - INTERCAMBIO ANIONICO



En la ecuación a) el intercambiador cede un catión ( $a^+$ ) que estaba unido a un sitio fijo y lo cambia por un catión ( $b^+$ ) que se encontraba en el agua o solución; sin embargo, como lo indican las flechas la ecuación puede ocurrir en sentido inverso o sea que el catión  $b^+$  reemplaza a el catión  $a^+$  que está en la solución como de hecho ocurre durante la regeneración; el mismo caso se presenta en la ecuación b).

La dirección que la reacción tome, depende principalmente de la afinidad de la resina hacia los diversos iones que contenga el agua o la solución; a esto se le llama "selectividad" de la resina.

A menudo, el equilibrio del intercambio iónico es expresado en términos de "coeficientes de selectividad" K.

Por ejemplo, si la reacción a) alcanza el equilibrio, el valor de K para los cationes  $a^+$  y  $b^+$  se calcula de la ecuación siguiente:

$$K_{a^+b^+} = \frac{(\text{conc de } a^+ \text{ en la resina}) \times (\text{conc de } b^+ \text{ en la solución})}{(\text{conc de } b^+ \text{ en la resina}) \times (\text{conc de } a^+ \text{ en la solución})}$$

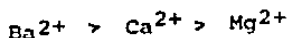
Esta ecuación simplificada solo aplica para iones de igual valencia, en el caso de iones con valencias diferentes, la ecuación se complica.

El coeficiente de selectividad depende de muchos factores externos como son, la presión y la temperatura; pero principalmente depende de la naturaleza y valencia del ión, del tipo de intercambiador, del grado de saturación del in

tercambiador y de la concentración de los iones en el agua o solución.

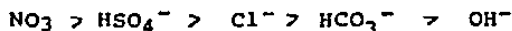
En general, cuando se tienen iones en el agua o solución - con bajas concentraciones; los iones divalentes son más -- rápida y fuertemente asidos ó retenidos por la resina que los iones monovalentes y los trivalentes lo son aún más que los divalentes.

Aún entre iones con la misma valencia, las resinas tienen preferencias; Por ejemplo: las siguientes dos series, expresan las selectividades relativas de muchas resinas catiónicas fuertemente ácidas con respecto a los iones siguientes:



Por lo tanto a bajas concentraciones, los intercambiadores catiónicos, seleccionan cationes de valencias altas como - son el calcio ó magnesio en lugar del sodio; entonces ¿como se lleva a cabo la reacción inversa ó de regeneración? aumentando grandemente la concentración ya sea del sodio - ó del hidrógeno lo que aumenta la selectividad de la resina hacia éstos iones.

Para las resinas aniónicas fuertes derivadas de compuestos cuaternarios de amonio, su selectividad hacia los iones mo novalentes es:



T A B L A No. 18  
\*\*\*\*\*

Efecto del grado de cruce de anillos sobre las afinidades relativas de varios cationes para resinas cationicas poliestirénicas.

% Divinilbenceno	4	8	12
<b>Cationes monovalentes</b>			
H	1.0	1.0	1.0
Li	0.9	0.85	0.81
Na	1.3	1.5	1.7
NH <sub>4</sub>	1.6	1.95	2.3
K	1.75	2.5	3.05
<b>Cationes divalentes</b>			
Mg	2.4	2.5	2.6
Fe	2.4	2.55	2.7
Ca	3.4	3.9	4.6
Sr	3.85	4.95	6.25
Pb	5.4	7.5	10.1

T A B L A No. 19  
\*\*\*\*\*

Afinidades relativas de varios aniones para resinas aniónicas poliestirenicas, fuerte mente básicas.

Resina aniónica	TIPO I	TIPO II
Aniones		
Hidróxido	1.0	1.0
Bencensulfonato	500.0	75.0
Ioduro	175.0	17.0
Bisulfato	85.0	15.0
Nitrato	65.0	8.0
Nitrito	24.0	3.0
Cloruro	22.0	2.3
Bicarbonato	6.0	1.2
Acetato	3.2	0.5
Fluoruro	1.6	0.3

(Tipo I: grupo reactivo:  $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ )

(Tipo II: grupo reactivo:  $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \text{C}_2\text{H}_4 \text{OH}$ )

## PROBLEMAS CON RESINAS

Existen varios problemas relacionados a la aplicación de resinas en el intercambio iónico y pueden ser mecánicos ó químicos. La contaminación mecánica de la cama de resina con materiales en suspensión tales como fierro, aluminio, arenillas, etc., se relaciona con un pretratamiento inadecuado antes de que el agua llegue a la cama de resina, ya que las resinas a pesar de ser un buen medio filtrante tienen una gravedad específica muy baja, (1.3 gr/ml contra 2.7 gr/ml para la arena), lo cual dificulta en grado extremo, la eliminación de los contaminantes ó limpieza de la cama, durante el retrolavado.

El ataque químico se refiere a la tendencia de los oxidantes, especialmente el cloro libre, a reaccionar con la estructura orgánica de la resina causando un rompimiento del cruce de cadenas, lo cual da por resultado un aumento gradual en la retención de humedad y finalmente una cama que es tan comprimible que no puede ser utilizada. La oxidación es una función inversa del contenido de cruces de cadena, lo que muestra una tendencia, para la reacción de acelerarse según el cruce de cadenas disminuye abajo del 8%. El oxígeno a altas temperaturas también degrada a las resinas. La solución a éste problema es la remoción del cloro libre en el agua antes de que el agua llegue a las resinas.

### TECNICAS DE INTERCAMBIO

Para la aplicación del intercambio iónico se han desarrollado cuatro técnicas "lotes", "cama fija", "cama fluidizada" y "cama continua".

#### - "LOTES"

La técnica más antigua fue un proceso intermitente en el que el intercambiador y la solución que se trataba eran mezcladas juntas en un "lote" y ya que se agotaba el intercambiador, se separaba de la solución para regenerarlo. Aunque es muy simple, no tiene aplicación práctica en el tratamiento de agua. Esta técnica es ineficiente, además de que es engorrosa y requiere mucho trabajo para realizarlo.

## "CAMA FIJA"

Esta técnica de intercambio es la que predomina en el tratamiento de agua y recibe su nombre derivado de que durante el proceso, el material de intercambio permanece inmóvil sin expansión en una cama ó columna a través de la cual el agua ó solución es percolada durante la fase de agotamiento del material de intercambio. El tiempo de percolación permite a los iones que están en la solución, tener contacto con las partículas del intercambiador. La superficie de la columna ó cama captura a la mayoría de los iones en su flujo hacia abajo y el fondo de la columna atrapa al resto, es por esto que el fondo de la columna lleva a cabo la purificación final y determina la pureza del efluente.

Cuando la cama de intercambio ya no produce efluente con la calidad deseada se dice que está "agotada". La aparición de una cantidad apreciable de iones indeseables en el efluente, se denomina el "punto de quiebre" y al final de la fase de agotamiento se le llama "punto final" del servicio. Entonces el flujo de agua o solución a través de la cama es parado y el intercambiador es regenerado. El agotamiento (servicio) y la regeneración se siguen uno al otro en forma intermitente.

La fase de agotamiento se llama servicio y ésta es seguida por la fase de regeneración, la cual incluye: retrolavado, inyección de regenerante, enjuague lento ó desplazamiento y enjuague.

## "CAMA FLUIDIZADA"

En algunas aplicaciones especiales, la dirección del flujo durante el agotamiento (servicio) es hacia arriba. En dichos casos, a menos que se tenga un flujo tapón ó de bloqueo, o bien que se tenga el colector del efluente localizado muy cerca de la superficie de la cama de resina, la cama intercambiadora se expande y el grado de expansión depende de: la velocidad de flujo, la viscosidad y la temperatura de la solución; entonces debido a que la cama no permanece compacta, se le llama "fluidizada". Una cama expandida permite las canalizaciones ó paso de la solución a través de huecos más grandes que se forman entre las partículas intercambiadoras disminuyéndose la eficiencia del contacto. Sin embargo, cuando se

trata de procesos en los que se tienen materiales valiosos suspendidos los cuales no deben ser removidos, se hace necesario utilizar una cama fluidizada.

#### "TECNICA CONTINUA"

En lugar de la "cama fija" se puede utilizar la "cama continua" o en "movimiento".

Esto consiste en ir moviendo por medio de pulsos, - pequeñas porciones de cama agotada hacia afuera de la columna principal y simultáneamente ir regresando a la columna pequeñas porciones de resina ya regenerada. Aunque los pulsos son intermitentes, estos son tan frecuentes y tan corta su duración que al movimiento se le ha llamado continuo.

Las principales ventajas de ésta técnica son: una mayor eficiencia de la regeneración lo cual reduce los costos de operación por consumo de regenerantes y de agua de enjuague, se requiere una pequeña cantidad de intercambiador, ahorra espacio y costos de inversión inicial.

Las principales desventajas son mayor complejidad - y costo de los controles mecánicos, mayor atrición y desgaste de los intercambiadores sujetos a pulsos frecuentes.

En el futuro, sus principales campos de aplicación serán para procesos químicos o la desmineralización de aguas salobres ó con muchos sólidos, ya que en caso de utilizar camas fijas se requerirá mucha resina.

#### OPERACION DE LOS INTERCAMBIADORES IONICOS DE CAMA FIJA.

Todos los intercambiadores iónicos con una sola cama de resina son básicamente iguales y solo difieren en el tipo de resina y regenerante utilizado. La secuencia de operación para todos los intercambiadores de cama fija sencilla es - la siguiente:

SERVICIO: El agua que va a ser tratada es posada - con flujo hacia abajo a través de la cama de intercambio iónico hasta que la capacidad de intercambio de la resina es agotada. Una vez agotada la cama,



puede ser regenerada para que pueda seguir intercambiando.

**RETROLAVADO:** El flujo de agua es inverso (de abajo hacia arriba) a través de la cama de resina. Este proceso remueve la materia suspendida acumulada - (la resina es un buen medio filtrante) y los finos de la resina (pedacitos de resina rota) y también descompacta la resina para asegurar una buena distribución del flujo en los siguientes pasos.

El flujo recomendable será el necesario para lograr una expansión mínima del 50%; la duración varía entre 10 y 20 minutos.

**INTRODUCCION DE REGENERANTE:** Los químicos diluidos (sal, ácido, base, etc.) son introducidos con flujo hacia abajo a través de la cama, removiendo los iones intercambiados, los cuales a continuación son descargados fuera de la unidad.

Durante éste paso se hace pasar regenerante diluido a porcentajes adecuados debido a que la fuga y la capacidad son función de ésta concentración; -- por otro lado, en el caso de regeneración con ácido sulfúrico es necesario tener cuidado de no sobrepasar la constante del producto de solubilidad del sulfato de calcio, pues éste precipitaría en la resina ensuciándola.

T A B L A No. 20

\*\*\*\*\*

Concentraciones recomendadas para H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> regenerante.

NIVEL DE REGENERACION Lb/pie <sup>3</sup>	LIBRAS 2%	LIBRAS 4%	LIBRAS 6%	LIBRAS 8%
3	3	-	-	-
4	2	2	-	-
5	2	3	-	-
6	2	2	2	-
7	2	2	3	-
8	2	3	3	-
9	2	2	2	3
10	2	2	3	3

Flujo recomendado para H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> regenerante.

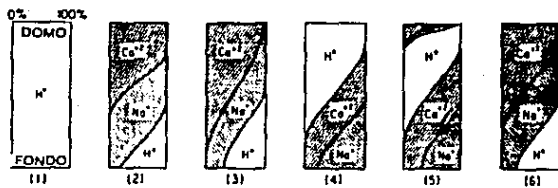
% CALCIO EN INFLUENTE	FLUJO REGENERANTE gal/mín/pie <sup>3</sup>
100	2
75	1.5
50	1.0
25	0.5
0	0.5

En el caso de regeneración en las unidades aniónicas y, - la conc requerida es menos crítica. Se usa generalmente sosa al 4% y 120°F y tiempo de 60 a 80 minutos de duración, ésto para eluir completamente la sílice.

- **DESPLAZAMIENTO:** con objeto de sacar el regenerante residual de la unidad, se hace fluir agua en sentido descendente a baja velocidad (acción de pistón); en algunas ocasiones a ésto se le llama enjuague lento.

- **ENJUAGUE:** Es un flujo rápido de agua en sentido - hacia abajo que remueve todas las trazas de regene rante químico. (Figs. 34 y 35).

En ocasiones el factor económico justifica el uso de sistemas de intercambio iónico complejo.



RESINA NUEVA FORMA  $H^+$  (1) AGOTADA (2) DESPUES DEL RETRO LAVADO (3) DESPUES DE ENJUAGUE CON ACIDO. (4) DESPUES DEL ENJUAGUE CON ACIDO. (5) DESPUES DEL ENJUAGUE CON ACIDO. (6)

FIGURA NO. 34: CAMBIO DE LA DISTRIBUCION IONICA DURANTE EL INTERCAMBIO CATIONICO CICLO H CON FLUJO DESCENDENTE DE AGUA Y ACIDO.

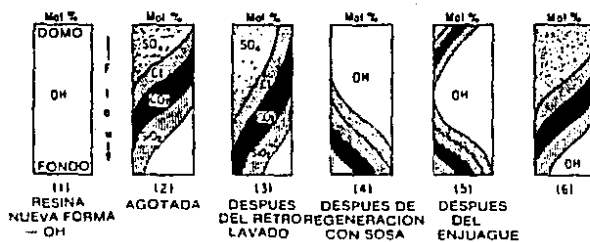


FIGURA NO 35 DISTRIBUCION IONICA DURANTE EL INTERCAMBIO ANIONICO EN LA DESMINERALIZACION CON REGENERACION CO-CORRIENTE

## PRACTICA DEL INTERCAMBIO IONICO

En la aplicación comercial del intercambio iónico al tratamiento de agua, existen cuatro principios importantes.

- 1) La mayoría de las unidades de intercambio son simples recipientes que contienen una cama de resina - de intercambio iónico operando con flujo hacia abajo y siguiendo un ciclo básico (retrolavado, regeneración, enjuague y servicio).
  - a) La unidad es operada con un nivel de fuga predefinida con el cual se considera que la resina está agotada.
  - b) A continuación la unidad entra al ciclo de regeneración en el cual primeramente es limpiada la cama de resina a través de un flujo hacia arriba (retrolavado) para después ser regenerada pasando con flujo hacia abajo una solución química a través de la cama.
  - c) Finalmente, la cama es enjuagada con flujo de agua descendente.

Debido a que tanto en el servicio como en la regeneración el agua lleva la misma dirección de flujo; el agua que sale de la unidad está en contacto con la resina que tiene la mayor cantidad de iones contaminantes de tal manera que se disminuye la calidad del agua y la eficiencia de la unidad. (Figuras 34 y 35).

- 2) La capacidad de intercambio iónico de la cama es mucho mayor que la que realmente se utiliza, esto se debe a que el exceso de regenerante requerido - para regenerar una cama totalmente agotada es anti económico. Por ejemplo, la resina catiónica puede tener una capacidad de 2 M (aproximadamente 44 kg/

pie cúbico, pero solo se utiliza aproximadamente - la mitad de ésto 20 - 22 kilogramos/pie cúbico para suavización con ciclo sodio; por lo tanto, siempre existe una alta concentración de iones contaminantes en la resina (calcio en este caso) por lo que se tiene el peligro potencial de contaminar la calidad del agua tratada.

- 3) El ciclo de operación con flujo de agua y de regeneración, en algunos casos ha dado resultados pobres en el aprovechamiento de los químicos utilizados para regenerar la unidad y éste inconveniente ha sido más pronunciado en las resinas fuertes (in intercambiadores catiónicos tipo sulfónico e intercambiadores aniónicos tipo cuaternario de amonio); por ejemplo, si para el ciclo sodio se utiliza una capacidad de la resina de 21 kilogramos (aprox. -- 3 Lb) como  $\text{Ca CO}_3$ /pie cúbico (48 kilogramos/metro cúbico), la cantidad teórica de sal requerida para regenerar es de solamente  $58.5 / 50 \times 3 = 3.5$  lbs Na Cl/pie cúbico, sin embargo, el consumo real es generalmente de 6 a 10 lbs Na Cl/pie cúbico en tal forma que la eficiencia es de aproximadamente 30 a 50%.

En el caso de ácido utilizado para regenerar la resina tipo sulfónico y de la base para regenerar la resina aniónica fuerte, la eficiencia es aún menor, aproximadamente 20 - 40%.

Sin embargo, en el caso de las resinas catiónicas débiles (tipo carboxílico) y de las resinas aniónicas débiles (tipo amina) pueden operarse con una eficiencia cercana al 100% en lo que se refiere al aprovechamiento de químicos.

- 4) La mayoría de los materiales de intercambio utilizados en el tratamiento de agua tienen un tamaño que va de 20-50 mallas, es decir, aproximadamente 0.5 mm de tamaño efectivo; esto hace que la cama de resina intercambiadora sea un filtro muy efectivo lo cual puede ser una característica tanto ventajosa como desventajosa. Esta habilidad filtrante es combinada con las propiedades de intercambio para diseñar las camas de resina de intercambio aniónico para los sistemas industriales de pulido de condensado. Por otro lado, la capacidad filtrante

también provoca ensuciamiento y corridas de servicio impredecibles. Algunas veces ésto es causado por la acumulación de gran cantidad de población microbiana en la cama de intercambio, lo cual se presenta aún cuando se está tratando agua municipal previamente clorada.

Debido a éstas limitaciones y a pesar del aumento en los costos de inversión inicial por sofisticación del equipo, el diseño de los intercambiadores está cambiando con objeto de reducir los costos de los químicos, aumentan la calidad del efluente, -- así como reducir la contaminación que se produce por el exceso de dosificación de químicos.

Estas mejoras consisten en:

- a) Técnicas de regeneración a contracorriente.
- b) Tratamiento en etapas múltiples.
- c) El uso de intercambiadores débiles siempre que sea posible.
- d) Pretratamiento del agua antes de deionizarla -- (por ejemplo suavización con cal), con objeto de reducir la carga iónica que entra al sistema de intercambio iónico.
- e) Pretratamiento del agua para reducir las partículas u orgánicos solubles que pueden ensuciar ó taponar la cama de resina (por ejemplo: filtración, adsorción).

En adelante, frecuentemente mencionaremos el término -- "fuga". Este término implica el escape de algunos iones que entran con el influente y salen con el efluente en lugar de ser retenidos por la cama. De hecho, los iones indeseables llegan a salir con el efluente a través de dos procesos: (Fig. 36).

- 1) Tomando como ejemplo el proceso  $\text{Na}_2\text{X}$ ; al comienzo de la corrida de suavización, hay una cantidad -- apreciable de calcio que queda en el fondo de la cama (después del enjuague); el agua que entra por la parte superior es suavizada totalmente y -- el sodio el único catión que contiene el agua, -- por lo tanto el agua suavizada en forma similar -- a una sal muy diluida va a regenerar el calcio -- que se encuentra en el fondo de la cama; de tal -- forma que al principio de la corrida, la dureza --



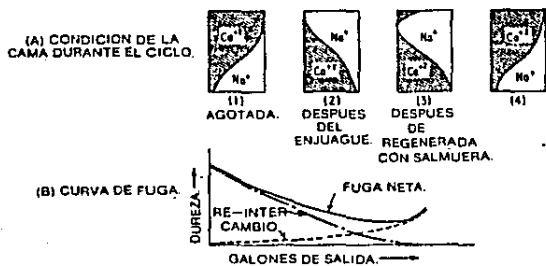


FIGURA NO. 36. FUGA A TRAVES DE UN SUAVIZADOR DE ZEOLITA DE SODIO CON FLUJO CO-CORRIENTE. (A) CONDICION DE LA CAMA DURANTE EL CICLO. (B) CURVA DE FUGA.

del efluente es debida al calcio residual que tenía el intercambiador producto de la corrida anterior.

- 2) Conforme la cama de resina se agota, la contaminación con calcio del fondo de la cama disminuye y la calidad del efluente mejora continuamente hasta que se tiene una fuga real (el escape de calcio en el efluente) comienza a aparecer. (Fig. 36)

La misma clase de efecto se observa con todos los procesos de intercambio que tienen servicio (agotamiento) y regeneración a co-corriente.

Si la cama es regenerada a contracorriente con respecto al flujo de servicio (agotamiento), éste efecto es eliminado y entonces la fuga es debida al escape real de iones; la mejora tanto en calidad como en eficiencia que se obtiene por la regeneración a contracorriente se ilustra en la gráfica No. 6 que muestra comparativamente el comportamiento de una unidad catiónica ciclo hidrógeno regenerada a co-corriente y a contracorriente con ácido sulfúrico.

Para disminuir la fuga, en ocasiones se utiliza un retrolavado final.

El escape de iones se aprecia fácilmente como consecuencia del limitado tiempo de residencia del agua en la cama de intercambio iónico, el cual es de 1 minuto aproximadamente.

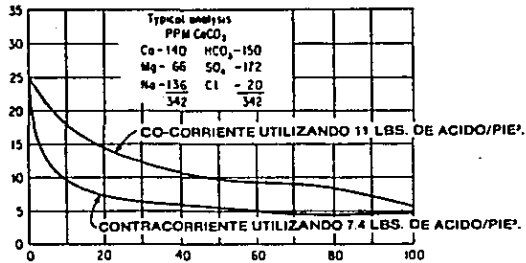
En una unidad fuera de servicio, existe migración de iones entre las partículas de resina, esto modifica la calidad del agua cuando comienza a fluir nuevamente, ésta migración también se observa durante el retrolavado. (Figura No. 34)

Otros términos empleados en el intercambio iónico son:

- ACANALAMIENTO.- creación de partes aisladas en la cama de resina de menor resistencia, causadas por -

CONDUCTIVIDAD DEL AGUA EFLOUENTE.  
MICRO MHS. ANALISIS TIPICO.

GRAFICA No. 6



COMPARACION DE RESULTADOS ENTRE REGENERACION A CO-CORRIENTE Y A CONTRACORRIENTE DE LA RESINA CATIONICA. POR CIENTO DEL CICLO DE OPERACION.

introducción de bolsas de aire, suciedad y otros factores que causan diferentes gradientes de presión en el lecho. El acanalamiento provoca desuniforme contacto del líquido ó solución tratado con el intercambiador sólido.

- **AGOTAMIENTO.**- Paso durante el cual los iones indeseables son removidos del agua ó solución por la resina de intercambio.
- **ATRICION.**- Se refiere al rompimiento y desgaste de la resina.
- **CAPACIDAD DE OPERACION.**- De una resina es la cantidad en peso de iones que puede removerse una resina dada por unidad de volumen. Generalmente se expresa en kilogramos de  $\text{CaCO}_3$ /pie cúbico de resina.
- **CAPACIDAD TOTAL.**- De una columna es la cantidad de iones que puede remover un lecho de resina en un ciclo de operación. Se expresa en kilogramos de  $\text{CaCO}_3$ .
- **CHOQUE OSMOTICO.**- La alternada exposición de una resina a altas y bajas concentraciones de electrolitos pueden causar estrellamiento y rompimiento debido a la contracción y expansión. La resistencia de una partícula al choque osmótico es función del tamaño de ésta. Entre más pequeña, menor es la probabilidad de rompimiento.
- **CLASIFICACION HIDRAULICA:** La tendencia de las resinas más pequeñas a irse a la parte superior y las de mayor tamaño al fondo de la columna durante el retrolavado.
- **CICLO HIDROGENO:** Cuando una resina catiónica intercambia iones hidrógeno por otros cationes y se regenera con ácido. Este ciclo es empleado en desmineralización.
- **CICLO HIDROXIDO:** Cuando una resina aniónica intercambia iones hidróxido por otros aniones y se regenera con sosa. Este ciclo es empleado en desmineralización.

ralización.

- **CICLO SODIO:** Cuando una resina catiónica intercambia iones sodio por otros cationes metálicos (Ca = Mg, Fe, etc.) y se regenera con cloruro de sodio. Este ciclo se emplea en suavización.
- **DESIONIZACION:** La remoción de los constituyentes ionizables y sílice de una solución por el proceso de intercambio iónico, se efectúa pasando la solución a través de un lecho de resinas catiónicas -- fuertes operando en ciclo ácido y de un lecho de resinas aniónicas fuertes operando en ciclo hidróxido. Esto también se puede lograr en un sólo recipiente con ambas resinas mezcladas.
- **EFLUENTE:** La salida de una columna intercambiadora de iones.
- **ELIMINACION (Elución):** Se refiere a la desorción de iones de una resina, pasando soluciones que contienen otros iones en más alta concentración. Esto ocurre durante la regeneración.
- **ENSUCIAMIENTO:** El ensuciamiento que ocurre más frecuentemente es en las resinas aniónicas y se debe a materia orgánica que generalmente es de tipo negativo y trae como consecuencia la pérdida de capacidad del material de intercambio. En pulimento de condensado puede ocurrir ensuciamiento del material catiónico con óxido de fierro. ( $Fe_2O_3$ )
- **LECHO ESTRATIFICADO.** - Son lechos que contienen dos resinas catiónicas ó aniónicas: una débil y una -- fuerte, separadas por diferencia de densidades. Ambas resinas catiónicas ó aniónicas se mantienen -- separadas durante la operación y regeneración. Su uso es con objeto de obtener una mayor capacidad en el lecho y el consecuente ahorro (aparente) de reactivo químico.
- **ESPACIO PARA EXPANSION.** - Es el espacio vacío entre el nivel superior de resina y el distribuidor superior de agua; para alojar la resina expandida durante el retrolavado.

- **ESPESOR DE LECHO.**- La profundidad de una cama catiónica ó aniónica. Generalmente se considera de 2 pies mínimo y de 8 pies máximo.
- **ESTABILIDAD QUIMICA.**- La habilidad de una resina para no tener cambios en sus propiedades, cuando está en contacto con soluciones químicas agresivas tales como agentes oxidantes.
- **FINOS.**- Pequeñas partículas de resina indeseables para la correcta operación de una columna intercambiadora de iones.
- **HINCHAMIENTO.**- Es la expansión que sufre la resina por la absorción de iones. Este hinchamiento es variable dependiendo del ión retenido.

En la siguiente Tabla (No. 20) se muestra el hinchamiento en la conversión de una resina catiónica débilmente ácida.

T A B L A No. 20  
\*\*\*\*\*

% CONVERSION A FORMA Na	% HINCHAMIENTO	% CONVERSION A FORMA Ca,Mg	% HINCHAMIENTO
0	0	0	0
50	30	50	10
100	65	100	25

El hinchamiento de una resina (principalmente si es catiónica débilmente ácida) es importante considerarlo en el diseño para dar suficiente altura en el distribuidor de regenerante para evitar que quede sumergido en la resina cuando la regeneración comienza.

- **INFLUENTE:** La solución ó agua que entra a una columna de intercambio.
- **LECHO:** Cama de resina contenida en una columna.
- **NIVEL DE REGENERACION:** La cantidad en peso de regenerante usado por unidad de volúmen de resina. Generalmente, se expresa en libras de regenerante/ pie cúbico de resina. Niveles de regeneración más altos se traducen en mayor capacidad y menos fuga.
- **REGENERANTE:** Los productos químicos usados para convertir una resina de intercambio al ciclo deseado para su uso.
- **REGENERACION A CONTRACORRIENTE:** Tipo de regeneración usado para minimizar las fugas de iones que tienen esta tendencia (principalmente sodio de unidades catiónicas). Consiste en pasar el regenerante a contracorriente. Se debe tener cuidado de no fluidizar el lecho por lo que se usa agua de bloqueo y otros dispositivos.  
  
En este tipo de regeneración no se contempla el retrolavado como un paso normal de regeneración, sin embargo, se deben dejar facilidades para hacerlo en forma manual cuando la caída de presión rebasa los límites. Cuando se practica éste retrolavado, se debe regenerar 2 ó 3 veces.
- **REGENERACION UNIMIXING.-** Tipo de regeneración que se emplea para minimizar la fuga de sodio en unidades catiónicas, y consiste en introducir aire a contracorriente para dispersar la banda de sodio que se forma en la parte inferior.

a) **INTERCAMBIO CICLO SODIO SUAVIZACION**

Resinas utilizadas: catiónicas fuertemente ácidas.

Ciclo de operación: Sodio.

Funcionamiento: Intercambia iones calcio y magnesio responsables de la dureza del agua, por sales

de sodio mucho más solubles. Solamente los iones - calcio, magnesio y sodio que contiene el agua son - afectados por el proceso de suavización. Tabla No. 23

#### REACCION TIPICA:



donde R es la matriz de la resina.

**REGENERANTE:** Generalmente se usa cloruro de sodio, aunque en ocasiones se ha llegado a utilizar agua de mar. Cuando se utiliza almiera es en solución al 10%.

**EQUIPO REQUERIDO:** Las columnas intercambiadoras para suavización por lo general se fabrican como tanques cilíndricos verticales con diámetros que van para equipo doméstico ó comercial desde 0.20 m hasta 3.65 m para equipo industrial. La presión de diseño de éste tipo de tanques puede ser -- cualquiera aunque por regla general se diseñan para una -- presión de 5.27 kg/cm<sup>2</sup> (75psig).

En el interior del tanque se cuenta con dos distribuidores, el superior y el inferior. El superior sirve para distribuir el agua influente a la unidad así como para coleccionar el flujo de retrolavado, para éste distribuidor existen varios diseños los cuáles dependen en su mayoría del diámetro del tanque, a saber: tubo sencillo, múltiple con laterales que pueden ser horizontales o bien tipo candelero. El distribuidor inferior servirá para coleccionar el flujo de servicio, el flujo de salmuera (Na Cl al 10%) y el flujo de enjuague, además de distribuir el flujo de retrolavado; un mal diseño de éste distribuidor puede provocar canalizaciones y por lo tanto una muy mala operación del equipo. Su construcción puede ser múltiple con laterales y perforaciones cuando se usa cama de soporte con grava; cedazos sobre falso fondo ó múltiple con laterales y cedazos estos últimos para cuando no se utilice soporte de grava para la cama de resina.

En algunos casos y generalmente en equipos de diámetro mayor y cuando se tiene una tubería frontal con nido de válvulas, se usa además un distribuidor de salmuera, ya que -- dichos casos, el flujo de servicio difiere bastante del -- flujo de salmuera, por regla general, éste distribuidor es del tipo múltiple con laterales y perforaciones. El distribuidor de regenerante debe quedar colocado a 4 ó 6 pulgadas sobre la cama de resina.



La cama de resina deberá tener un mínimo de 0.61 m (2 pies) de altura aunque lo más recomendable será de 0.76 m (2.5 pies) para evitar lo más posible las fugas de dureza. La altura máxima es de 2.13 m (7 pies) aunque en algunos casos se llega a tener alturas de 2.59 m (8.5 pies); sin embargo, en estos casos se deberá vigilar estrechamente las diferentes condiciones hidráulicas de la unidad para garantizar una buena operación del equipo, así como los problemas de saturación de la resina en la parte superior de la cama.

Se deberá dejar un espacio libre para levantamiento del lecho de resina de un mínimo del 50% de la altura de la cama, siendo lo más recomendable un 75% para evitar pérdidas de la resina.

La operación de la columna suavizadora puede ser manual, semiautomática ó totalmente automática, para lo cual se pueden usar diferentes tipos de válvulas y arreglos.

La operación más utilizada es la semiautomática para la cual se utiliza una sola válvula del tipo pasos múltiples ó multiport, misma que aunque su operación es manual se considera semiautomática ya que solo es necesario operar la palanca de la válvula para alinear en flujo de cada paso del ciclo.

La operación manual generalmente se utiliza con un arreglo de nido de válvulas para lo cual se instalan válvulas de compuerta.

Finalmente, para la operación automática se utiliza un arreglo con nido de válvulas las cuáles pueden ser tipo globo, tipo saunders, etc., con operador generalmente neumático aunque en algunos casos se emplea un control hidráulico.

Uno de los puntos más importantes en un equipo de intercambio iónico es NO saturar las resinas, o sea, no sobrepasar la capacidad calculada de la capacidad de intercambio, razón por la cual es muy importante instalar en la unidad un medidor de agua, éste puede ser del tipo lote (Batch) y según la necesidad o requerimiento del diseño y del sistema, puede ser con alarma y dispositivo de reposición manual ó automático, por lo menos un medidor totalmente manual que indique a los operadores la cantidad de agua que ha pasado por la unidad.

El sistema de regeneración puede consistir en un sólo tanque de almacenamiento de salmuera ó bien en dos tanques, donde el primero actúa como saturador y el otro como medi-

dor. Para los sistemas de un sólo tanque es recomendable que éstos tengan una capacidad mínima para tres regeneraciones y para el de doble tanque es recomendable diseñar para una semana de capacidad el tanque saturador y el de medición con capacidad mínima de una regeneración al máximo nivel de dosificación de sal. Se debe considerar que la salmuera saturada contiene 0.297 kg de sal por litro - de solución y que la sal pesa aproximadamente 960 kg por metro cúbico.

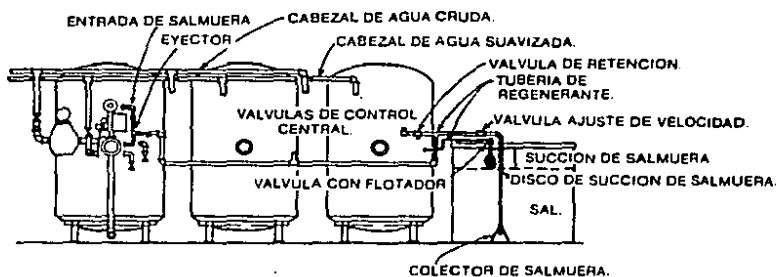


FIGURA NO. 37: CON UN SISTEMA DE UNIDADES MULTIPLES. SIEMPRE SE TENDRA FLUJO DE AGUA SUAVIZADA. UN SOLO SISTEMA DE REGENERACION DA SERVICIO A LA BATERIA DE UNIDADES Y LAS REGENERACIONES DE CADA UNA SON PROGRAMADAS PARA IGUALAR LA CALIDAD DEL AGUA.

T A B L A No. 23

\*\*\*\*\*

COMONENTE			A	B
CALCIO	ppm como	CaCO <sub>3</sub>	150	2
MAGNESIO	ppm como	CaCO <sub>3</sub>	50	1
SODIO	ppm como	CaCO <sub>3</sub>	100	297
TOTAL CATIONES	ppm como	CaCO <sub>3</sub>	300	300
BICARBONATO	ppm como	CaCO <sub>3</sub>	200	200
CARBONATO	ppm como	CaCO <sub>3</sub>	0	0
HIDROXIDO	ppm como	CaCO <sub>3</sub>	0	0
SULFATO	ppm como	CaCO <sub>3</sub>	50	50
CLORURO	ppm como	CaCO <sub>3</sub>	50	50
TOTAL ANIONES	ppm como	CaCO <sub>3</sub>	300	300
ALCALINIDAD M	ppm como	CaCO <sub>3</sub>	200	200
ALCALINIDAD P	ppm como	CaCO <sub>3</sub>	0	0
BIOXIDO DE C.	CO <sub>2</sub>		20	20
PH			7.4	7.4
SILICE	SiO <sub>2</sub>		15	15
STD *			350	370

NO VARIAN

\* Es de notar al aumento de sólidos totales disueltos debido a que el sodio -- tiene un peso equivalente mayor (23) que el del calcio (20) y el del magne-- sio (12.2).

- a) Agua cruda
- b) Agua suavizada

La suavización no solo se utiliza para tratar agua cruda - sino también es utilizada para limpieza de condensado industrial en donde las unidades son operadas con velocidades de flujo altas y remueven no sólo trazas de dureza que entran al sistema en los condensadores sino también algunos productos de corrosión.

En los sistemas de intercambio iónico, los desechos salen en forma líquida por lo que su manejo es sencillo, sin embargo, aumentan considerablemente el contenido de los sólidos totales disueltos de los efluentes que salen de la planta de tratamiento de agua. En caso de que el agua salina sea un problema, puede ser tratada con cal y carbonato de sodio para precipitar la dureza, recuperándose la sal para volver a utilizarla.

#### b) INTERCAMBIO CICLO HIDROGENO

El desarrollo de materiales que pueden ser regenerados con ácido ya que intercambian iones hidrógeno por los cationes que contiene el agua, nos dió por resultado el primer proceso químico práctico para remover sodio, potasio y amoniaco, cuyas sales son muy solubles.

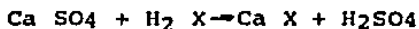
T A B L A No. 24  
 \*\*\*\*\*

<u>COMPONENTE</u>		A	B	C	D
CALCIO	ppm como CaCO <sub>3</sub>	150	Desprec.	75	Desprec.
MAGNESIO	ppm como CaCO <sub>3</sub>	50	Desprec.	25	Desprec.
SODIO	ppm como CaCO <sub>3</sub>	100	5	50	150
HIDROGENO	ppm como CaCO <sub>3</sub>	0	95	0	0
TOTAL CATIONES	ppm como CaCO <sub>3</sub>	300	100	150	150
BICARBONATO	ppm como CaCO <sub>3</sub>	200	0	50	50
CARBONATO	ppm como CaCO <sub>3</sub>	0	0	0	0
HIDROXIDO	ppm como CaCO <sub>3</sub>	0	0	0	0
SULFATO	ppm como CaCO <sub>3</sub>	50	50	50	50
CLORURO	ppm como CaCO <sub>3</sub>	50	50	50	50
TOTAL ANIONES	ppm como CaCO <sub>3</sub>	300	100	150	150
ALCALINIDAD M	ppm como CaCO <sub>3</sub>	200	0	50	50
ALCALINIDAD P	ppm como CaCO <sub>3</sub>	0	0	0	0
BIOXIDO DE C.	CO <sub>2</sub>	20	220	5*	5*
PH		7.4	2.7	7.4	7.4
SILICE	SiO <sub>2</sub>	15	15	15	15
STD		350	150	200	200

\* Después de desgasificar.

- a) Agua cruda
- b) Efluente  $H_2 X$
- c) Mezcla de agua cruda con efluente de  $H_2 X$
- d) Mezcla de  $H_2 X - Na_2 X$  ó bien  $H_2 X + NaOH$
- e) Neutralización

El efluente de  $H_2 X$  es ácido ya que contiene el bióxido - de carbono equivalente a la alcalinidad que se elimina y además con excepción de la fuga, todos los cationes del - agua han sido intercambiados por hidrógeno:



La fuerte acidez del agua tratada debe ser eliminada para que el agua sea satisfactoria para practicamente cualquier uso convencional.

El bióxido de carbono es fácilmente removido por desgasificación ya que su composición típica en la atmósfera es de menos de 1 ppm.

La acidez puede ser neutralizada utilizando un alcali, o bien por intercambio aniónico.

Existen varias opciones para neutralizar la alcalinidad, por ejemplo si no se requiere que el agua sea totalmente suavizada, el efluente del ciclo hidrógeno puede ser mezclado con agua cruda y posteriormente la mezcla puede ser desgasificada con objeto de que se alcance la alcalinidad requerida en el agua final. La columna C de la Tabla No. 24 nos da el análisis de un agua cruda mezclada con agua efluente del intercambiador ciclo hidrógeno para obtener una alcalinidad de 50 mg/lit.

Si el agua mezclada no debe tener dureza, un suavizador - de zeolita de sodio puede proporcionar la alcalinidad requerida para neutralizar la acidez del efluente del inter

cambiador ciclo hidrógeno, el análisis resultante se muestra en la columna D de la Tabla No. 24.

En ambos casos, la cantidad de efluente del intercambiador ciclo hidrógeno que debe ser mezclado se calcula utilizando la fórmula siguiente:

$$\% H_2 X = \frac{\text{reducción de alcalinidad}}{\text{electrolitos totales}} \times 100$$

En el ejemplo de la Tabla No. 24, la mezcla es:

$$\% H_2 X = \frac{200 - 50}{300} \times 100 = 50\%$$

$$\% \text{ de agua cruda } \text{ ó de } Na_2 X = 50\%$$

Otra forma de neutralizar la acidez del efluente del intercambiador ciclo hidrógeno es adicionarle un químico alcalino como por ejemplo Na OH para neutralizar al ión hidrógeno y alcanzar la alcalinidad deseada.

Este tratamiento produce un efluente con el mismo análisis mostrado en la columna D. En éste ejemplo, la dosis de sosa cáustica será igual a neutralizar 95 mg/lt de ión hidrógeno más los 50 mg/lt de exceso de alcalinidad deseada, ésto equivale a 145 mg/lt como CaCO<sub>3</sub> que son 116 mg/lt de NaOH.

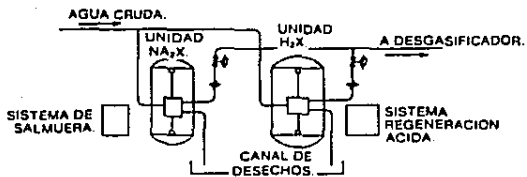
La ventaja que tienen éstas variaciones del proceso de intercambio de ciclo hidrógeno para reducir la alcalinidad - sobre la acidificación directa, es que también se obtiene una disminución de los sólidos totales equivalente a la reducción de alcalinidad como se puede ver en la Tabla No. 24.

Es por ésto que el proceso más comúnmente utilizado es el de mezclar el efluente del intercambiador ciclo hidrógeno con el efluente del intercambiador ciclo sodio y a ésto - se le conoce como suavización de flujo dividido. (Fig.38)

#### REGENERACION ACIDA DE LOS INTERCAMBIADORES CATIONICOS.

En los sistemas que hemos descrito, generalmente se utiliza resina catiónica fuerte regenerada con ácido sulfúrico y como ya mencionamos, la eficiencia real de la regeneración es muy pobre con respecto a la teórica.





**FIGURA NO 38: ESQUEMA MOSTRANDO LA MEZCLA DEL EFLUENTE ACIDO DE LA UNIDAD H<sup>+</sup>X CON EL EFLUENTE ALCALINO DE LA ZEOLITA DE SODIO A TRAVES DE CONTROLADORES DE FLUJO DISEÑADOS PARA MANTENER LA MEZCLA CORRECTA DE ACUERDO CON LAS VARIACIONES DE FLUJO.**

El desarrollo de los intercambiadores catiónicos débiles - (carboxílicos) ha traído consigo una disminución en el uso de los dealcalinizadores de flujo dividido.

Una cama con varias capas en la que se tenga primero una - capa de resina carboxilica regenerada con ácido y abajo -- una capa de resina catiónica fuerte regenerada con sal, mejora la eficiencia y disminuye los desechos. Sin embargo, el dealcalinizador de flujo dividido tiene mayor flexibilidad ya que puede operar en suministro de agua con composición variable debido a que se puede ajustar la relación de flujo  $\text{Na}_2\text{X} / \text{H}_2\text{X}$ .

La disposición final del regenerante gastado debe ser cuidadosamente estudiada ya que contiene grandes cantidades de ácido no utilizado así como sulfato de calcio en concentraciones mayores a su solubilidad lo que crea un potencial problema de lodos.

El uso de ácido clorhídrico evita la precipitación de sulfato de calcio pero en la mayoría de los casos el ácido -- clorhídrico es mucho más caro que el ácido sulfúrico.

Como se muestra en la Tabla No. 25, entre mayor cantidad de regenerante se utilice para regenerar, se obtiene un -- aumento de capacidad, sin embargo, se pierde eficiencia. -- Un segundo efecto del mayor nivel de regeneración es la -- disminución de la fuga. En el esquema de tratamiento con -- intercambio ciclo hidrógeno, (Tabla No. 24) la fuga de sodio no es importante ya que el efluente ácido es neutralizado utilizando un alcali a base de sodio.

T A B L A No. 25  
\*\*\*\*\*

Acido aplicado, Lb/pie cúbico capacidad aprox. kgr/lbs/pie cúbico	6	8
1) A una relación TE/M=3.0	12	13.5
Lb/kgr	0.5	0.6
partes de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /partes de catión	3.5	4.2
2) A una relación TE/M=2.0	13.5	16
Lb/kgr	0.45	0.5
partes de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /partes de catión	3.2	3.5
3) A una relación TE/M=1.5	15	17
Lb/kgr	0.4	0.47
partes de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /partes de catión	2.8	3.3

TE = Total de cationes

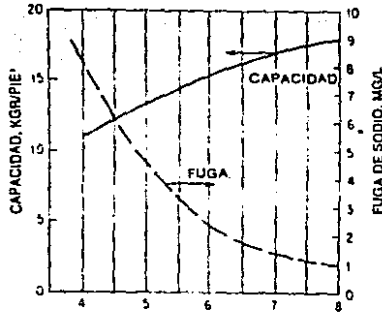
M = Alcalinidad

N O T A S

- 1) Para dealcalinización de flujo dividido, usar - -  
6 lb H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/pie cúbico.
- 2) Para desmineralización:
  - a) 6 lb H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/pie cúbico para lecho mixto.
  - b) Para sistemas de dos camas, cuando Na < 50 ppm  
usar 6 lb/pie cúbico, en donde la concentración  
sea mayor usar 8 lb/pie cúbico.

Por lo tanto, lo practico es utilizar un nivel de regeneración de 6 lb/pie cúbico (96 kg/m<sup>3</sup>) con objeto de obtener la mayor eficiencia en el uso del ácido. Sin embargo, en -- ocasiones puede necesitarse el uso de dosis mayores con -- objeto de alcanzar los requerimientos de calidad en el - - agua. La Gráfica No. 7 muestra el efecto del aumento de - - dosis de regenerante en la capacidad y en la fuga de la undad.

GRAFICA No. 7



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> UTILIZADO, LB/PIE<sup>3</sup>  
COMPORTAMIENTO TÍPICO DE UN INTERCAMBIADOR CICLO H CON  
FLUJO A CO-CORRIENTE Y RESINA SULFONICA ACIDA.

## USO DE INTERCAMBIADORES CATIONICOS DEBILES.

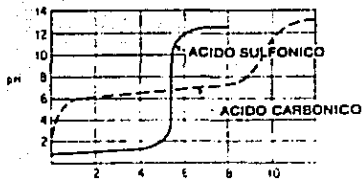
El aprovechamiento del regenerante ácido se puede aumentar utilizando sistemas con intercambiadores carboxílicos. En tales sistemas, la cama de intercambio carboxilica se dimensiona para reaccionar con la dureza ó alcalinidad -- del agua, cualquiera que sea la menor; y el intercambiador catiónico fuerte se diseña para reaccionar con los cationes de balance. La unidad de intercambio carboxilica opera con una eficiencia muy cercana a la teórica, aproximadamente 0.15 lb/kg (1kg/kg). La Gráfica No. 8 muestra esquemáticamente el diferente comportamiento de una resina de intercambio tipo carboxilico comparado con el de una resina de intercambio tipo sulfónico.

Los intercambiadores carboxílicos tienen una capacidad -- típica de hasta 70 kgr/pie cúbico (3.2 N) pero usualmente su capacidad de operación es en el rango de 20 a 40 kgr/pie cúbico (0.9-1.8N); ésto comparado con el rango en el que opera la resina catiónica tipo sulfónico de sólo 12-18 kgr/pie cúbico (0.6 a 0.9 N) puede ilustrarnos la diferencia entre ambas.

Los resultados del tratamiento siempre son los mismos independientemente de si se utiliza una resina catiónica -- fuerte ó si se utiliza la combinación de resina catiónica fuerte con resina catiónica débil (carboxilica).

La ventaja de utilizar el sistema combinado es que la catiónica débil reduce los costos de operación debido a un mejor aprovechamiento del ácido de regeneración y como consecuencia una reducción en la cantidad de desechos a tratar y menor cantidad de exceso de ácido que se tira al -- drenaje. Una vez más el ahorro de químicos debe balancearse con el costo del equipo (inversión inicial) el -- cual debe ser más sofisticado por el uso de dos tipos de resina. Algunos sistemas incluyen en un mismo recipiente capas de ambas resinas; ésto no es muy recomendable pues la resina catiónica (carboxilica) débil es muy ligera lo que dificulta su limpieza (retrolavado) además de --

GRAFICA No. 8



CURVAS DE TITULACION DE LAS RESINAS CATIONICAS.  
MILIEQUIVALENTES DE ALCALI ADICIONADOS POR GRAMO.

que la regeneración de ambas resinas debe hacerse por separado para evitar la precipitación de sulfato de calcio.

Regeneración a contracorriente de las unidades H<sub>2</sub> X. Otra opción que puede mejorar la operación de las unidades H<sub>2</sub> X, es la regeneración a contracorriente. La Tabla No. 26 - - muestra una comparación del comportamiento de una unidad - regenerada a co-corriente y otra regenerada a contracorriente.

T A B L A 26  
\*\*\*\*\*

<u>OPERACION</u>	<u>CO-CORRIENTE</u>	<u>CONTRACORRIENTE</u>
REGENERACION:		
Acido, Lb/pie cúbico	6.0	3.7
concentración	2% y 4%	2%
CAPACIDAD:		
Kgr/pie cúbico	7.7	14.5
Lbs H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /kgr	0.78	0.26
REGENERACION:		
Acido consumido, como	520%	170%
% del teórico		

Ambas unidades operando para obtener la misma fuga, de sodio, regenerando con ácido sulfúrico y además ambas conteniendo la misma clase de resina catiónica fuerte.

Aunque el sistema a contracorriente es un poco más sofisticado sin embargo, el aumento de eficiencia y la mejor calidad lo hacen atractivo.

## PROCESOS DE INTERCAMBIO ANIONICO.

La primera reacción que analizamos fue la de remoción de - alcalinidad utilizando una resina catiónica fuerte regenerada con sal; este proceso es práctico y simple ya que reduce la alcalinidad sin utilizar ácido y como regenera con salmuera, el manejo de químicos es muy simple. El intercambiador aniónico ciclo cloruro remueve tanto a los sulfatos como a los bicarbonatos y debido a que generalmente la remoción de sulfatos no es la finalidad, esto implica un costo adicional a la operación del sistema.

En algunas operaciones de tratamiento de aguas puede ser - importante la remoción de sulfatos, lo cual se puede lograr con el mismo sistema ya mencionado: intercambiador -- catiónico ciclo sodio e intercambiador aniónico ciclo cloruro. Debido a que la remoción de sulfato es un poco más selectiva que la reducción de bicarbonatos esto provoca -- que la eficiencia de ésta operación sea mucho mayor que la del proceso de dealcalinización.

Aunque la mayoría de las plantas suavizan el agua antes de dealcalinizarla en un intercambiador aniónico, esto no es estrictamente necesario. Por ejemplo: el agua de repuesto para torres de enfriamiento puede ser dealcalinizada en un intercambiador aniónico sin haberla suavizado antes.

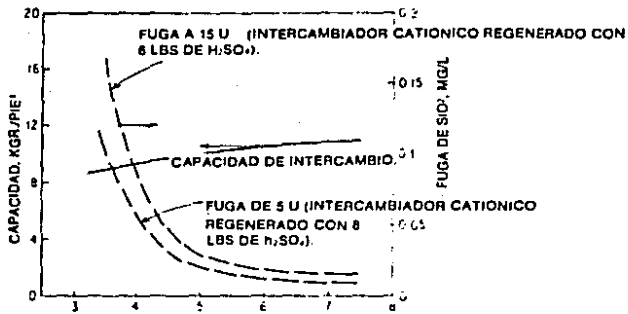
En tratamiento de agua la forma de los intercambiadores -- aniónicos que más se utiliza es la hidróxido, utilizando -- sosa cáustica para regenerarla; y el proceso que más utiliza la resina aniónica fuerte es el de desmineralización en el que el intercambiador aniónico va después del intercambiador catiónico ciclo hidrógeno. En la desmineralización los aniones que lleva la corriente que sale del intercambiador catiónico son intercambiados por hidróxidos, o sea, que si hay cationes presentes como por ejemplo, sodio; -- el efluente va a contener hidróxido de sodio siendo éste -- el factor más prominente que afecta la calidad del agua -- desmineralizada final. Cuando el agua desmineralizada es utilizada para repuesto a calderas, la fuga de sílice tiene primordial importancia y la fuga de sodio afecta proporcionalmente a la fuga de sílice.

La Gráfica No. 9 muestra la calidad de agua desmineralizada que se puede obtener utilizando una resina aniónica fuerte -- mente básica.

La Tabla No. 27 nos da las capacidades de las resinas de -- intercambio fuertemente básicas.



GRAFICA No. 9



NaOH UTILIZADA, LB/PIE A 90°F  
EFECTO DEL NIVEL DE REGENERACION CAUSTICA EN LA  
CAPACIDAD Y FUGA DE SILICE EN UN DESMINERALIZADOR DE SOS  
CAMAS CON FLUJO A CO-CORRIENTE Y DESGASIFICADOR.

Capacidad de intercambio fuertemente básico en la desmineralización (regenerada con sosa a 95°F y con 90 minutos de tiempo de contacto).

NaOH lb/pie cúbico	Cap. kgr/pie cúbico	Lb/kgr	SiO <sub>2</sub> Final mg/lit
3.5	10	0.35	0.6
5.0	12	0.42	0.3

NOTAS : La fuga de SiO<sub>2</sub> está basado en una carga al -- anión de 100% SiO<sub>2</sub>, agua a 75°F y conductividad final de 3 micromhos.

Se debera proratear de acuerdo a las condiciones reales:

- 1) Si en el influente a la unidad aniónica el SiO<sub>2</sub> solo es el 10% del total de aniones, el SiO<sub>2</sub> final -- será solamente el 10% del valor mostrado.
- 2) Si la temperatura del agua influente es 90°F, la -- fuga de silice aumentará 50%; y a 50°F la fuga disminuirá 50%.
- 3) Si la conductividad del agua final es 3 micromhos -- mayor, la fuga de SiO<sub>2</sub> aumentará aproximadamente -- 20% por cada aumento de 5 micromhos.
- 4) Al utilizar éstos datos, estimar la cantidad de -- agua que se produce a partir de la capacidad y de -- la carga total a la unidad aniónica, lo que es -- igual a la suma de todos los aniones que entran a -- la unidad de intercambio. Si existe un desgasifica -- dor en el sistema para reducir el CO<sub>2</sub> antes del in -- tercambiador aniónico fuerte, ésto reduce la carga en la resina aniónica fuerte.

## REFINAMIENTO DEL PROCESO

Si la calidad del agua que se produce en cualquiera de los sistemas que hemos visto no cubre los requerimientos, se pueden utilizar otros sistemas alternativos de tratamiento.

La alternativa más obvia es la instalación de un segundo paso de desmineralización para pulir el agua producida en el primer paso.

Otra alternativa es el uso de un desmineralizador de cama mezclada ya sea como primer paso ó como pulidor; en éste tipo de unidad las resinas catiónicas y aniónicas son íntimamente mezcladas después de la regeneración, dándose un efecto de desmineralización en cientos de pasos. (Fig.39)

Otras alternativas incluyen mejoras al diseño como son: -- regeneración a contracorriente y uso de pretratamiento para reducir la carga al sistema de intercambio iónico.

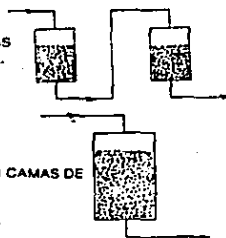
Uno de los procedimientos que más se utiliza para reducir la carga al intercambiador aniónico es remover el bióxido de carbono por desgasificación en tal forma que ya no requiere ser removido por intercambio iónico.

En los sistemas de desmineralización también pueden ser instalados intercambiadores débilmente básicos tanto para quitarle carga al intercambiador fuertemente básico como para mejorar la economía de operación.

Los intercambiadores débilmente básicos sólo remueven los ácidos minerales fuertes, como son el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico, y el alcalí que se utiliza en la regeneración neutraliza a los ácidos absorbidos con una eficiencia cercana al 100%.

Existen numerosas posibilidades para el ingeniero diseñador en la definición de un sistema de desmineralización -- que sea adecuado a el agua que se está procesando, a la -- operación económica de la planta y que cumpla con la calidad de agua que se requiere en el proceso. (Figura 40)

(A) CONVENCIONAL: INTERCAMBIADOR DE DOS CAMAS  
CATIONICA—ANIONICA.



(B) DESMINERALIZACION MULTITAPAS CON CAMAS DE  
RESINA ANIONICA Y CATIONICA MEZCLADAS.

FIGURA NO. 39: DESMINERALIZACION DE CAMA MEZCLADA.

ESQUEMA.	REMOCION		
	CATIONES.	ANIONES FUERTES.	ANIONES DEBILES.
<p>①</p> <p>DOS CAMAS</p>	By SCR	By WBR	None
<p>②</p> <p>Two bed</p>	1. By SCR 2. By WCR + SCR in MB	By SBR	By SBR in MB
<p>③</p> <p>CAMA MEZCLADA</p>	By SCR	By SBR	
<p>④</p> <p>TRES CAMAS</p>	By SCR	By WBR	By SBR
<p>⑤</p> <p>Three bed</p>	By WCR + SCR in MB	By WBR	By SBR in MB
<p>⑥</p> <p>DOS CAMAS CON DG</p>	1. By SCR 2. By WCR + SCR in MB	By SBR By SBR in MB	By DG + SBR By DG + SBR in MB
<p>⑦</p>	1. By SCR 2. By WCR + SCR in MB	By WBR By WBR	By DG + SBR By DG + SBR in MB

SCR: RESINA CATIONICA FUERTE  
WCR: RESINA CATIONICA DEBIL  
SBR: RESINA ANIONICA FUERTE  
WBR: RESINA ANIONICA DEBIL  
DG: DESGASIFICADOR  
MB: CAMA MEZCLADA

FIGURA NO. 40 TIPOS BASICOS DE DESMINERALIZACION Y RESINAS UTILIZADAS.

La Tabla No. 28 nos da algunas reglas generales para la --  
selección de los componentes individuales del sistema de --  
desmineralización, basadas principalmente en una operación  
económica.

Debido a que el intercambiador débilmente básico, simple--  
mente se regenera por neutralización de los ácidos minera--  
les absorbidos, una gran variedad de alcalis pueden reali--  
zar ésta función.

T A B L A No. 28

\*\*\*\*\*

FLUJO gpm	CANTIDAD DE IMPUREZAS A REMOVER mg/lt			RESINA REQUERIDA			UNIDADES A UTILIZARSE				
	FMA	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	C	BD	BF	C	DG	A	LM	
1 *	*	NINGUNO	NINGUNO	X	X	-	(1)	X	-	X	-
							(2)	-	-	-	X
2 *	*	*	NINGUNA	X	X	-	(1)	X	X	X	-
							(2)	-	X	-	X
3 0-20	*	*	*	X	-	X	(1)	X	-	X	-
							(2)	-	-	-	X
4 20-50	*	0.50	*	X	-	X	(1)	X	-	X	-
							(2)	-	-	-	X
5 MAS DE 100	0-100	MAS DE 100	*	X	-	X	(1)	X	X	X	-
							(2)	X	X	-	X
6 MAS DE 100	MAS DE 200	MAS DE 100	*	X	X	X	(1)	X	X	X	-
							(2)	X	X	X	X

NOTAS: a) \* = cualquiera; C- catión; A= anión, Dg= desgasificador; LM= lecho mixto; BD= base débil, BF= base fuerte; FMA= acidez mineral libre (SO<sub>4</sub> + Cl + NO<sub>3</sub>).

b) Números entre parentesis (1) planta con multicamas; 2) con lecho mixto para obtener un efluente de 1 micromho.

c) Para rangos intermedios (50-100 gpm de flujo; 50-100 ppm de CO<sub>2</sub>; y 100-200 ppm de FMA) se requiere una mayor evaluación para balancear costos de inversión y de operación.

La Tabla 29 muestra la capacidad aproximada de éstos inter  
cambiadores de acuerdo con el regenerante utilizado.

T A B L A No. 29

\*\*\*\*\*

<u>QUIMICO</u>	<u>DOSIS</u>	<u>CAPACIDAD</u>	<u>USO</u>
	Na/pie cúbico	Kgr/pie cúbico	lb/kgr
NH <sub>3</sub>	1.5	20.0	0.08
NaOH	3	21.3	0.14
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.6	19.6	0.34

N O T A : Capacidad basada en relación 1:1 de H Cl a --  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### Consideraciones de tratamiento de los efluentes.

Un factor primordial consideración en la selección de cual  
quier proceso de intercambio iónico son los desechos que --  
se obtienen por la regeneración de la cama de resina. El  
efluente puede ser reutilizable como en el caso del dese--  
cho que se produce durante el retrolavado o bien puede ser  
un generador de problemas de manejo como lo es el desecho  
de ácido gastado que se produce durante la regeneración del  
intercambiador catiónico. El tratamiento adecuado de cada  
uno de los desechos que se producen, requiere ser evaluado  
para seleccionar el sistema más adecuado.

EQUIPO REQUERIDO: Se puede decir que prácticamente casi --  
todas las resinas de intercambio iónico se usan en colum--  
nas verticales de cama fija y generalmente están contenidas  
dentro de tanques cilindricos que varían en su diámetro --  
desde pocos centímetros hasta varios metros, la mayoría --  
están construidos de acero al carbón con un recubrimiento  
interior que por lo general es hule vulcanizado, ya que en  
su operación y reacondicionamiento de la resina se implica



el uso de soluciones potencialmente corrosivas.

El diseño y operación de las columnas de intercambio iónico proviene de la experiencia con filtros de arena, pero debido al hecho de que éste proceso ocurre en toda la cama, y - la principal diferencia está en la necesidad esencial de una distribución efectiva del flujo en todas las direcciones, - el tanque desmineralizador, ya sea catión ó anión, deberá - contar con distribuidores al igual que los que tiene el - equipo de suavización por intercambio iónico, con la diferencia de que cuando se use una cama soporte para la resina, ésta cama soporte deberá ser de carbón antracita ya que la grava puede desprender sílice, lo que afectará los resultados de la desmineralización.

Para las alturas de cama se utilizan las mismas condiciones mínimas que en los suavizadores y en éstos casos, para las unidades anionicas se debe dejar un espacio libre de 100% - ya que la densidad de la resina aniónica es mucho menor y - cualquier descuido en el retrolavado puede enviarla al drenaje.

La operación de éstos equipos es igual a la de los suavizadores y se pueden usar los mismos tipos de válvulas y arreglos de tuberías, sólo que al igual que los tanques, las - válvulas y tuberías deberán de ser de materiales resistentes a la corrosión o bien de acero al carbón recubierto interiormente de hule o algún plástico.

Al igual que en los equipos suavizadores es de gran importancia contar con un sistema de medición de agua con el fin de no saturar las resinas, el cual puede ser de diferentes tipos, dependiendo principalmente del grado de exactitud y control que se desee en el sistema. Además es necesario -- contar con indicadores de presión y con indicador de conductividad en el efluente del sistema, ya que de ésta manera -- se podrá saber si el agua producida está cumpliendo con el análisis deseado.

Los gases que se encuentran disueltos en el agua en su mayoría son bióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, amoníaco, oxígeno y cloro. La remoción de éstos gases después de la desmineralización puede proteger al desmineralizador ó comple-mentar su trabajo.

Los métodos para remover los gases son: aerea--ción (abierta y forzada con ventilador), dearea--ción con agua fría ( a vacío), deareaación con --agua caliente (calentador), oxidación con quí--micos, intercambio aniónico (regenerada con agen--tes oxidantes) y absorción.

La aereación es utilizada para remover todos los gases con excepción del oxígeno disuelto, de hecho el contenido de oxígeno generalmente aumenta durante la aereación.

Durante la aereación abierta, el agua es dispersada en gotas pequeñas ó en delgadas películas - las cuales son sometidas a la acción del aire -- del viento ó de corrientes de aire.

En la aereación forzada, el aereador es un recipiente cerrado en sus paredes y el aire es suministrado a través de un ventilador lo cual mejora la eficiencia de la remoción de los gases.

En la deareaación con agua fría (a vacío) no se utilizan corrientes de aire, pero el agua es sometida a vacío, alcanzando a ebulir lo cual provoca que "suelte" al oxígeno disuelto y a los demás gases; éste sistema disminuye la corrosión - y permite proteger a la resina aniónica del des--mineralizador.

El deareador con agua caliente (calentador) también remueve al oxígeno disuelto y a los demás - gases y lo hace en forma más eficiente que el --deareador a vacío, sin embargo, como opera a una presión mayor a la atmosférica, la temperatura - de saturación es de un orden mayor a 212°F y tomando en consideración que las resinas aniónicas no pueden operar a temperaturas tan altas; éste tipo de deareador generalmente se utiliza después del desmineralizador.

La oxidación por adición de productos químicos - elimina algunos gases solo que debido al alto -- costo de los químicos, solo se utiliza cuando -- se trata de remover pequeñas cantidades de gases el intercambio catiónico ciclo hidrógeno sólo se utiliza para remover amoniaco cuando se tiene en forma de amonio ionizado.

Las resinas de intercambio aniónico han sido utilizadas para remover el oxígeno disuelto cuando no se dispone de un deareador, sin embargo, los costos de su operación son muy altos.

#### LEYES DEL COMPORTAMIENTO DE LOS GASES.

Para entender el mecanismo de remoción de los gases es necesario recordar algunas de las leyes que han sido desarrolladas para describir su comportamiento.

LEY DE BOYLE.- La presión de un gas es inversamente proporcional al volumen cuando la cantidad (masa) del gas y su temperatura se mantienen constantes.

#### LEY DE CHARLES.-

La presión de un gas es directamente proporcional a la cantidad (masa) de gas cuando la temperatura y el volumen del mismo se -- mantienen constantes.

#### LEY DE DALTON.-

La presión total que ejerce una mezcla de - gases es igual a la suma de las presiones - parciales de cada gas. Cada gas actua en - forma separada e independiente de los demás gases; esto se debe a que el espacio intermolecular es tan grande que los gases no interfieren entre sí. De acuerdo a la Ley -- de Charles, la presión parcial de cada gas es determinada por la cantidad (masa) del - gas en la mezcla.

#### LEY DE HENRY.-

La solubilidad de un gas en el agua es directamente proporcional a la presión parcial - del gas en contacto con el agua.

La solubilidad de los gases disminuye conforme la temperatura del solvente aumenta. Cuando el agua alcanza su temperatura de saturación (punto de ebullición a la presión a la que se encuentra), todos los gases no combinados se vuelven teóricamente insolubles pudiendo ser removidos.

Se dice que los gases están en forma no combinada en la medida que no se encuentran ionizados y que no reaccionan químicamente para combinarse con los iones del solvente.

El oxígeno en solución nunca se combina, sin embargo, otros gases como son el bióxido de carbono, el sulfuro de hidrógeno y el amoniaco, reaccionan parcialmente con los iones del solvente. En el caso de éstos últimos gases, el aumento de moléculas "libres" puede requerir un cambio de pH para poder removerlas completamente.

De lo anterior podemos deducir que la solubilidad de los gases puede ser disminuida con objeto de removerlos completamente del agua de varias maneras:

- Disminuyendo su presión parcial adicionando otro gas a la mezcla que está en contacto con el agua como en la aereación (el aire entra a la mezcla diluyendo a los otros gases que la componen).
- Disminución de la presión total, como en la deaeración con agua fría (a vacío) (el agua ebulle a una determinada presión de vacío y el vapor de agua que se forma actúa como diluyente de los demás gases, la que disminuye sus presiones parciales).
- Disminuyendo la presión parcial por calentamiento del agua al punto de ebullición correspondiente a la presión del vapor introducido como en la deaeración con agua caliente (el vapor diluye a los gases que están en contacto con el agua liberándolos y mismos que son verteados).

#### a) REMOCION DE BIOXIDO DE CARBONO

El agua de lluvia y la mayoría de los suministros de agua superficiales, contienen pequeñas cantidades de bióxido de carbono (aproximadamente menos de 5ppm), pero las aguas subsuperficiales, como las de pozo, generalmente contienen cantidades apreciables de

bióxido de carbono que van de cinco a varios cientos de partes por millón siendo la principal fuente de - ésto la materia orgánica en descomposición.

Solo una parte del bióxido de carbono disuelto en el agua permanece en forma no combinada ya que una parte se combina con los carbonatos del suelo como por - ejemplo el carbonato de calcio y el bióxido de carbono reacciona con el carbonato para producir alcalinidad de bicarbonato; el bióxido de carbono que esta combinado así se llama "medio combinado" y sólo una parte de éste bióxido de carbono combinado puede ser removido por aereación o por deaereación. El bióxido de carbono no combinado puede ser removido completamente por aereación o por deaereación fría o caliente. Este bióxido de carbono libre, abate el valor del ph del agua aumentando su corrosividad (Gráfica No. 1)

En el primer paso de la desmineralización (intercambio -- catiónico ciclo hidrógeno) los bicarbonatos se convierten a ácido carbónico el cual se descompone en bióxido de carbono gaseoso y agua, el bióxido de carbono que se forma -- puede ser removido en forma mecánica por aereación ó por deaereación en frío (a vacío); esta remoción mecánica generalmente es rentable en grandes plantas desmineralizadas antes de que el agua entre al segundo paso (intercambio aniónico ciclo hidróxido) ya que se reduce la carga a la unidad aniónica y se disminuye los costos por concepto de remoción química de los gases.

A los aereadores que remueven el bióxido de carbono libre, entre los intercambiadores catiónico y aniónico se les -- llama "desgasificadores" ó "descarbonatadores". Estos -- equipos son menos costosos que los deaereadores a vacío, -- sin embargo, como éstos últimos remueven además del bióxido de carbono al oxígeno disuelto, disminuyen la corrosividad del agua lo que ha hecho que cada vez tengan mayor aceptación.

#### - AEREADORES (DESCARBONATADORES)

Cuando los descarbonatadores son utilizados para -- aerear los efluentes ácidos de la unidad de intercambio catiónico (primer paso de la desmineralización) deben ser fabricados de material resistente al ácido; por lo tanto, el cuerpo de la torre descarbonatadora debe ser construido de madera o de acero recubierto con hule. Si el descarbonatador es de madera puede ser cuadrado con laterales de plieques de madera, --

sin embargo, generalmente son redondos con duelas de madera de 2 a 3 pulgadas de espesor, unidas por medio de anillos o flejes de acero. Las maderas más utilizadas son el ciprés y el pino. La figura No. 41 muestra un típico descarbonatador de madera con empaque de tablillas de madera llamadas "relleno" sobre el cual el agua escurre desde un distribuidor superior de acero inoxidable, por otro lado el aire entra por la parte de abajo y fluye hacia arriba para ponerse en contacto a contracorriente con el agua.

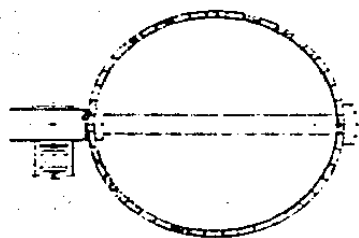
El tubo distribuidor y el relleno dividen al agua en pequeñas gotas ó películas exponiendo nuevas superficies a la fase gaseosa; el relleno también sirve para agitar el agua por salpiqueo lo cual permite fácilmente desprender los gases disueltos del agua; ésta agitación contrarresta la tendencia del agua a retener a las burbujas de gas por efecto de la tensión superficial y la viscosidad. La altura empacada también proporciona el tiempo de residencia necesario para que se alcance la solubilidad de equilibrio del gas en el agua. Debido a que para alcanzar el equilibrio completo se requiere un tiempo de residencia muy alto y una columna empacada muy larga, siempre se tiene en el efluente algo de gas en solución aún cuando de alcanzarse el equilibrio, el gas sería insoluble a la temperatura y presión dadas.

En lugar del relleno de madera se puede utilizar anillos Rasching de cerámica, mismos que se prefieren porque proporcionan mayor superficie de contacto y por lo tanto el equilibrio es alcanzado más rápidamente que con el relleno de madera, permitiendo que las torres descarbonatadoras sean más cortas.

La altura de relleno requerida aumenta conforme: 1) aumenta la cantidad de  $CO_2$  en el influente, 2) menor la cantidad de  $CO_2$  requerida en el efluente, 3) menor temperatura del agua influente.

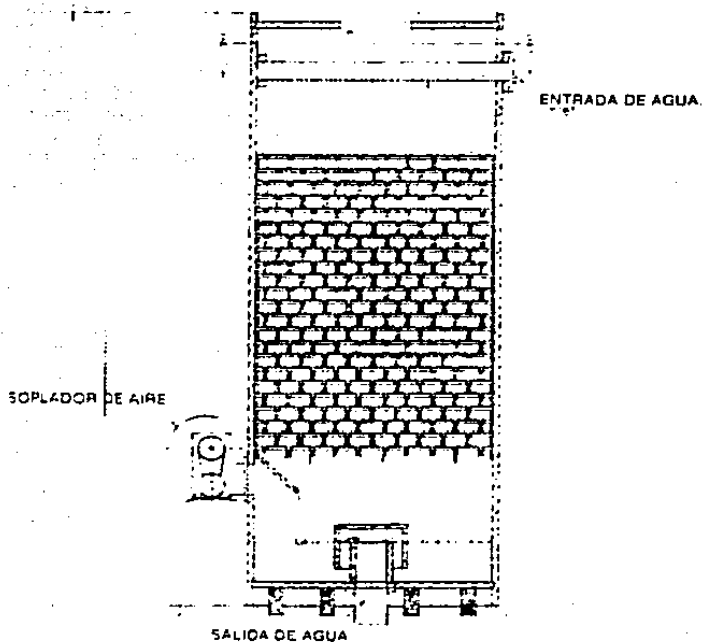
Generalmente se busca tener un efluente con no menos de aproximadamente 10ppm de  $CO_2$  plantas pequeñas y de 5 ppm para plantas grandes, la temperatura de diseño del agua usualmente se toma menor a  $50^\circ F$  aún cuando durante el invierno por un corto lapso de tiempo, el agua alcance temperaturas menores.

Durante los períodos de agua fría, el  $CO_2$  efluente será solo un poco mayor a 5 ppm.



SECCION A - A

SALIDA DE AIRE.



SOPLADOR DE AIRE

ENTRADA DE AGUA.

SALIDA DE AGUA

FIGURA NO 41 DESCARBONATADOR DE MADERA

Generalmente, la resina de intercambio aniónico puede remover químicamente éstas pocas ppm excedentes a un costo menor que construir un descarbonatador mucho más grande para eliminarlos mecánicamente.

Los descarbonatadores son diseñados con flujos de 20 a 30 gal/minuto por pie cuadrado de área y la altura del relleno con anillos Rasching varía de 5 a 15 -- pies.

Por ejemplo: La altura de relleno será de 7 a 8 pies para reducir de 100 ppm a 5 ppm el bióxido de carbono a una temperatura de 50°F.

La cámara superior de esparcido de agua y la cámara de sopladores de aire del fondo, adicionan de 5 a 6 pies al descarbonatador.

Abajo de la cámara de soplado de aire se debe incluir un almacenamiento para agua descarbonatada el cual debe tener 1 ó 2 minutos de tiempo de residencia y servir como tanque de succión para las bombas del descarbonatador.

La capacidad del soplador será de 2 a 3 pies cúbicos std por minuto de aire por cada galón por minuto de agua tratada a una presión de aire de 2 a 4 pulg. de agua, dependiendo de la altura del relleno. (Fig. 42)

#### - DEAREADORES DE AGUA FRÍA (A VACÍO)

La solubilidad de un gas en un líquido aumenta con la presión parcial del gas y disminuye con la temperatura del agua.

En la deaeración con agua fría, el agua alcanza su punto de ebullición sin calentarla sino bajándole la presión utilizando un equipo generador de vacío. El vapor que se forma, es mezclado con los gases incondensables diluyéndolos y abatiendo la presión parcial de cada uno de los gases.

La agitación y la superficie de contacto se obtienen por esparcido del agua a través de un distribuidor superior que provoca que el agua escurra a través de un relleno de anillos Rasching. El equipo productor de vacío extrae por el fondo la mezcla de vapor de agua y gases incondensables, aunque en algunos diseños se extraen por el domo. (Figs. 43 y 44).



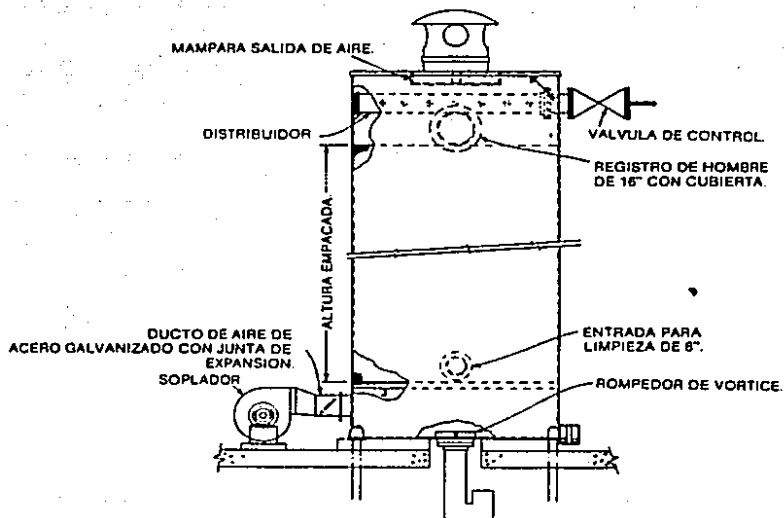
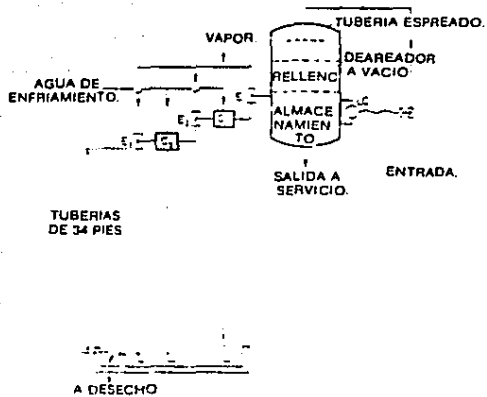


FIGURA NO. 42: DESCARBONADOR DE FIBRA DE VIDRIO.



**FIGURA NO 44 DEAREADOR A VACIO CON SISTEMA DE EYECTORES DE TRES PASOS. E<sub>1</sub>: EYECTOR DEL PRIMER PASO. E<sub>2</sub>: EYECTOR DEL SEGUNDO PASO. E<sub>3</sub>: EYECTOR DEL TERCER PASO. C<sub>1</sub>: PRIMER CONDENSADOR. C<sub>2</sub>: SEGUNDO CONDENSADOR. LC: CONTROLADOR DE NIVEL.**

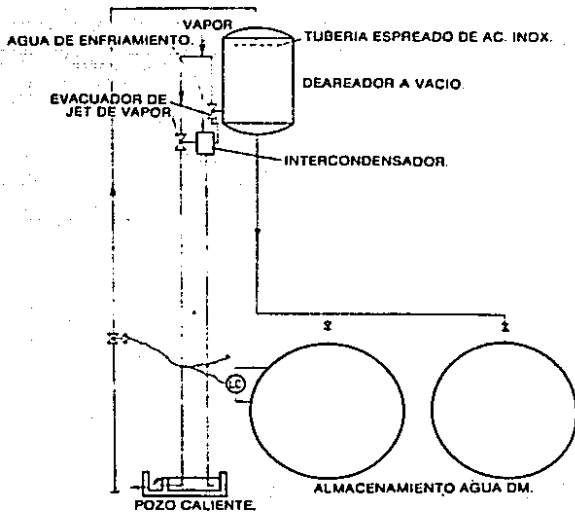


FIGURA NO. 43: DEAREADOR A VACIO CON SISTEMA DE EYECTORES EN DOS PASOS.

La cantidad de vapor de agua e incondensables que se sacan ó la velocidad de evacuación influencia la cantidad de bióxido de carbono y oxígeno que quedan permanentes; entre más alta sea la velocidad de evacuación, menor cantidad de residuos y menor altura de relleno se requiere; sin embargo, entre mayor velocidad de evacuación mayores serán las bombas de vacío; por tanto, el diseño más económico debe ser seleccionado después de haber realizado algunos cálculos de prueba con los que se pueda hacer una comparación entre los costos -- de inversión inicial y los de operación.

El equipo más económico para producir vacío es el eyector de vapor o el evacuador Steam jet. Cuando no se disponga de vapor se puede utilizar una bomba de vacío. En éstos casos, debido a que las bombas de vacío son muy costosas, se debe mantener al mínimo la velocidad de evacuación, lo que provoca tener presiones parciales altas y con ello altas concentraciones de bióxido de carbono y oxígeno en el gas, ésto también hace crecer en forma proporcional la altura del relleno.

En las plantas grandes que utilicen bombas de vacío -- puede justificarse el uso de varios pasos de deareadores, dividiendo el tanque en dos ó tres pasos ó compartimientos, con drenes sellados entre ellos.

Consecuentemente, siempre que un deareador de un paso con un sistema generador de vacío con bombas requiera más de 10 HP, puede ser económico el uso de un sistema multipasos.

Ya que es más difícil remover el bióxido de carbono -- que el oxígeno, los principales factores que influyen en el diseño de los deareadores a vacío son: la cantidad total de bióxido de carbono gaseoso a remover y la temperatura mínima del agua.

El diámetro del deareador a vacío es determinado por -- los flujos de carga los cuales son de 30 a 50 gal por minuto por pie cuadrado de área. Entre mayor sea la --

carga seleccionada, mayor altura de relleno se requiere para alcanzar el bajo contenido requerido de bióxido de carbono y oxígeno en el efluente; más aún, se debe cuidar que la carga no sea tan grande que llegue a inundar al relleno. Si es necesario tener cargas grandes, se pueden utilizar anillos Rasching de mayor tamaño que los tradicionales de una pulgada de diámetro.

En la parte por encima del relleno se deben dejar varios pies de altura libre para la sección de esparcido y en la parte por debajo del relleno se debe dejar suficiente espacio para: la salida del vapor; para dren del relleno cuando las válvulas de flotador se cierren y para almacenar el agua.

- COMBINACION DE DESCARBONADOR Y DEAREADOR A VACIO.

Cuando se requiere remover grandes cantidades de bióxido de carbono dejando pequeños residuos; el uso de un descarbonador antes de un deareador a vacío puede ser económico, sobre todo si se utilizan bombas de vacío.

El descarbonador reduce parcialmente el bióxido de carbono no combinado y el deareador a vacío completa su remoción. La Figura No. 45 muestra el diseño de uno de éstos equipos.

b) REMOCION DE OXIGENO.

El oxígeno disuelto en el agua es el responsable de la corrosión del acero, particularmente cuando el agua está a alta temperatura. Es por esto que la remoción del oxígeno es muy importante; sobre todo cuando se trata de agua que se alimentará a calderas con objeto de proteger tanto a las tuberías como a la caldera de la corrosión provocada por el oxígeno.

La remoción del oxígeno del agua fría se realiza con deareación a vacío y para remover el oxígeno del agua caliente se utiliza el deareador de agua caliente ó calentadores deareadores.

- DEAREADORES DE AGUA CALIENTE (CALENTADORES DEAREADORES).

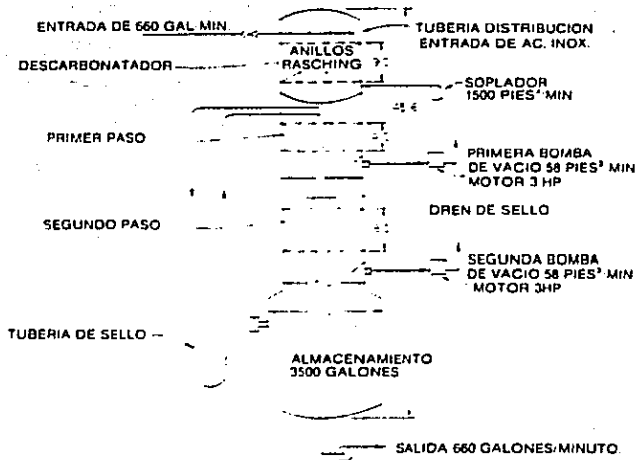


FIGURA NO. 45. COMBINACION DE UN DESCARBONATADOR Y UN DEAREADOR A VACIO.

En estos deareadores, el agua es calentada con vapor hasta la temperatura de saturación (temperatura de ebullición a la presión que opera el equipo). Al diluirse los gases incondensables con el vapor generado, se reduce la presión parcial de los gases para que finalmente el vapor se condense y los gases se venteen.

La Figura No. 46 muestra un calentador deareador; es te diseño consta de dos calentadores internos en serie: el precalentador donde entra el agua, que se encuentra en el domo del recipiente y es del tipo jet ó esreado; el segundo calentador consisten en una pila de charolas que tienen bordes largos que producen un adecuado escurrimiento y además un área superficial de contacto suficiente para que el agua entre en contacto con el vapor y puedan desprenderse los gases. La pila de charolas está dentro de una cámara interna la cual protege al recipiente de acero de la corrosión producida por la deareación. Las charolas están fabricadas en acero inoxidable. Estas charolas calientan en su parte superior y llevan aire en su parte inferior. El vapor entra a través de unas puertas a la pila de charolas con flujo descendente y en forma paralela al agua y cuando ésta última se calienta el vapor vuelve a fluir hacia arriba para precalentar el agua en el precalentador de esreado; así que el vapor más puro se utiliza primeramente en el calentador de charolas.

El agua esreada en el precalentador desprende a la mayoría de los gases incondensables; después de precalentada, el agua entra a través de sellos al compartimiento de las charolas. Los sellos son barreras al paso de los gases de la sección del precalentador a la cámara de las charolas con objeto de evitar la recontaminación del agua.

El agua deareada cae al área de almacenamiento que se encuentra en la parte baja del deareador; el agua en el almacenamiento se encuentra bajo una nube de vapor puro para evitar la contaminación del agua.

El precalentador calienta al agua a una temperatura cercana al punto de ebullición, por lo que muy poco vapor es introducido a la cámara de charolas, de hecho la mayoría del vapor no contaminado se utiliza para "lavado" asegurando la remoción final de las trazas de oxígeno.

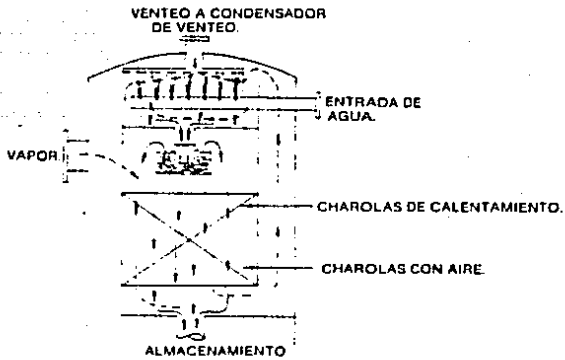


FIGURA NO. 46. CALENTADOR DEAREADOR DISEÑO DE CHAROLAS VERTICAL. ESQUEMA EN ELEVACION.



El contenido de oxígeno en el agua deareada es de no más de 0.005 ml de oxígeno por litro de agua (equivalente a menos de 8 ppb). Si la alcalinidad de bicarbonato es mayor de 5 ppm, el bióxido de carbono se reduce a cero; la temperatura del agua deareada es la de ebullición correspondiente a la presión del vapor.

Existen otros dos tipos de deareadores: en uno el flujo de vapor es cruzando las pilas de charolas y en el otro, el flujo de vapor es a contracorriente con respecto al del agua, sin embargo, el flujo paralelo del agua y el vapor (Figura 46) tiene la ventaja de que el agua tiene una buena distribución a través de la pila de charolas sin alterar el flujo del vapor; además de que se evitan los golpes de ariete y el entrapamiento de agua.

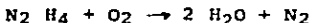
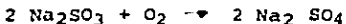
En cualquiera de éstos aereadores, los gases que se ventean, primero pasan a través de un condensador de venteo interno de acción directa, donde la mayoría del vapor utilizado en exceso y el vapor de agua formado se condensan y los gases incondensables son venteados a la atmósfera a través de una válvula de venteo. Actualmente, el condensador interno ha sido reemplazado por el condensador tubular externo.

Para manejar grandes cantidades de agua, el recipiente del deareador se hace horizontal. Se obtienen grandes capacidades de almacenamiento separando los tanques: el tanque deareador horizontal se monta sobre el tanque horizontal de almacenamiento.

c) REMOCION QUIMICA DE GASES

Aunque en tratamiento de agua la mayor parte de los gases son removidos por acción mecánica, también es efectivo utilizar el intercambio iónico.

Después de que el agua ha sido deareada y se encuentra a alta temperatura, aún contiene algo de oxígeno residual disuelto, entonces se le puede adicionar sulfito de sodio ó hidracina para que al reaccionar, eviten la posibilidad de que entre algo de oxígeno al sistema de la caldera; las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



Debido a que el sistema de agua de alimentación a caldera, se encuentra a muy alta temperatura, la corrosión provocada por oxígeno puede suceder rápidamente, es por ésto que generalmente se incluyen catalizadores en la formulación del sulfito con objeto de asegurar la completa destrucción del oxígeno libre.

Aunque el bióxido de carbono puede ser eliminado del agua en forma de gas libre, sin embargo, puede ser también neutralizado adicionándole cal, sosa ó carbonato de sodio y al bióxido de carbono que escapa con el vapor se le puede neutralizar adicionándole amina al sistema; en este caso, la amina produce un bicarbonato que puede impartir algo de alcalinidad al condensado.

El bióxido de carbono también puede ser removido en una unidad de intercambio aniónico de ciclo hidróxido.

#### XIV.- SEPARACION CON MEMBRANAS

Una "membrana" puede ser definida como una fase que actúa como barrera al flujo de especies moleculares ó iónicas entre fases separándolas. Usualmente la fase membrana es heterogénea y puede ser un sólido seco, un solvente tipo gel ó bien un líquido inmóvilizado. Para ser útil como accesorio de separación la membrana debe transportar algunas moléculas más rápidamente que a otras, por lo tanto, debe ser altamente permeable para algunas especies y tener poca permeabilidad para otras, es decir, debe ser altamente permeable selectivamente. Los mecanismos de transporte que se tienen en una membrana son desde la difusión molecular en sólidos la cual se parece a la de los líquidos, hasta el difícil flujo viscoso a través de sólidos microporosos.

Los tres principales procesos que utilizan membrana son la electrodialisis, la osmosis inversa y la ultrafiltración.

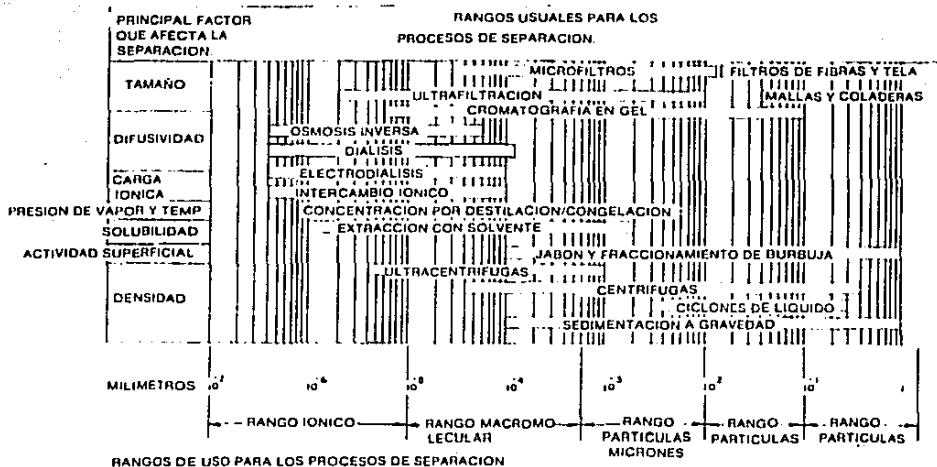
La electrodialisis y la osmosis inversa se utilizan para desalar aguas salubres; sólo que la osmosis inversa tiene la ventaja de que también puede remover muchos componentes orgánicos además de las especies iónicas.

La ultrafiltración no remueve sales de bajo peso molecular pero es útil para separar macromoléculas -- del agua.

La Gráfica No. 10 muestra los rangos de operación de los procesos de separación con respecto al tamaño de las especies a separar.

La Tabla No. 30 muestra los procesos de separación con membrana que existen y su respectiva fuerza directriz.

GRAFICA No. 10



T A B L A No. 30

\*\*\*\*\*

PROCESO	FUNCION DE LA MEMBRANA	FUERZA DIRECTRIZ
OSMOSIS INVERSA	- TRANSPORTE SELECTIVO DE AGUA	PRESION
ULTRAFILTRACION	- DISCRIMINA EN FUNCION DE TAMAÑO MOLECULAR, FORMA Y FLEXIBILIDAD	PRESION
ELECTRODIALISIS	- TRANSPORTE SELECTIVO DE IONES	GRADIENTE POTENCIAL ELECTRICO
DIALISIS	- TRANSPORTE SELECTIVO DE SOLUTO	CONCENTRACION
CROMATOGRAFIA CON GEL PERMEABLE	- RETARDA LA PENETRACION DE SOLUTO CON ALTO PESO MOLECULAR	CONCENTRACION
PERMEACION LIQUIDOS	- TRANSPORTE SELECTIVO DE LIQUIDOS	CONCENTRACION
SEPARACION EN SEPARADOR DE BATERIA	- TRANSPORTE SELECTIVO DE IONES MIENTRAS RETIENE COLOIDES	GRADIENTE POTENCIAL ELECTRICO
DETERMINACION DE OXIGENO POR ELECTRODO	- CONTROLA LA VELOCIDAD DE LA POLARIZACION	PRESION PARCIAL O CONCENTRACION
DETERMINACION DE IONES ESPECIFICOS POR ELECTRODO	- TRANSPORTE SELECTIVO DE UN ION COMPLEJO	CONCENTRACION (ACTIVIDAD)

## OSMOSIS INVERSA

La osmosis se define como el transporte espontáneo de un solvente de una solución diluida a una solución concentrada a través de una membrana semipermeable ideal lo cual impide el paso del soluto pero permite la del solvente.

El flujo del solvente puede ser disminuido ejerciendo presión en el lado de la membrana en que se encuentra la solución (Figura No. 47). A cierta presión, la presión osmótica, se alcanza el equilibrio y la cantidad de solvente que fluye en ambas direcciones es la misma.

La presión osmótica es una propiedad solamente de la solución, la membrana unicamente es permeable, por lo tanto, la presión osmótica debe ser considerada como una medida de alguna diferencia real entre la naturaleza de la solución y del solvente puro, la cual se expresa como presión.

Si la presión del lado de la membrana en que está la solución aumenta por encima de la presión osmótica, el flujo se invierte y el solvente puro pasará de la solución al solvente. Este fenómeno es la base de la osmosis inversa en tratamiento de agua. La energía que se le suministra al proceso es en forma de una mayor presión a la presión osmótica de equilibrio.

La osmosis inversa se parece algo a la filtración (no confundir con ultrafiltración), tanto que se le ha llamado -- hiperfiltración, sin embargo, existen al menos tres diferencias entre ellas.

- 1) En la filtración, la presión osmótica es muy pequeña y en la osmosis inversa juega un papel muy importante.
- 2) Las masas filtradas con baja humedad no se presentan en la osmosis inversa debido a que la presión osmótica aumenta con la remoción del solvente.
- 3) Los filtros separan principalmente mezclas en base al tamaño, mientras que la semipermeabilidad para desalinizar de la membrana en la osmosis inversa -- depende en forma significativa también de otros factores.

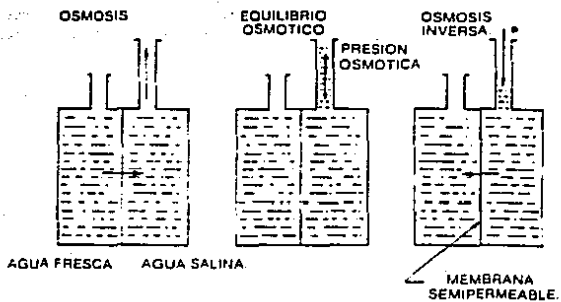


FIGURA NO 47: OSMOSIS INVERSA Y DIRECTA.

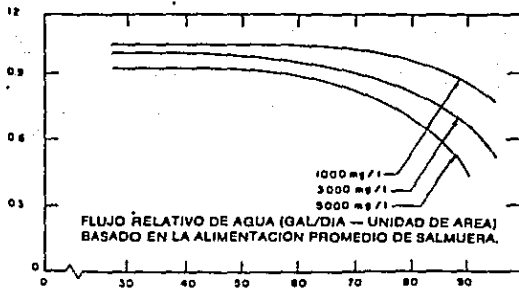
En la osmosis inversa, la calidad del agua efluente disminuye conforme aumenta la cantidad de agua - soluto que se alimenta manteniendo la presión constante. Este efecto se debe al aumento de presión osmótica de la alimentación ya que conforme se extrae más agua de una alimentación dada, la concentración del soluto se vuelve mayor y el flujo de agua disminuye. Además, entre mayor recuperación de agua se tenga (definida como la fracción de la alimentación que se convierte en agua producto) también aumenta la cantidad de soluto presente en el agua producto debido a las mayores concentraciones alimentadas. La Gráfica No. 11 muestra la variación del flujo de agua a una presión constante como función de la recuperación de agua. El flujo de agua disminuye conforme aumenta la salinidad del agua y conforme aumenta la recuperación del agua. La Gráfica No. 12 muestra la variación de la calidad del agua recuperada la cual disminuye conforme aumenta la salinidad de la alimentación y conforme aumenta la recuperación.

La remoción de sal que se obtiene es primeramente una característica de la membrana semipermeable. Una determinada membrana puede rechazar a un ión en forma más efectiva que otra; dicho rechazo puede ser afectado por la presencia de alguna otra especie iónica en el agua que se está tratando. Por ejemplo: en el caso de las membranas de acetato de celulosa se conoce que tienen las siguientes tendencias.

- 1) Rechaza más eficientemente a los iones multivalentes que a los monovalentes.
  
- 2) Son pobremente rechazadas las sustancias no disociadas ó parcialmente disociadas.
  
- 3) Los ácidos y las bases son rechazadas en menor cantidad que sus sales.
  
- 4) Los co-iones afectan el rechazo de determinado ión (el sodio es mejor rechazado como sulfato de sodio que como cloruro de sodio).
  
- 5) En general, las moléculas orgánicas solubles en agua y de bajo peso molecular son pobremente rechazadas.

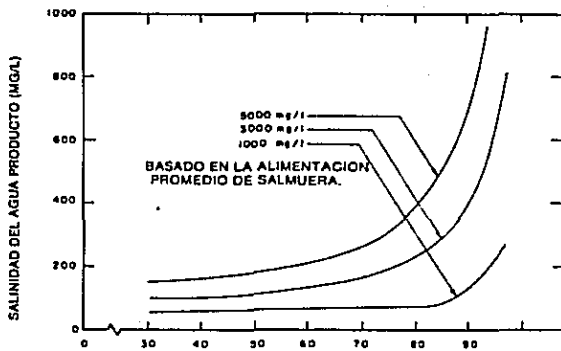


GRAFICA No. 11



OSMOSIS INVERSA, FLUJO DE AGUA CONTRA RECUPERACION  
% AGUA RECUPERADA

GRAFICA No. 12



OSMOSIS INVERSA. CALIDAD DEL AGUA PRODUCTO COMO  
FUNCION DE LA RECUPERACION % AGUA RECUPERADA.

- 6) los ácidos no disociados de bajo peso molecular son pobremente rechazados mientras que sus sales son -- eficientemente rechazadas.
- 7) Las trazas de iones monovalentes son pobremente rechazados.

Actualmente, la membrana más utilizada en osmosis inversa es de acetato de celulosa, sin embargo, se han estado desarrollando una gran variedad de membranas que tienen mejores características que la de acetato de celulosa.

La descripción dada del comportamiento de la osmosis inversa es la ideal, o sea, que supone que del lado de la sal -- hay una buena mezcla la cual evita la polarización de la -- concentración.

En un sistema real, la sal se concentra en la superficie -- de la membrana y ésta concentración es mayor que la que -- tiene toda la solución, al suceder esto, se establece un -- gradiente de concentración y la sal se difunde a través de la membrana; éste aumento de concentración en la superfi-- cie tiene varios efectos nocivos:

- 1) Aumenta la presión osmótica local, lo cual reduce -- la fuerza que provoca el flujo de la osmosis inver-- sa, en este caso la presión, motivo por el que se -- debe aumentar la potencia de bombeo para compensar el efecto de aumento de presión osmótica.
- 2) La polarización de la concentración aumenta la con-- centración de soluto en el agua que se obtiene como producto.
- 3) El aumento de concentración de algunas sustancias -- en la superficie de la membrana puede acelerar el -- deterioro de la membrana.
- 4) La polarización de la concentración aumenta la proba-- bilidad de que precipiten pequeñas cantidades de -- sales solubles y partículas de materia en la super-- ficie de la membrana. Este efecto puede limitar la recuperación de agua.

La polarización de la concentración se define como la relación de la concentración de la sal en la su-- perficie de la membrana a la concentración de la -- sal en toda la solución.

## DISEÑO DEL SISTEMA

El diseño de un sistema de osmosis inversa en forma factible y con bajo costo presenta muchos problemas de ingeniería. Algunos de los problemas de diseño más difíciles son:

- 1) Soportar una frágil membrana para que resista presiones diferenciales de 300 a 1500 psia.
- 2.- Evitar que estén en contacto las corrientes de alimentación y la de salmuera que están a alta presión con la corriente de agua producida que esta a baja presión.
- 3.- Obtener una densidad de empaque lo suficientemente alta como para minimizar el costo del recipiente a presión.
- 4.- Minimizar la polarización de la concentración y el ensuciamiento con un diseño adecuado de canales de alimentación.
- 5.- Evitar las caídas de presión parásitas en las corrientes de alimentación, de salmuera y de producto.
- 6.- Minimizar costos por reemplazo de membrana.

Los intentos de resolver estos problemas cuidando los aspectos de disponibilidad y economía han producido cuatro diferentes diseños modulares: placa y estructura, tubos largos, corte en espiral y fibras finas espaciadas. Figura No. 48

Cada de uno de éstos diseños se han aplicado formalmente al tratamiento de agua, con excepción del tipo placa y estructura.

La tabla No. 31 nos muestra una comparación entre los diversos módulos.

Una planta de osmosis inversa consiste de una serie de módulos en arreglo serie - paralelo.

Las variables de diseño más importantes son: recuperación de agua, calidad del agua, presión, velocidad de flujo de la salmuera, grado de pretratamiento requerido, procedimiento para mantener el flujo y post-tratamiento.

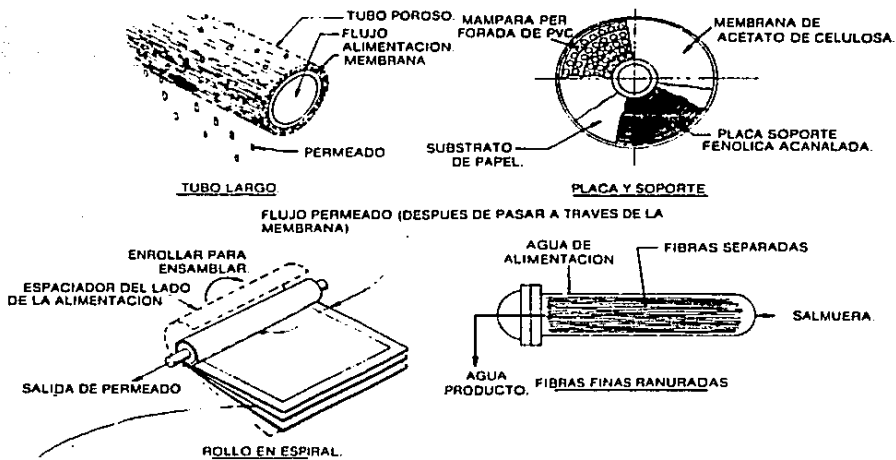


FIGURA NO. 48: DISEÑOS MODULARES PARA OSMOSIS INVERSA.

EL MATERIAL DEL LADO DEL PERMEADO ESTA SOPORTADO CON MEMBRANA EN AMBOS LADOS Y ENGOMADO ALREDEDOR EN LAS ORILLAS Y AL TUBO CENTRAL.

T A B L A No. 31

MODULO	DENSIDAD EMPAQUE (FT <sup>2</sup> /FT <sup>3</sup> )	FLUJO DE AGUA A - 600 PSI (GAL/DIA/FT <sup>2</sup> )	SALIDA DE AGUA POR UNIDAD VOL. (GAL/DIA/FT <sup>3</sup> )	RECHAZO DE NACL	PERDIDAS DE PRESION PA- RASITOS - - (PSI)		RANGO DE PH	FACILIDAD LIMPIEZA
					CANAL ALIM.	CANAL PROD.		
PLACA Y ESTRUCTURA	150	10	1500	MUY BUENA	30	30	2-8	LIMPIO
TUBOS LARGOS	50	10	500	MUY BUENA	50	10	2-8	MUY BUENA
ESPIRAL	250	10	2500	MUY BUENA	10	50	2-8	DE BUENA MUY BUENA
FIBRAS FI- NAS DE PO- LIAMIDA	5000	1 (400 psi)	5000	LEVE	10	50	0-12	LIMPIO
FIBRAS FI- NAS ACETA- TO DE CELU LOSA	2500	3 (250 psi)	7500	BUENA	10	50	3-7	LIMPIO

Una vez que se conocen la composición de la alimentación y del producto de la planta, se debe establecer la recuperación, la cual va a estar limitada -- por la calidad de agua producida y de la ligera solubilidad de algunas sales solubles en la salmuera. En general, la calidad del agua, es difícil de predecir en forma exacta debido a las variaciones que hay en la alimentación de la composición del ión -- que se quiere rechazar.

El suministro de energía siempre es mayor al mínimo debido a que en la práctica se requieren mayores diferencias de presión para producir agua a un flujo requerido tomando en consideración la polarización de la concentración y la energía no recuperada que lleva consigo el concentrado,

Después de establecer la capacidad real de la planta y sus requerimientos de energía se deben establecer los requerimientos de la membrana.

La selección de la membrana debe incluir consideraciones de tiempo de vida, compactación, ensuciamiento y presión neta de operación ( $\Delta P - \Delta W$ ). Es práctica común diseñar con base al flujo esperado después de un año de operación por lo que inicialmente la planta puede operar con una presión más baja.

Otra consideración de diseño es la de minimizar la polarización de la concentración por una adecuada regulación de los flujos de sal ya que debido a que el agua producto es continuamente extraída, el flujo de salmuera disminuye dentro de la unidad; generalmente, éste efecto es compensado utilizando varios pasos modulares en un arreglo serie-paralelo -- que se semeja a una pirámide invertida.

#### PRETRATAMIENTO Y MANTENIMIENTO DEL FLUJO

Para someter al agua a desalinización por cualquier método es necesario pretratarla; y la osmosis inversa no es la excepción. En general, las corrientes salinas se tratan con los siguientes propósitos:

1. Remover exceso de turbidez ó de sólidos suspendidos.
2. Ajustar y controlar el ph y la temperatura de alimentación.
3. Para inhibir ó controlar la formación de compuestos los cuales al precipitar taponen el paso del agua ó recubran la membrana.

4. Para desinfectar ó prevenir los crecimientos de materia orgánica en las líneas de agua ó prevenir la contaminación del equipo.
5. Para remover el aceite emulsificado ó no -- emulsificado u otro orgánico similar.

El post-tratamiento del agua permeada generalmente consiste en ajuste de ph, desgasificación para eliminar al bióxido de carbono y en caso de utilizarse como agua potable -- también se desinfecta.

Para un buen diseño de osmosis inversa lo mejor es darle un pretratamiento y limpieza -- adecuados a la alimentación del sistema.

#### APLICACIONES

El principal uso de la osmosis inversa es la purificación de agua salobre. (hasta 10,000 ppm de sólidos totales disueltos) y para tratar agua de mar (35,000 ppm)

#### B) ULTRAFILTRACION

Al igual que la osmosis inversa, la ultrafiltración con membrana depende de la presión como fuerza directora y la membrana es permeable a algunos de los componentes de la solución líquida ó mezcla y es impermeable a otros.

Los dos procesos difieren en que a la ultrafiltración no le afecta la presión osmótica y se puede realizar con presiones diferenciales bajas de 5 a 100 psi.

Generalmente, la ultrafiltración se utiliza para separar solutos con un peso molecular mayor a 500, mismos que con concentraciones moderadas tienen una presión osmótica muy baja (gráfica No. 10). -- Esto incluye materiales como bacterias, virus, almidones, gomas, proteínas, arcillas y pigmentos.

La ultrafiltración se utiliza para separar componentes con un peso molecular de hasta 500,000; --



ya que componentes de mayor peso molecular pueden ser separados con filtración microporosa convencional.

El mecanismo que predomina en la ultrafiltración con membrana es el tamizado selectivo a través de los poros. El rechazo de la membrana a ciertas sustancias depende de la forma, tamaño y flexibilidad de la molécula, así como de las condiciones de operación.

Una membrana útil debe ser capaz de separar adecuadamente y a una velocidad económicamente aceptable. Para cumplir con esto, la membrana de ultrafiltración debe tener un corte de amplio peso molecular y alto flujo de solvente y todo esto a bajas presiones diferenciales.

El rango típico de corte de peso molecular de una membrana es tan amplio que puede alcanzar de dos a diez veces el peso molecular. Los flujos típicos de agua son del rango de 20 - 50 gal/pie cuadrado día y la  $\Delta P$  de 10 - 50 psi.

#### - PROPIEDADES DE LA MEMBRANA

En contraste con la osmosis inversa en la que la membrana de acetato de celulosa ha tenido un papel predominante, en el caso de la ultrafiltración, las membranas utilizadas son de una gran variedad de polímeros sintéticos.

Muchas de estas membranas se pueden manejar secas, tienen mejor resistencia a los solventes orgánicos y son menos sensibles a la temperatura y al pH que las de acetato de celulosa.

Para producir membranas de ultrafiltración se han utilizado resinas policarbonato, olefinas sustituidas y polielectrolitos complejos.

## POLARIZACION DE LA CONCENTRACION

En la ultrafiltración también se presentan los efectos de la polarización de la concentración, -- sin embargo, en el caso de la ultrafiltración, la polarización es mucho más severa ya que las constantes de difusión macromolecular son menores en -- dos ó tres órdenes de magnitud que las de las sales en las aguas salobres.

La Gráfica No. 13 nos muestra el efecto de la presión diferencial en el flujo.

En la ultrafiltración, generalmente la polarización de la concentración se minimiza operando con altas velocidades de alimentación y paralelas a la superficie de la membrana y utilizando diseños con delgados canales.

Las temperaturas de operación altas, reducen la viscosidad del solvente, además de que aumentan la velocidad de retroceso de la difusión del material gelado y aumenta la concentración crítica del gel. El rango de operación va de 50 - 60° C para materiales celulósicos y de más de 100° C -- para los no celulósicos.

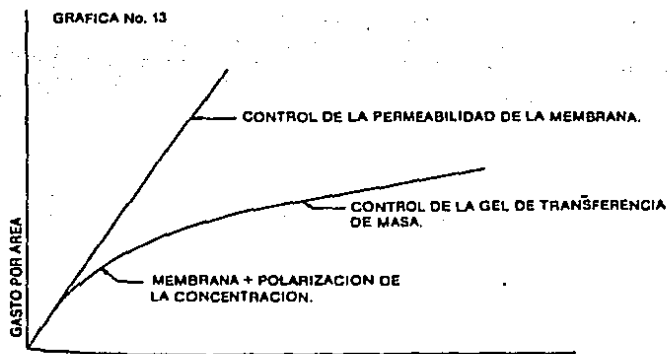
## DISÑO

Los parámetros de diseño son similares a los dados en osmosis inversa; la mayor diferencia es -- que en la ultrafiltración, la polarización de la concentración juega un papel muy importante.

La figura No. 49 muestra los modos de operación -- que se tienen en ultrafiltración, mismos que se utilizan dependiendo de la sustancia a filtrar, -- su uso final y la capacidad de operación.

La selección del modo de operación depende en -- gran medida de la cuestión económica.

GRAFICA No. 13



PRESION O CONCENTRACION DE ESPECIES RECHAZADAS. —→  
ULTRAFILTRACION. EFECTO DE LA PRESION DIFERENCIAL EN EL  
FLUJO POR AREA DE MEMBRANA.

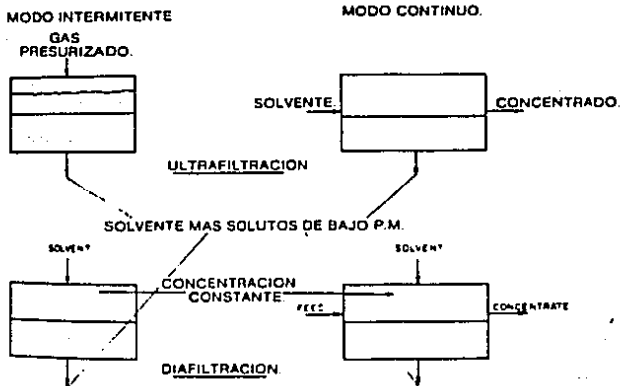


FIGURA NO 49. ULTRAFILTRACION MODOS DE OPERACION

## APLICACIONES

Comunmente la ultrafiltración tiene una gran variedad de aplicaciones en las industrias alimenticia y farmacéutica, ya que las enzimas, virus y vacunas son fraccionadas y purificadas con ésta técnica.

### C) ELECTRODIALISIS

En la electrodiálisis, la corriente eléctrica induce la separación de una solución iónica en sus componentes. La separación se lleva a cabo colocando en forma alternada membranas selectivas de aniones y cationes perpendiculares al flujo de la corriente.

Cuando fluye la corriente, los cationes atraídos eléctricamente pasan a través de la membrana intercambiadora de cationes en una dirección y los aniones pasan a través de la membrana intercambiadora de aniones en la otra dirección, el resultado neto de esto es que en los espacios libres entre membranas, la salinidad disminuye en uno y aumenta en el siguiente a través de toda la columna ó pila de membranas paralelas; el agua puede pasar a través de varias pilas como la mencionada hasta que se obtenga la reducción deseada de salinidad. La figura No. 50 muestra una pila de electrodiálisis típica, con membranas selectivas de aniones y cationes alternadas. Las celdas alternadas en serie son alternativamente diluyentes y concentrantes. La figura No. 51 muestra una electrodiálisis con membrana neutral misma que no es selectiva de aniones ó cationes; actualmente es posible sustituir esta membrana por otras con varios grados de selectividad. La figura No. 52 muestra otra variación, la electrogravitación también conocida como electrodecantación.

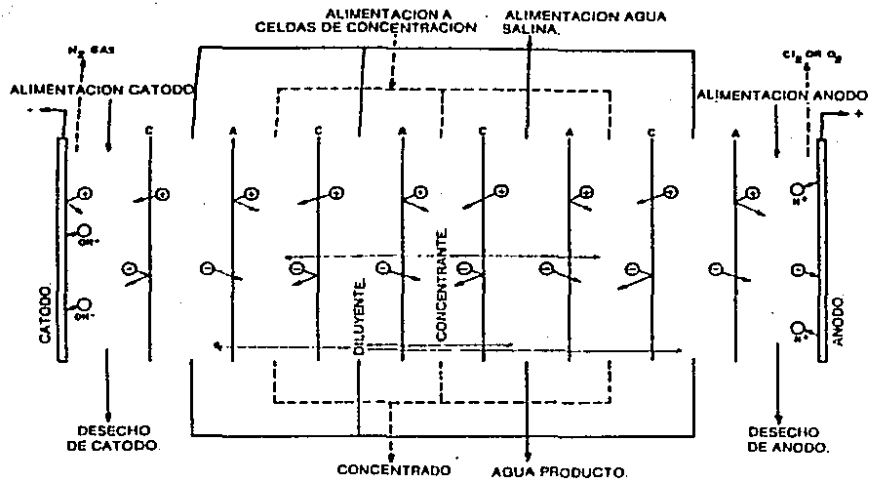


FIGURA NO. 50: COLUMNA DE ELECTRODIALISIS.

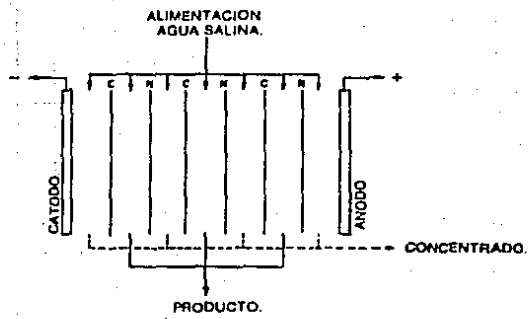


FIGURA NO. 51: ELECTRODIALISIS CON MEMBRANA NEUTRA.

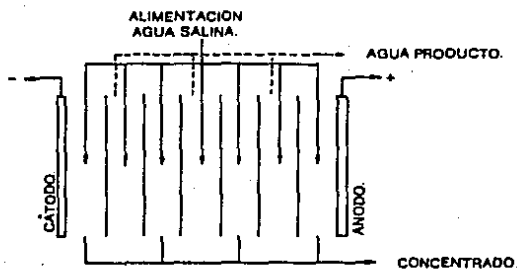


FIGURA NO. 52: ELECTROGRAVITACION.



## - REQUERIMIENTO DE ENERGIA

En una pila de electrodiálisis bien diseñada, el rango de requerimientos de energía va de 10 a 20 veces el teórico. Los requerimientos de energía tanto teóricos como prácticos aumentan con el aumento de salinidad en la alimentación.

## - PROPIEDADES DE LA MEMBRANA

En electrodiálisis, una buena membrana debe ser capaz de discriminar entre iones de cargas opuestas, debe tener un bajo número de transporte de agua y debe ser razonablemente buen conductor de la electricidad. Por otro lado, debe tener buena resistencia química (particularmente a la oxidación), resistencia mecánica adecuada y estabilidad dimensional.

## - POLARIZACION DE LA CONCENTRACION

Al igual que en la osmosis inversa y en la ultrafiltración, la polarización de la concentración es un factor importante en la electrodiálisis.

En este caso, la polarización es limitada hasta un valor razonable controlando la relación de densidad de corriente a concentración en la corriente diluida y utilizando un diseño hidrodinámico a base de canales poco espaciados, altas velocidades de circulación y promotores de turbulencia. En el caso de la electrodiálisis, la polarización limita -

la densidad de la corriente.

#### EFICIENCIA DE LA CORRIENTE

En sistemas de electrodiálisis, los requerimientos reales de corriente son mayores a los valores teóricos debido a:

- 1a. Las membranas no son perfectamente selectivas.
- 2a. En las pilas se establecen patrones de flujo de corriente paralelos.
- 3a. El agua puede ser transportada a través de la membrana.
- 4a. El agua puede descomponerse en  $H^+$  y  $OH^-$  con altas densidades de corriente ó con bajas - concentraciones de sal.

La eficiencia de la corriente no depende de la resistencia de la pila, del voltaje ó -- del arreglo de las pilas.

#### DISEÑO

Un electrodiálizador comercial tiene un arreglo en forma alternada de membranas permeables a cationes y a aniones y emplea flujo forzado para minimizar la polarización de la concentración. La igualación del flujo entre todos los compartimientos de la pila se logra utilizando entradas restringidas y puertos de descarga.

Aunque desde el punto de vista de eficiencia de -- operación es preferible un sistema a contracorriente, es muy fácil que la membrana se rompa debido -- a diferentes caídas de presión.

En el caso de una sola pila se utiliza flujo paralelo, sin embargo, generalmente se utiliza flujo -- a contracorriente cuando el diseño es de varias pilas.

El diseño de los compartimientos debe tomar en con

sideración el balance de materia de las corrientes diluidas y concentradas. El grado de desmineralización está regido por el tiempo de residencia en la celda y la cantidad de corriente que pasa a través de la solución por unidad de tiempo.

Cuando se desmineraliza una solución que contiene varias sales; las resinas de intercambio iónico -- tienen selectividad para los iones multivalentes.

Cuando se tienen bajas densidades de corriente, la selectividad de la electrodiálisis es más pronunciada debido a que la concentración de los iones -- en la membrana está determinada por la carga, cosa que sucede también en las resinas de intercambio -- iónico. Sin embargo, cuando se tienen densi- -- dades de corriente altas, la concentración de cada ión en la membrana es controlada por la difusión -- y las relaciones de concentración de los contra- -- iones en la membrana y se vuelven más semejantes a las que se tienen en la solución.

La Tabla No. 32 nos muestra el efecto de suaviza- -- ción de la electrodiálisis en agua salubre.

T A B L A No. 32

ESPECIES	CONCENTRACION (PPM)		%
	ALIMENTACION	PRODUCTO	
Sodio Na <sup>+</sup>	670	145	21.7
Calcio Ca <sup>2+</sup>	128	9	7.7
Magnesio Mg <sup>2+</sup>	16	1	6.0
Dureza total CaCO <sub>3</sub>	385	24	6.2
Cloruros Cl <sup>-</sup>	1120	207	18.5
Sulfatos SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	161	12	7.5
Bicarbonatos HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	66	22	33.0
Nitrato NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4	1	-
Fluoruro F <sup>-</sup>	1.84	0.88	47.8
Sólidos totales disueltos (suma)	2163	398	18.3

Los datos de la tabla indican que los sólidos totales fueron reducidos por un factor de cinco y la dureza se redujo por un factor de quince. Este efecto amplía la formación de incrustaciones ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) en los compartimientos de concentrado y este es uno de los principales factores de diseño.

- CONFIGURACION DE CELDAS Y PILAS

En un diseño con flujo forzado, el patrón de flujo de cada compartimiento está determinado por el espacio entre membranas; se utilizan dos tipos: La trayectoria sinuosa y el flujo laminar (figuras 53 y 54)

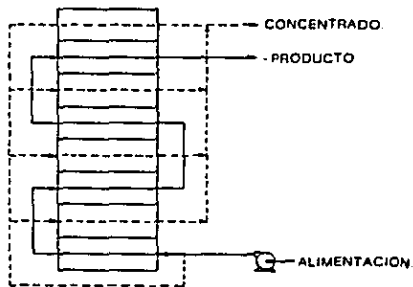
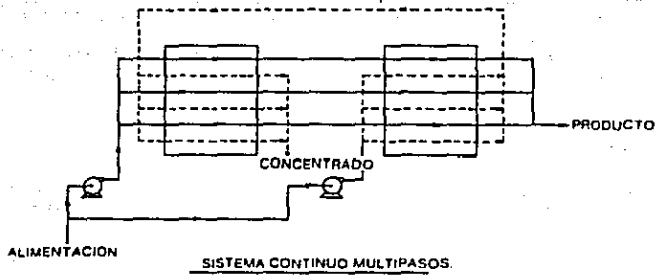
- APLICACIONES

El principal uso de la electrodiálisis es la desalinización de agua salobre ( $<10,000$  ppm) y existen muchas plantas de este tipo en todo el mundo.

Los costos de la electrodiálisis son en primera instancia directamente proporcionales a la salinidad de la alimentación.

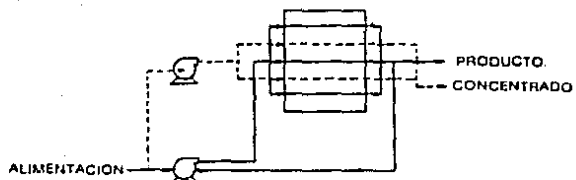
Otra área donde se aplica es la desmineralización de agua de desecho.

Los alimentos y bebidas también son otros de sus campos de acción.

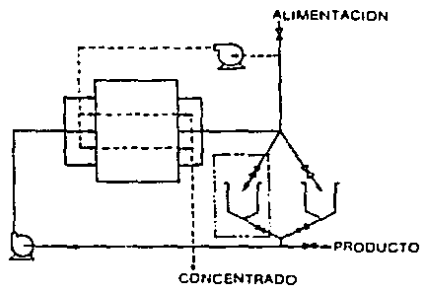


SISTEMA CONTINUO INTERNAMENTE ESCALONADO.

FIGURA NO. 53. ELECTRODIALISIS ESQUEMAS DE FLUJO



SISTEMA CONTINUO DE ALIMENTACION Y PURGA



SISTEMA CON RECIRCULACION POR LOTES

FIGURA NO 54 ELECTRODIALISIS ESQUEMAS DE FLUJO

En un agua nueva, la mayoría de los componentes de una muestra de agua filtrada son minerales disueltos, sin embargo, también existe una cantidad significativa de materiales no iónicos -- presentes en forma de coloides. Entre éstos está la sílice, los óxidos metálicos insolubles -- y compuestos orgánicos como son las sustancias que producen olores y sabores.

La división entre la materia coloidal y las partículas de gran tamaño en el agua es arbitraria. El límite superior generalmente aceptado para un coloide es un diámetro de 1micra; por encima de este tamaño, como son las partículas finas -- de cieno tienen una velocidad de asentamiento -- medible y pueden ser removidas por sedimentación aunque el tiempo requerido para reducir su concentración a la mitad sea tan largo como una semana ó un mes. Las partículas de menor tamaño que una micra son mantenidas en suspensión por el impacto de las moléculas y iones disueltos -- en el agua. El movimiento en zig zag que se -- observa en el microscopio es conocido como movimiento Browniano.

Conforme el tamaño de la partícula va siendo -- más pequeño que una micra, aumenta su relación de superficie a volumen y su correspondiente -- carga eléctrica por unidad de peso, esto estabiliza aún más a la materia coloidal, evitando -- que se sedimente. El límite inferior del tamaño de los coloides se puede considerar de -- aproximadamente 1 a 10 milimicras (1 milimicra = 0.001 micras =  $10^{-6}$  milímetros) que es muy cercano al de las grandes moléculas que están en -- solución.

Los coloides se clasifican en hidrofóbicos e hidrofílicos, los primeros se resisten a ser mojados por el agua y los segundos son fuertemente atraídos por el agua lo que los hace difíciles de adsorber. Por ejemplo: los compuestos polares como el azúcar y el alcohol no son adsorbidos por carbón activado.

Adsorción es la adhesión física de las moléculas ó coloides a la superficie de un sólido, (un adsorbente), sin reacción química; en este aspecto la adsorción es similar a la coagulación y a la floculación en donde el adsorbente se produce in situ por la reacción de una sustancia química como el alumbre con el agua.

#### - POLVO O GRANULOS

Los adsorbentes pueden ser materiales finamente pulverizados que se adicionan al agua en un clarificador ó antes de un filtro, o bien, gránulos de 0.5 a 1.0 mm. contenidos en un recipiente similar a un filtro a presión. El adsorbente más común es el carbón activado y se utiliza tanto en polvo como en gránulos. Existen otros adsorbentes dentro de los que podemos mencionar a una gran cantidad de arcillas, óxido de magnesio, carbón orgánico y alumina activada; también se pueden utilizar resinas de intercambio iónico especiales.

Ya que la adsorción es una reacción de superficie; una manera de medir la efectividad de un adsorbente es su área superficial. Generalmente, para el carbón su área superficial total es de 600 a 1000 metros cuadrados por gramo; ésta superficie está cargada negativamente, sin embargo a pesar de esto la carga negativa de la mayoría de los coloides que tiene el agua no impide la adsorción de los materiales de alto peso molecular ya que conforme aumenta el peso molecular, la estructura molecular se convierte en el factor controlante de la adsorción.

Los adsorbentes son porosos y el tamaño de poro se puede medir por el número de yodo, por el número de azul de metileno ó por el número de melasas.

El más comúnmente determinado por su simplicidad es el número de yodo el cual consiste en realizar



una simple titulación y medir el número de poros -- por los que puede pasar un gran coloide de más de -- una milimicra. En el caso del carbón activado, el número de yodo tiene un rango de 650 - 1000.

- CONTROL DE OLOR Y SABOR

En el agua, algunos olores y sabores son producidos por constituyentes minerales, ejemplo de ésto es el aparente sabor salado cuando el agua contiene 500 - ppm ó más de cloruros y el olor a "huevos podridos" producido por el sulfuro de hidrógeno en algunas -- aguas de pozo, sin embargo, los olores y sabores -- más desagradables en el agua potable son producidos por la actividad biológica.

T A B L A No. 33

FUENTES DE OLORES Y SABORES

CAUSA	% DE CASOS	TRATAMIENTO, % CARBON	% DE PLANTAS CLORACION	REPORTADAS AEREACION
ALGAS *	82	82	15.5	2.5
VEGETACION PUTREFACTA	67	85	13.8	1.2
DESECHOS COMERCIALES	38	61	35.7	3.3
OTROS	23	85	13.2	1.8

\* Frecuencia de ocurrencia:

Diatomeas: Asterionela, sinedas

Protozoa: Sinura, Dinobrión

Cianofita: Anabaena

Clorofito: Volvox

Fungi: Crenotrix

Muchas especies de algas, diatomeas y actinomicetos producen subproductos orgánicos como son los aceites esenciales, los cuales pueden ser observados por examen con el microscopio; la liberación de los mencionados productos en el agua sobre todo cuando mueren gran cantidad de organismos, produce olores y sabores desagradables. Los aceites liberados son coloides cargados negativamente.

En una típica planta de tratamiento de agua municipal, usualmente, éstos efectos son estacionales y son controlados por la adición de carbón activado en polvo ya sea en el basín de coagulación o inmediatamente antes de los filtros. Si el suministro de agua contiene una cantidad considerable de materia orgánica, la planta necesita precloración pero como el cloro oxida al carbón activado, se debe tener cuidado al seleccionar el punto de aplicación del carbón; en éstos casos, si es posible, lo mejor es adicionar el carbón antes que el punto de aplicación del cloro dejando por lo menos que pueda haber de 10 a 15 minutos de diferencia para que se lleve a cabo la adsorción. Cuando se adiciona el carbón antes que los filtros, se debe tener cuidado de que el filtro sea capaz de retener al carbón finamente dividido. Esta aplicación del carbón antes de los filtros puede remover al cloro residual, en tal forma que puede requerirse una cloración final después de los filtros.

La dosis de carbón puede ser tan alta como 50 ppm como en el caso en el que se aplica antes de la clarificación y no debe exceder de 5 ppm si se aplica antes de los filtros.

La prueba para determinar la dosis óptima de carbón activado pulverizado ya sea para controlar el olor y sabor ó para remover orgánicos es a base de pruebas de jarras.

El procedimiento de los estándares de APHA para medir el olor es muy elaborado, sin embargo, algunas modificaciones prácticas son posibles siempre y cuando sean guardados los principios básicos de dilución, de evitar la fatiga, de aislamiento de otros olores y de realización de las pruebas por varios analistas.

Diferentes cantidades de carbón son adicionadas a una serie de jarras, mismas que son agitadas por -

un período controlado correspondiente al tiempo de residencia que puede tenerse en la planta y los olores son determinados en las muestras tratadas - después de filtrarlos. La Gráfica No. 14 muestra la reducción del olor con carbón activado en polvo.

#### REMOCIÓN DE ORGÁNICOS

Si el contenido de orgánicos en el agua es alto y relativamente constante durante todo el año, se vuelve más económico instalar filtros a presión con carbón activado ó resina que constantemente aplicar las altas dosis requeridas de carbón pulve rizado.

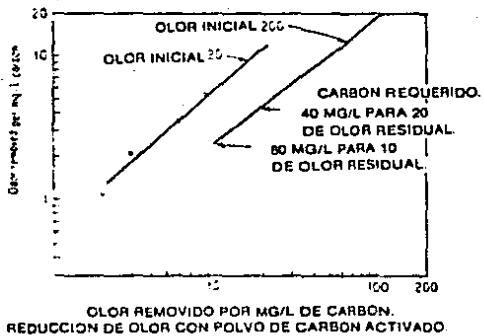
El carbón granular típico es de 8-30 mallas teniendo un tamaño efectivo de 0.9 mm y un coeficiente de uniformidad de 1.8.

La cama empacada de adsorbente, puede ser regenerada, si el material orgánico es volátil, la cama de carbón puede ser regenerada con un baño de vapor; sin embargo, lo más convencional es sacar el carbón y reprocesarlo en un horno. En instalaciones muy grandes, el horno es incluido como parte de la instalación, en instalaciones pequeñas el carbón puede ser desechado o bien removido y enviado al fabricante para que lo reprocese.

Las camas de resina de intercambio iónico se regeneran con salmuera, lo que provoca que las camas de resina se contraigan y desprendan la materia orgánica absorbida.

Debido a que las reacciones de adsorción son relativamente lentas sobre todo cuando se opera con agua fría, usualmente las camas empacadas son operadas con flujos menores que los sistemas de filtros y de intercambio iónico, o sea aproximadamente menos de 2 gal/min./pie cúbico. Comúnmente se tienen camas con una profundidad mayor a 4 pies de tal forma que el tiempo de residencia para adsorción en la cama varíe de 7 a 30 minutos. Para evaluar el comportamiento de las camas granulares de adsorbente se requiere hacer estudios en plan--

GRAFICA No. 14



tas piloto.

Cuando se requiere remover orgánicos de una corriente de desecho, el programa de pruebas es más extenso ya que no sólo se requiere determinar la eficiencia de remoción del adsorbente sino también la capacidad de regenerarlo cuando está agotado.

Cuando se utiliza carbón, es difícil evaluar en una planta piloto su regeneración por quemado en un horno por lo que puede necesitarse la asesoría del fabricante de carbón. Por el otro lado, la prueba de un adsorbente del tipo intercambio iónico es muy simple debido a que se regenera con salmuera.

#### - IMPORTANCIA DEL GRADO DE RECUPERACION

Las pruebas deben ser repetidas por un periodo tan largo como el que se requiera para definir si la capacidad de la resina es totalmente utilizada en cada regeneración y con ello determinar que tanto y que tan frecuentemente debe reemplazarse la resina. Generalmente, estas pruebas se llevan a cabo en tubos de vidrio de aproximadamente una pulgada de diámetro y con una cama de resina adsorbente de 30 pulgadas. El tubo tiene conexiones en los extremos que permiten realizar todas las operaciones del ciclo (servicios, retrolavado, regeneración y enjuague).

Debido a que el material que se esta removiendo es coloidal y la carga de la materia coloidal es influenciada por el ph en el proceso de adsorción, puede necesitarse un control cuidadoso del ph, ya que es posible que un aumento súbito del ph provoque que se desorba la materia coloidal y se obtenga un efluente con calidad más baja que la del influente.

Aunque algo del silice que contiene el agua, se encuentra en forma de anión bisilicato ( $\text{H SiO}_3^-$ ) la mayor parte se encuentra presente en forma de coloide negativamente cargado. El silice puede ser removido en un sistema de desmineralización por un intercambiador aniónico lo que podría sugerir que es iónico, pero también puede ser adsorbido siguiendo una isoterma de adsorción en un precipitado de hidróxido de fierro ó de magnesio, lo cual sugiere que es un coloide.

Cuando se trata agua superficial a su temperatura ambiente, el único adsorbente de sílice efectivo es el hidróxido de hierro el cual se produce utilizando sales de hierro como coagulante, sin embargo, para remover el sílice se requieren dosis relativamente altas las cuales también producen mucho sulfato como subproducto. De cualquier forma, en algunas circunstancias este proceso puede ser efectivo.

La sílice también se remueve en los procesos de suavización con cal y el principal responsable de esto es el hidróxido de magnesio que se precipita durante el proceso. El proceso a la temperatura de las aguas superficiales en el suavizador con cal convencional y con un tiempo de residencia de una hora, es ineficiente, pero se vuelve significativo a temperaturas de 120 a 140° F y muy efectivo a las temperaturas mayores de 220° F típicas del proceso de suavización con cal en caliente. También son factores importantes el tiempo de contacto y la densidad del lodo adsorbente.

No existe forma de predecir con exactitud la dosis efectiva para remover el sílice principalmente cuando se utiliza fierro como coagulante. Esto puede deberse a que hay otras reacciones en competencia, sin embargo, las pruebas de jarra son fuentes fidedignas para predecir la dosis de químicos requeridos para remover la sílice.

La Tabla No. 34 muestra la cantidad de precipitado de magnesio que se requiere para reducir el sílice en un suavizador de cal en caliente tipo sólidos en contacto.

#### - APLICACION DE LOS FILTROS DE CARBON

Debido a que la densidad del carbón es de sólo 25 a 30 lb/pie cúbico, las velocidades de retrolavado deben ser bajas, lo cual limita la limpieza efectiva de la cama y ya que los sólidos acumulados en la cama de carbón requieren frecuentes retrolavados, se requiere que el agua que se alimenta a la cama de carbón sea limpia y clara.

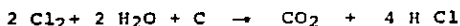
No solo son removidos del agua los contaminantes orgánicos, sino también el cloro residual, el cual es eliminado de acuerdo a la siguiente reacción química.

TABLA No. 34

SIO <sup>2</sup> INFLUYENTE.	4	6	8	10	12	14	16	18	20	25	30	35	40	50	60	70
SIO <sup>2</sup> EFLUYENTE DE FILTRO																
10	-	-	-	-	11	23	33	39	48	60	66	80	88	113	128	152
8	-	-	-	12	24	37	48	52	61	72	76	90	96	124	138	163
6	-	-	14	28	39	50	62	67	75	83	88	102	111	136	149	173
5	-	8	22	35	48	58	70	73	82	91	94	108	117	143	156	187
4	-	16	30	42	56	68	80	82	91	98	100	117	124	151	166	196
3	10	25	40	52	65	77	89	93	100	108	111	125	133	160	174	213
2	20	38	53	69	79	90	100	106	112	117	120	136	147	171	190	262
1	40	50	70	83	98	102	120	124	130	135	140	150	169	190	208	270

[PPM MG (OH<sup>2</sup>)] COMO CaCO<sup>3</sup> REQUERIDOS PARA OBTENER LA REDUCCIÓN INDICADA.

PRECIPITADO DE MAGNESIO REQUERIDO PARA REDUCIR EL SILICE EN UN SUAVIZADOR DEL TIPO SOLIDOS EN CONTACTO.



En esta reacción química, 1 ppm de cloro reduce la alcalinidad del agua aproximadamente 1.5 ppm (como  $\text{CaCO}_3$ ) por la producción de HCl.

En la industria de las bebidas, la mayoría de las plantas embotelladoras coinciden en que requieren la instalación de facilidades para tratar el agua con objeto de reducir su dureza y alcalinidad, a veces esto lo hacen con una suavización de cal en frío.

Frecuentemente se aplican altas dosis de cloro para asegurar una completa esterilización; en estos casos, si el cloro residual no es removido va a destruir algunos materiales orgánicos que se utilizan como saborizantes. En el caso de la industria de la cerveza y de las destilerías, el cloro libre puede ser nocivo para el proceso de fermentación.

En estos casos, el filtro de carbón activado es ideal para remoción de olores, sabores y para decolorar.

Debido a que generalmente el agua ha sido pretratada, la carga orgánica será muy baja por lo que el carbón puede operar de seis meses hasta dos años - antes de que se agote y a menudo es más práctico reemplazar la cama con material nuevo que regenerarlo.

La materia orgánica en el agua puede causar el envenenamiento permanente de la resina aniónica utilizada en el desmineralizador y además el cloro puede dañar a las resinas de intercambio iónico por lo que la inclusión de unos filtros de carbón antes de que el agua llegue al desmineralizador nos asegura la remoción de la materia orgánica y del cloro residual.

Los filtros de carbón pueden ser retrolavados cuando se requiera pero rara vez se regeneran por ser muy costoso. El agotamiento del carbón puede ser determinado midiendo la materia orgánica en el agua tratada.



## XVI OXIDACION - REDUCCION

La oxidación química es un proceso en el que el estado de oxidación de una sustancia es aumentado, inversamente, la reducción química es un proceso en el que el estado de oxidación es reducido ó disminuido.

En las reacciones inorgánicas simples de oxidación-reducción (REDOX), la oxidación equivale a perder electrones y la reducción a ganar electrones. Esto no se puede aplicar directamente a las reacciones orgánicas.

El propósito de la oxidación-reducción en el tratamiento de agua es la de convertir especies químicas no deseables a especies que no sean peligrosas ó que tengan algún otro punto en contra. En la mayoría de los casos no es necesario ni práctico realizar la oxidación completa, ya que dependiendo de las condiciones del oxidante y de la oxidación, los productos que se producen en forma intermedia pueden ser mucho menos tóxicos ó con características menos objetables por lo que la oxidación total de éstos productos en ocasiones puede ser económicamente negativa; por otro lado, a veces la oxidación completa requiere que se realicen varias reacciones lo cual en ocasiones hace impráctico el tiempo de residencia requerido. Por estas razones, es más realista definir a la oxidación-reducción química como un método de modificación selectiva de sustancias tóxicas o no deseables. Entre éstas sustancias están:

- 1 SUSTANCIAS INORGANICAS (por ejemplo:  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $S^{2-}$ ,  $CN^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ).
- 2 SUSTANCIAS ORGANICAS (por ejemplo: fenoles, aminas, ácidos húmicos y otros compuestos que producen olor, sabor ó color, bacterias y algas).

La oxidación química fue utilizada desde el siglo XVIII para tratar agua, sin embargo, en el siglo XIX es cuando más se utilizó.

Limitaciones de los procesos de oxidación y agentes oxidantes para tratamiento de agua.

Actualmente, con excepción del caso de las oxidaciones biológicas, las aplicaciones de la oxidación están muy limitadas a: tratamiento de agua potable; tratamiento especial de agua industrial; tratamiento especial de aguas de desecho o bien -- tratamiento terciario, esta limitación se debe -- principalmente a razones de tipo económico.

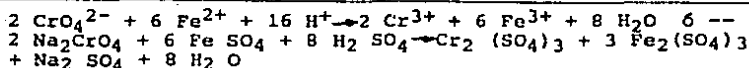
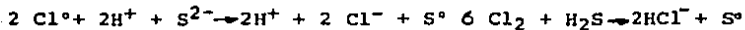
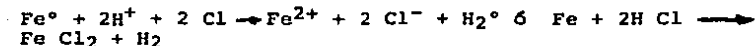
El uso para el que se destine el agua tratada impone algunas restricciones al tipo de agente oxidante que se pueda utilizar tomando en cuenta residuos tóxicos ó algún otro efecto dañino. Lo ideal es que al terminar el tratamiento no queden residuos del oxidante. Existen varios aspectos importantes que también se deben de tomar en consideración para la selección del oxidante más adecuado para tratar el agua, a saber:

- 1 Efectividad del tratamiento.
- 2 Costo
- 3 Facilidad de manejo.
- 4 Compatibilidad con los pasos de tratamiento anteriores y posteriores.
- 5 Naturaleza de la oxidación.

Existen solamente unos cuantos agentes oxidantes que cumplen con la mayoría de los requerimientos a saber

- 1 Oxígeno o aire
- 2 Ozono
- 3 Peroxido de hidrógeno (uso muy limitado)
- 4 Permanganato de potasio
- 5 Cloro (ó hipoclorito)
- 6 Dióxido de cloro.

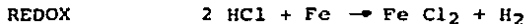
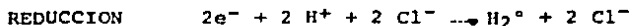
En base a las definiciones dadas de oxidación-reducción, podemos identificar como reacciones REDOX a las siguientes reacciones químicas:



En donde el cromo del radical ( $\text{CrO}_4$ ) tiene valencia + 6.

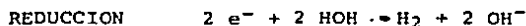
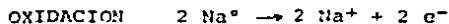
En la primera reacción, el hierro es oxidado y el ión hidrógeno es reducido a gas hidrógeno; en la segunda, el ión sulfito es oxidado a azufre libre mientras que el cloro es reducido a ión cloruro; y en la tercera reacción, el ión ferroso es oxidado a ión férrico mientras que el radical cromato es reducido de cromo hexavalente hasta trivalente.

Otra forma de mostrar la primera reacción es en segmentos separados llamados reacciones de media celda, como por ejemplo:



En cada una de estas medias celdas el material que se está oxidando es llamado el agente reductor y el material que se está reduciendo se llama agente oxidante, la reactividad relativa de los elementos en términos de su tendencia de oxidación-reducción es dada por la serie electromotriz de los elementos. En esta serie, los elementos que se encuentran arriba del hidrógeno, reemplazan al hidrógeno del agua ó de las soluciones ácidas.

Por ejemplo: la serie muestra que el sodio reacciona con el agua a temperatura ambiente para desplazar al hidrógeno, esto se muestra con la siguiente reacción REDOX:



En esta reacción, el agente reductor que es el sodio (indicado como  $\text{Na}^\ominus$ ) es oxidado a ión sodio y por lo tanto, el agua actúa como agente oxidante.

El fierro que se encuentra mucho más abajo que el sodio en la serie electromotriz, también reacciona con el agua, solo que no tan espontáneamente que se note la formación del hidrógeno, sin embargo, el fierro en un tubo del sobrecalentador de una caldera reacciona rápidamente con el vapor, produciendo cantidades medibles de hidrógeno. Aunque el fierro no desplaza fácilmente al hidrógeno del agua a temperatura ambiente.

Es muy activo para desplazarla en los ácidos minerales; esto se debe a que hay más iones hidrógeno en los ácidos que en el agua.

Continuando con la serie electromotriz, los ácidos minerales deben tener muy poco efecto sobre el cobre, debido a que en la serie, el cobre se encuentra abajo del hidrógeno. Sin embargo, el hidrógeno gaseoso puede reducir al cobre que se encuentre en una solución de sulfato de cobre hasta cobre metálico. Debido a que en la serie electromotriz de los elementos el cobre y el hidrógeno están muy cercanos, la reacción no es fácilmente detectada. Por otro lado, como el fierro y el cobre están bastante lejanos dentro de la serie, la reacción del fierro elemental con el sulfato de cobre es fácilmente demostrada; una lámina de fierro en una solución de sulfato de cobre es rápidamente cubierta de cobre aún a temperatura ambiente.

Todas estas reacciones demuestran la cercana relación que existe entre las reacciones de oxidación-reducción y la serie electromotriz.

T A B L A No. 35

	REDUCTOR		OXIDADOR	
		-e		
AUMENTA LA FUERZA REDUCTORA ↑	Na		Na <sup>+</sup>	AUMENTA LA FUERZA OXIDANTE ↓
	Mg		Mg <sup>2+</sup>	
	Al		Al <sup>3+</sup>	
	Zn		Zn <sup>2+</sup>	
	Fe		Fe <sup>2+</sup>	
	H <sub>2</sub>		2 H <sup>+</sup>	
	Cu		Cu <sup>2+</sup>	
	Fe <sup>2+</sup>		Fe <sup>3+</sup>	
	H <sub>2</sub> O		O <sub>2</sub> <sup>°</sup>	
	I <sub>2</sub>		IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	Mn <sup>2+</sup>		MnO <sub>2</sub>	
Cl <sup>-</sup>		Cl <sup>°</sup>		
		+e		

De acuerdo a la tabla, el hierro férrico es más fácilmente reducido por el sodio y luego por el magnesio, aluminio y zinc. Por el otro lado, el aluminio es más fácilmente oxidado por el cloro, seguido por el dióxido de manganeso, el oxígeno y el ión cúprico.

Ya que las reacciones de oxidación-reducción involucran transferencia de electrones, es de esperarse que estas reacciones se lleven a cabo en una celda electrolítica.

Durante la electrolisis del agua, el hidrógeno se produce en el cátodo y el oxígeno en el ánodo. Reacciones similares se llevan a cabo en todas las celdas electrolíticas: reducción en el cátodo y oxidación en el ánodo.

En la electrolisis de la salmuera, los iones cloro pierden electrones en el anodo oxidándose hasta cloro gaseoso mientras que los iones sodio ganan electrones en el cátodo e inmediatamente reaccionan con el agua para producir hidrógeno e hidróxido de sodio.

Los agentes fuertemente oxidantes como el cloro y el bióxido de cloro pueden ser peligrosos si tienen contacto con materia orgánica como papel o aceite, en éstos casos la reacción es rápida y violenta. Sin embargo, en muchas soluciones acuosas como los suministros de aguas superficiales saturados con aire, la concentración de los materiales oxidantes y reductores es tan baja que la mayoría de las reacciones REDOX son extremadamente lentas. Las velocidades de dichas reacciones REDOX de ninguna manera son comparables a las de las reacciones casi instantaneas del ácido con la alcalinidad del agua ó de la cal con el dióxido de carbono.

Muchas reacciones de oxidación-reducción deben ser catalizadas; por ejemplo: la remoción de oxígeno disuelto en el agua por adición de sulfito de sodio no es detectable hasta que se adiciona un catalizador al agua. En forma similar la oxidación de fierro ferroso a férrico insoluble, normalmente es muy lenta, pero puede ser catalizada por la presencia de óxidos de manganeso.

Aunque las reacciones REDOX que se llevan a cabo en el agua son lentas, algunas de ellas tienen cantidades apreciables de energía disponible. Se puede demostrar termodinámicamente que el ión sulfato es lo suficientemente fuerte como para oxidar a la materia orgánica en el agua, ésto no ocurre directamente, pero la naturaleza lleva a cabo la reacción indirectamente a través de microbios. Esto ocurre bajo condiciones anaerobicas en aguas de pozo, y el resultado es la producción de sulfitos por la bacteria anaerobica. La mayoría de las reacciones de oxidación-reducción que se llevan a cabo en el agua natural son mediadas biológicamente.

Debido a que las ecuaciones de oxidación-reducción para la reacción REDOX total involucran transferencia de electrones, y ya que se puede determinar el voltaje de las reacciones de media celda, el desarrollo de una reacción REDOX puede ser medido utilizando una instrumentación adecuada.

Los registradores REDOX son utilizados industrialmente para controlar la adición de oxidantes ó reductores a la solución acuosa, o para seguimiento del desarrollo de la reacción en el sistema.

Utilizando datos termodinámicos y físico químicos, es posible predecir la materia oxidable ó reducible en el agua, basándose en el potencial REDOX y en el ph. La Gráfica -- No. 15 muestra un diagrama de fases que indica la distribución del fierro en un sistema acuoso a diferentes valores de ph y potenciales de oxidación.

Existe otra notación físico química útil para representar el estado de oxidación o reducción del medio para especies individuales que pueden ser oxidadas ó reducidas en un sistema acuoso. El concepto que mencionamos es el del pE, el cual es análogo al ph, y que al igual que el ph es un logaritmo negativo. El valor de pE es igual al logaritmo negativo de los electrones intercambiados en una reacción REDOX. Aunque no hay electrones libres en una solución acuosa se puede asignar a la transferencia de electrones un número proporcional al número de moles del material que se oxida ó se reduce. Si todas las ecuaciones de oxidación-reducción se escriben con un sólo electrón, se puede establecer un equilibrio cuya constante puede ser determinada. Matemáticamente, cuando las especies iónicas tienen una actividad unitaria, la actividad relativa del electrón pE° es:

$$pE^{\circ} = \log K$$

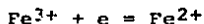
donde K es la constante de equilibrio.

Por tanto

$$pe = pE^{\circ} + \log (\text{producto/reactivo})$$

donde pE representa la concentración de las especies que tienen actividad diferente a la unitaria.

Por ejemplo: en el caso del ión férrico la reacción de media celda es:



$$K = \frac{(Fe^{2+})}{(Fe^{3+}) (e)} = 3.4 \times 10^{13}$$

GRAFICA No. 15

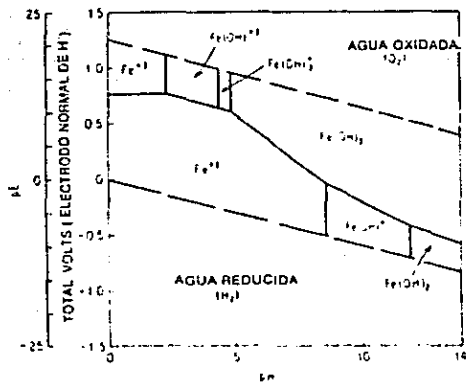


DIAGRAMA DE POURBAIX PARA EL Fe EN AGUA BASADO EN LA PRECIPITACION DE LAS FORMAS HIDROXIDO. A  $2 \times 10^{-3}$  M DE Fe



utilizando este dato,  $pE^{\circ} = 12.53$  que es el nivel de actividad electrónica en el que las concentraciones de los iones férrico y ferroso son iguales en un medio libre de oxígeno. Cuando el sistema es expuesto al medio, la presencia de oxígeno provoca un aumento del  $pE$  a 16.49 y a este valor de  $pE$  la concentración del ión ferroso se reduce a aproximadamente  $10^{-4}$  de la concentración total de hierro.

Ya que existe una relación entre el  $pE$ , la energía libre involucrada en la transferencia del electrón, el potencial del electrodo y la constante de equilibrio para cada reacción REDOX, es posible para la mayoría de las reacciones REDOX en medios acuosos naturales, construir un diagrama de fases que indique la distribución de las especies regida por el  $pH$  y el  $pE$ . En la mayoría de los medios acuáticos naturales el  $pE$  puede tener un rango que va desde un valor de -8 (correspondiente a un voltaje de aproximadamente -0.3) fuertemente reductor hasta un valor de 16 (correspondiente a un voltaje de aproximadamente +1.0) fuertemente oxidante; abajo del límite inferior, el agua se reduciría para producir hidrógeno y arriba del límite superior el agua se oxidaría para producir oxígeno.

Es importante saber que aunque el medio sea fuertemente oxidante ó reductor, la diferencial de voltaje para la reacción de media celda no influye en la velocidad de la reacción y muchas de tales reacciones en sistemas acuosos son muy lentos a menos que sean catalizadas.

La serie electromotriz (Tabla No. 35) indica que una sustancia puede ser definida como oxidante ó reductor sólo en relación a otras sustancias en un medio acuoso.

De cualquier modo, aún cuando la oxidación y la reducción son aceptados como términos relativos, algunas sustancias químicas son normalmente descritas como agentes oxidantes y otras como agentes reductores sobre todo si se encuentran en los extremos de la serie.

#### - REMOCION DE FIERRO

El hierro puede estar en el agua de diversas formas:

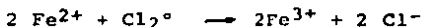
- a) en forma coloidal
- b) como hierro ferroso
- c) como compuesto quelado

Lo forma coloidal puede ser removida por coagulación, floculación y precipitación ó filtración.

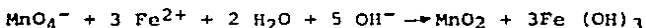
La forma quelada puede requerir de la oxidación del material orgánico que forma el quelato para para posteriormente precipitar el fierro para su remoción.

La forma ferrosa se puede encontrar en algunas aguas de pozo bajo condiciones anaeróbicas con concentraciones tan altas como 25 ppm. Frecuentemente, las condiciones reductoras que permiten al fierro ser soluble en agua de pozo, también producen sulfuros. En el tratamiento de muchos suministros de agua municipal que contienen fierro, a menudo el agua es sometida a aereación antes de alimentarla al clarificador, usualmente la introducción de aire es adecuada para oxidar el fierro ferroso soluble a fierro férrico insoluble. Una de las razones por las que este proceso tiene éxito es porque el agua permanece en el clarificador de 60 a 90 minutos antes de que sea colectada por las artesas para enviarla a filtración, lo que da tiempo para que el fierro sea completamente oxidado.

Cuando la cantidad de fierro a remover es relativamente baja del orden de 2 a 3 ppm, es posible removerlo directamente en el filtro, pero se requiere un oxidante más poderoso que el aire como el manganeso y además la presencia de un catalizador y de un aumento de ph a 8.5 mínimo. Aun con esto, es posible que el tiempo de residencia en el filtro no sea el adecuado para la completa oxidación y remoción del fierro, por lo que se necesite un tanque adicional para completar el tiempo de residencia requerido. La oxidación del fierro con cloro y permanganato de potasio sigue a las siguientes reacciones:



(En esta reacción, se requieren 0.64 ppm de  $\text{Cl}_2$  por cada ppm de Fe)



(en esta reacción se requieren 0.95 ppm de  $\text{KMnO}_4$  - por cada ppm de Fe).

El ph tiene un efecto muy pronunciado en la remoción de fierro. Aunque el potencial de oxidación tanto del cloro como del permanganato disminuye conforme aumenta el ph, la velocidad de reacción aumenta sig-

nificativamente con el aumento de ph; además de que la solubilidad del hierro oxidado disminuye conforme aumenta el ph.

#### REMOCIÓN DE MANGANESO

La remoción del manganeso del agua es similar a la remoción de hierro. Por oxidación con cloro y per manganato se producen una gran variedad de óxidos de manganeso, sin embargo, éstos no son de importancia para modificar la tecnología del tratamiento de agua. En la mayoría de los sistemas de agua, el manganeso puede ser más problemático que el hierro aún con concentraciones muy bajas, de tal manera que el proceso final de filtración es crítico para la exitosa remoción de manganeso. La eficiencia de la remoción de manganeso aumenta significativamente conforme el ph se acerca al valor de 9.0 y en éste caso el tiempo es más crítico que con la remoción de hierro.

#### REMOCIÓN DE MATERIA ORGÁNICA

Raras veces el oxígeno y el aire son utilizados para oxidar directamente a la materia orgánica, pero se utilizan en los sistemas de oxidación biológicamente mediados, como el caso del proceso de lodos activados. A altas temperaturas (aprox. 300°F (150°C) ó más) y a altas presiones; el oxígeno ó aire inyectados al tanque de reacción, oxidan cantidades apreciables de materia orgánica (proceso Zimmerman). Cuando para la oxidación de materia orgánica se utiliza cloro, los resultados pueden ser contraproducentes debido a que el cloro forma productos sustituidos, particularmente cuando reacciona con los fenoles los cuáles pueden ser más objetables que la molécula orgánica original. Aún cuando el cloro reacciona con una molécula tan simple como la del metano el cloro no destruye al metano sino que produce cloruro de metilo:



Por otro lado, para destruir completamente al fenol ó a moléculas orgánicas simples se puede utilizar ozono ó permanganato.



En esta reacción se requieren 7.2 ppm de ozono por cada ppm de fenol.



En esta reacción se requieren 17.5 ppm de permanganato por cada ppm de carbono orgánico (TOC).

Aunque estas reacciones se realizan, la velocidad es lenta y por lo tanto se requiere un sustancial tiempo de residencia en el tanque de reacción.

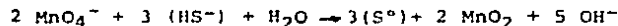
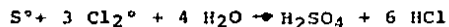
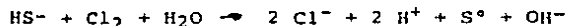
El fenol puede ser oxidado por permanganato, pero la reacción requiere para alcanzar un 90% de conversión aproximadamente 2 horas a un ph de 7, y aún -- con un aumento de ph hasta 9 ó 10, requiere de -- aproximadamente 30 minutos para alcanzar un 90% de conversión.

#### REMOCIÓN DE SULFUROS

Durante la aereación de aguas que contienen sulfuros para eliminación de olores, algunos sulfuros son -- convertidos a azufre coloidal.



Los sulfuros también pueden ser oxidados con cloro y permanganato.

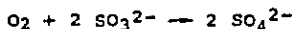


En todos los ejemplos dados es importante tomar en consideración que la oxidación solo involucra a especies individuales específicas y ya que los sistemas acuosos contienen gran variedad de especies algunas de las cuales pueden participar en las reacciones de oxidación-reducción, es claro que predecir el mejor material oxidante para la reacción, - ph óptimo, tiempo requerido para completar la reacción y dosis de agente oxidante es imposible. Finalmente los ejemplos dados sólo sugieren a los ma

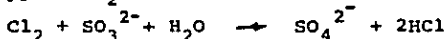
teriales oxidantes que pueden ser utilizados, pero se requieren pruebas para evaluarlos y obtener datos para diseñar un proceso de tratamiento efectivo.

#### AGENTES REDUCTORES

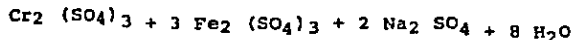
Los agentes reductores comercialmente disponibles y más comúnmente utilizados en tratamiento de agua son dióxido de azufre, sulfito de sodio y sulfato ferroso ó cloro con uso ocasional de hidrosulfito de zinc, compuestos borohidruros, sulfuro de hidrógeno, y polvo de zinc. Las reducciones más comunes en el tratamiento de agua son: el secuestro de oxígeno disuelto con sulfito de sodio, reducción de cloro excedente con sulfito de sodio y la reducción del cromato a su forma trivalente. Las reacciones típicas de éstos procesos son:



En esta reacción se requieren 8 ppm de  $Na_2SO_3$  por cada ppm de  $O_2$



En esta reacción se requieren 1.8 ppm de  $Na_2SO_3$  -- por cada ppm de cloro.



En esta reacción se requieren 3.94 ppm de  $Fe SO_4$  -- por cada ppm de cromato.

Prácticamente la eliminación de oxígeno disuelto -- en el agua, requiere del uso de un catalizador con objeto de que la reacción se realice en un tiempo adecuado, la reducción de cloro no requiere de catalizador.

La reducción de cromato se realiza a un ph aproximado de 2.5 - 3.0 usando más del doble del agente reductor teórico requerido para completar la reacción en 15 ó 20 minutos.

Es importante recordar que existen en el agua -- otras especies además de las mostradas en las reacciones dadas. Por ejemplo, el cromato es un constituyente común en los sistemas de recirculación -- de agua de enfriamiento debido a que es utilizado como inhibidor de corrosión en tales sistemas. En

la industria química orgánica, la fuga de orgánicos en el agua de enfriamiento a menudo producen una reducción de cromatos.

Por otro lado, sabiendo lo difícil que es reducir la concentración de cromatos a niveles de 10 a 20 ppm con agentes fuertemente reductores y bajo condiciones controladas, se pueden hacer conjeturas que indiquen que la reducción de la concentración de cromatos en los sistemas de enfriamiento puede ser por una reacción biológicamente mediada.

## XVII CONTROL DE LA CORROSION

La corrosión es la forma en que la naturaleza "retorna" a los metales procesados como el acero, el cobre y el zinc a su estado nativo como compuestos químicos ó minerales. Por ejemplo el fierro en su estado natural es un compuesto oxidado ( $Fe_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$ ) pero cuando se procesa para producir fierro y acero pierde al oxígeno y se convierte en fierro elemental ( $Fe^0$ ). En presencia de agua y oxígeno, la naturaleza ataca encarnecidamente al acero convirtiendo al fierro elemental ( $Fe^0$ ) en un óxido; usualmente una combinación de  $Fe_2O_3$  y  $Fe_3O_4$ .

La corrosión es un proceso electroquímico en el que se desarrolla una diferencial de potencial eléctrico entre dos metales o entre partes diferentes de un sólo metal. Este voltaje puede ser medido cuando un metal está conectado eléctricamente a un electrodo estandar. El potencial eléctrico del metal puede ser mayor o menor que el estandar, en cuyo caso el voltaje es expresado ya sea como "positivo ó negativo".

Esta diferencia de potencial permite a la corriente pasar a través del metal provocando reacciones en lugares anódicos ó catódicos. Estos lugares o puntos constituyen una celda de corrosión Figura No. 55 el ánodo es la región de potencial más bajo y el cátodo es la región del potencial más alto. En el ánodo, los iones metálicos entran en la solución. En general, entre más bajo sea el potencial del ánodo, mayor es la cantidad de metal disuelto y más serio es el problema de la corrosión. La extensión de la corrosión también es función de la capacidad de los iones y electrones para viajar a través de la fase acuosa y participar en las reacciones químicas. Las aguas con gran cantidad de sólidos disueltos son más conductivas y causan problemas de corrosión más serios. Por lo tanto, las aguas de mar generalmente son más corrosivas que las aguas superficiales.

### REACCIONES DE LA CORROSION.

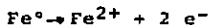
Hemos establecido que las diferencias de potencial dentro de un metal ó entre dos metales, provocan reacciones químicas entre el ánodo y el cátodo. La



FIGURA NO. 55: CELDA DE CORROSION SIMPLE.

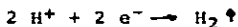


reacción anódica está tonificada por la disolución - del fierro:



En otros metales suceden reacciones análogas. Los electrones migran a través del metal hacia el área del cátodo en donde reaccionan de diversas formas. Algunas reacciones catódicas típicas son las siguientes:

a) REDUCCION DEL ION HIDROGENO



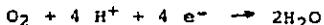
IMPORTANTE EN SOLUCIONES ACIDAS

b) REDUCCION DEL AGUA



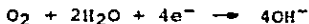
NORMALMENTE OCURRE EN AGUAS NATURALES

c) REDUCCION DEL OXIGENO



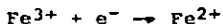
Ocurre en soluciones ácidas aeradas

d) REDUCCION DEL OXIGENO EN AGUA



IMPORTANTE EN AGUAS NATURALES AEREADAS

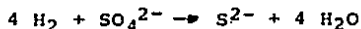
e) REDUCCION DEL ION FERRICO



OCURRE BAJO CONDICIONES ACIDAS TURBULENTAS

(por ejemplo: limpieza ácida)

f) REDUCCION DEL ION SULFATO



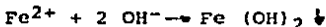
g) REDUCCION DEL ION METALICO (CHAPEADO)



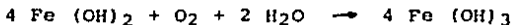
Las reacciones catódicas más frecuentes son: a), b), c) y d).

Los iones cargados negativamente como los hidróxidos que se producen en el cátodo, migran al ánodo de la celda de corrosión y los iones cargados positivamente se dirigen hacia el cátodo. Este movimiento de iones puede provocar otras reacciones en el ánodo.

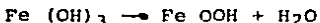
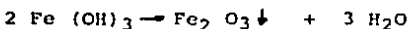
Los iones hidróxido se combinan con los cationes ferrosos que se producen por disolución del metal:



El hidróxido ferroso producido tiene una solubilidad muy baja y se precipita rápidamente en forma de floculo blanco en la interfase metal-agua. Dicho floculo es fácilmente oxidado hasta hidróxido férrico.



La dehidrolisis del hidróxido férrico provoca la formación de los productos de corrosión que normalmente se observan en las superficies ferrosas corroidas -- como son: la herrumbre y el óxido férrico hidratado:



Conforme precipitan en el ánodo los productos de corrosión sólidos, éstos pueden provocar la precipitación de otros iones del agua, es por esto que la película de corrosión puede mostrar trazas de sales duras o bien materia suspendida como lodo, arena, arcilla o lama microbiológica.

La estructura de toda la película que se forma sobre la superficie, es el factor principal que determina la cantidad y extensión de corrosión que se va a tener.

Si se forma sobre el metal una película porosa, la corrosión va a continuar debido a que los iones -- pueden penetrar la película y la solución llega a la interfase metálica. Sin embargo, si se forma -- una película delgada adherente, se evita la difusión iónica y el metal no se continúa disolviendo.

La mayor parte de la corrosión se lleva a cabo al inicio de la vida útil del metal. Esto se debe a que inicialmente no existe la película de productos de corrosión que protege al metal de disolverse pero con el tiempo, la película retarda u obstruye la corrosión. El grado en que la película -- impide la corrosión, es una función compleja que -- depende de las reacciones de corrosión, de la estructura del depósito y de la velocidad del agua.

#### - POLARIZACION CATODICA

La polarización reduce las fuerzas que inducen las reacciones de corrosión y minimiza la pérdida de -- metal; esto lo logra modificando el potencial ya -- sea del ánodo ó del cátodo o de ambos, en tal forma que se reduzca a un mínimo la diferencia de potencial entre ambos.

Un concepto básico de la cinética, establece que -- la velocidad de una reacción puede ser controlada por la velocidad del paso más lento y la reacción de corrosión no es la excepción. Generalmente las reacciones catódicas son más lentas que las anódicas y por lo tanto el control de la velocidad total de corrosión se puede lograr controlando la velocidad en el cátodo hasta alcanzar la polariza-- ción.

Las principales reacciones catódicas son la reducción de hidrógeno ó la de oxígeno y para controlar las se necesita comprender su cinética. El principio de Le Chatelier establece que una reacción se puede llevar a cabo completamente únicamente cuando se tiene sobreabundancia de reactivo y/o remoción de productos. Aplicando ésto a las reacciones catódicas, es claro que las reacciones a) y b) sólo van a proceder si en el cátodo se genera gas hidrógeno; en forma similar las reacciones c) y d) sólo van a proceder si existe en el cátodo un suministro suficiente de oxígeno.

El hidrógeno burbujea en el cátodo sólo cuando éste último alcanza cierto potencial. La diferencia de potencial entre los electrodos catiónico y aniónico en el cual la solución se encuentra en equilibrio, se define como sobrevoltaje de hidrógeno. Este voltaje disminuye con el aumento de temperatura y la rugosidad de la superficie. El sobrevoltaje requerido para la formación de hidrógeno a partir de algunos metales comunes, se muestra en la Tabla No. - 36.

T A B L A No. 36

METAL.	SOBREVOLTAJE EN VOLTS.
PLATINO	0.12
ALUMINIO	0.19
NIQUEL	0.24
RIERRO	0.27
PLATA	0.29
COBRE	0.33
GRAFITO ARTIFICIAL	0.35
ORO	0.36
PLOMO	0.42
ESTARO	0.49
CADMIO	0.50
MAGNESIO	0.59
ZINC	0.75

Normalmente el hidrógeno disponible es insuficiente para exceder el sobrevoltaje. Sin embargo, en - - aguas con bajo ph, las concentraciones relativas de hidrógeno son altas y fácilmente se sobrepasa el -- sobrevoltaje; es por esto que las reacciones catódicas a) y b) son las que controlan la velocidad de -- corrosión; además de que también se explica la rápida corrosión que sufre el hierro y otros metales si

milares en presencia de los ácidos.

Algunos metales no se corroen en soluciones ácidas, éstos metales "nobles" son más catódicos que el hidrógeno por lo que se reducen con mayor facilidad que el hidrógeno. Por ejemplo: el cobre no se corroe con un ácido a no ser que haya presentes agentes oxidantes.

Debido a que la formación de hidrógeno es parte de la celda de corrosión, la celda se polarizará cuando el potencial catódico sea reducido por una película de hidrógeno mono-atómico adsorbido y a su vez, la formación de éste hidrógeno reduzca las fuerzas que provocan la reacción de corrosión. Por otro lado, la remoción de hidrógeno de la superficie del cátodo depolariza la reacción de corrosión y trae consigo mayor pérdida de metal. En metales menos catódicos que el hidrógeno y a bajo ph; la concentración de hidrógeno puede llegar a un punto en que se sobrepasa el sobrevoltaje de hidrógeno y se desprenda gas hidrógeno.

Generalmente el ph en aguas naturales es muy alto -- como para que sobrepasen el sobrevoltaje de hidrógeno, por lo que en éstas, la presencia de oxígeno es la que controla la velocidad de corrosión. Las reacciones c) y d) muestran las reacciones involucradas. Por lo tanto, un método lógico para controlar la corrosión, involucra gobernar la cantidad de oxígeno disponible en la superficie del cátodo.

El oxígeno llega al metal por convección a través de la corriente de agua de enfriamiento y luego por difusión a través de la delgada película de agua de enfriamiento a la superficie del metal. Si la cantidad de oxígeno que se difunde a la superficie metálica es controlada, la reacción de corrosión puede ser polarizada. Este es precisamente el mecanismo de los inhibidores de corrosión catódicos ya que forman una película impenetrable la cual evita que el oxígeno se difunda a los sitios catódicos.

#### POLARIZACION ANODICA

Las superficies anódicas pueden ser polarizadas por la formación de una delgada e impenetrable capa de óxido. La formación de ésta película se logra a tra

vés de un mecanismo conocido como quimisorción y se atribuye a sitios metálicos con enlace de baja valencia. El acero inoxidable forma éstas películas de manera natural, pero desafortunadamente no siempre es éste el caso, ya que la mayoría de los metales deben ser ayudados por la adición de inhibidores de corrosión anódicos como cromatos, nitratos, etc.

#### - PASIVIDAD

Cuando las reacciones de corrosión son completamente polarizadas, se dice que el metal está en "estado pasivo"; en éste punto no hay diferencia de potencial entre las áreas catódica y anódica y la corrosión cesa.

Cuando en un metal pasivado, la polarización es interrumpida en un punto dado, se forma un sitio anódico activo, lo cual da por resultado una corrosión local acelerada sobre todo en el caso en el que el metal haya sido fuertemente polarizado anódicamente.

#### - FACTORES QUIMICOS

Existe cierto número de factores que determinan la gravedad del problema de corrosión con agua, de éstos algunos son externos y están relacionados con la composición del metal considerado.

#### - COMPOSICION DEL AGUA

La naturaleza del agua, incluyendo materia disuelta y suspendida, es parte integral del control de la corrosión. Estos aspectos serán indicados en forma breve con objeto de establecer guías generales, ya que los componentes exactos de cada suministro de agua son específicos en cada caso ó aplicación, es por ésto que los problemas que se tendrán en cada caso también serán únicos. Por lo tanto, para obtener un control adecuado de la corrosión, cada caso deberá ser tratado por separado.

## FACTORES QUE AFECTAN A LA CORROSION

### QUIMICOS:

#### A.- ph

Metales solubles en ácido.- forman óxidos más solubles conforme el ph disminuye, aumentando la corrosión.

Metales anfotéricos.- forman óxidos solubles con alto y bajo ph. La protección es favorecida por ph intermedio.

Metales nobles.- forman óxidos insolubles a cualquier ph. Son inertes a la corrosión.

#### B.- SALES DISUELTAS

Los cloruros y sulfatos pueden penetrar películas de óxido de metal pasivado y provocar ataque local.

El calcio, magnesio y alcalinidad pueden precipitar y formar barreras protectoras.

#### C.- GASES DISUELTOS

El bióxido de carbono reduce el ph y promueve el ataque ácido.

El oxígeno.- depolariza la reacción de corrosión en el cátodo; las áreas deficientes en oxígeno se vuelven anódicas (celda de aereación diferencial).

El nitrógeno.- agrava la corrosión por cavitación.

El amoníaco.- corroe en forma selectiva a los metales que contienen cobre.

El sulfuro de hidrógeno.- promueve el ataque ácido; forma depositos que promueven la corrosión galvánica.

El cloro.- promueve el ataque ácido despojando al metal de las películas de inhibidor de corrosión.

#### D.- SOLIDOS SUSPENDIDOS

El lodo, la arena, el arcilla, el cieno, etc. sedimentan promoviendo las celdas de aereación diferencial.

#### E.- MICROORGANISMOS

Promueven el ataque ácido, las celdas de corrosión por aereación diferencial, la depolarización catódica y la corrosión galvánica.

### FISICOS

#### A.- AREAS RELATIVAS

En un par galvánico, conforme aumenta la relación de área catódica con respecto a la anódica se aumenta la corrosión.

#### B.- TEMPERATURA

El aumento de temperatura favorece la depolarización de oxígeno, baja el sobrevoltaje de hidrógeno y aumenta la corrosión.

Las áreas con temperatura alta se vuelven anódicas con respecto a otras áreas.

Las altas temperaturas modifican el potencial de los metales (por ejemplo: desgalvanización)

#### C.- VELOCIDAD

La alta velocidad promueve a la corrosión por erosión y remueve ciertos productos de corrosión pasivadores del metal.

La baja velocidad aumenta la sedimentación y con ello a las celdas de corrosión con aereación diferencial, además de disminuir la cantidad de inhibidor que puede entrar en contacto con el metal para pasivarlo.



#### D.- TRANSFERENCIA DE CALOR

Favorece la depolarización del oxígeno por efecto de la "pared caliente".

Favorece la formación de celdas de corrosión de aereación diferencial debido al aumento de precipitación y sedimentación de sólidos.

#### E.- METALURGIA

Fallas de la superficie: cortes, muescas, raspaduras, etc. favorecen la formación de sitios anódicos.

Fatiga: la fatiga interna promueve la formación de sitios anódicos.

Microestructura: restricciones del metal, precipitaciones en los límites de los granos, diferencias entre granos adyacentes, etc. promueven la formación de celdas galvánicas.

#### FORMAS DE CORROSION

A continuación se mencionan algunas causas y mecanismos de corrosión que afectan a los equipos que manejan agua.

Algunos están relacionados con el diseño del sistema, otros con la composición del agua y otros más con las características del metal en particular.

#### - ATAQUE UNIFORME

Si toda la corrosión se presentara en forma de ataque uniforme sobre toda la superficie del metal, fácilmente se podría determinar el tiempo de vida útil y las consideraciones especiales de diseño por lo que el equipo podría ser diseñado en forma segura para un tiempo de vida útil ya predeterminado.

Desafortunadamente, esto no ocurre así, y la mayor parte de los problemas de corrosión se --

presentan en forma de ataque localizado en -- áreas susceptibles del metal, lo cual dificulta las predicciones relacionadas con el diseño y tiempo de vida útil del equipo.

#### - PITCHING (picaduras)

El pitting es un tipo de ataque localizado, -- que se encuentra con gran frecuencia en el -- equipo que maneja agua y a su vez es el causante de la formación de sitios anódicos localizados muy activos. Este ataque puede ser -- producto de concentraciones iónicas diferentes ó de diferenciales de oxígeno. Estos sitios -- se pueden encontrar en zonas de alta temperatura o en puntos con defectos metalúrgicos de la superficie del metal.

Se debe tomar en cuenta que el pitting es la -- causa más común de fallas del metal en los -- equipos que manejan agua. Una perforación puede dañar a un equipo crítico lo suficiente como para parar la planta.

La profundidad de la perforación es directamente proporcional a la relación entre la gran -- área catódica y la pequeña área activa anódica. La seriedad del problema a veces se expresa -- en términos de un parámetro llamado "factor -- de pitting" que es la relación entre la profundidad de la perforación y la penetración promedio del metal. A veces la penetración promedio del metal es medida, midiendo la pérdida de peso en un periodo de tiempo de los especímenes de prueba para corrosión. Las velocidades de corrosión se expresan como mils/año y entre mayor sea la relación entre la profundidad de la perforación y la velocidad de corrosión, más severa será la corrosión localizada y mayor el peligro de falla del metal.

En ocasiones las perforaciones son cubiertas -- por un recubrimiento externo de productos de -- corrosión, en materiales ferrosos se les llama tuberculos, caracolillos o tumores. Bajo cada tuberculo puede haber hidróxido ferroso, en -- cuyo caso, la oxidación progresiva va a causar la formación de una cubierta de óxido férrico hidratado color café. El área entre la perfo-

ración y el cuerpo del tuberculo es deficiente en - oxígeno y con concentraciones crecientes de iones - cloruro y sulfato. Estas condiciones provocan una rápida corrosión. Este proceso es autolimitante en áreas estancadas ó con un flujo muy bajo, porque -- llega el momento en que el tuberculo es lo suficientemente denso como para impedir la difusión de los iones metálicos en el agua. Sin embargo en los sistemas de agua generalmente las velocidades de flujo son lo suficientemente altas como para remover la - capa de productos de corrosión potencialmente pasivadora por lo que el metal fresco es continuamente expuesto a la corrosión.

## EROSION

Esta forma de corrosión es una clase de ataque asociado con la alta velocidad y tiene dos subclases: golpeteo y cavitación.

### GOLPETEO

El agua con flujo turbulento, sobre todo aquellas - que tienen muchos sólidos disueltos y suspendidos - o bien contienen gases disueltos, a veces dañan las películas de óxido pasivado provocando una extensa corrosión local. La abrasividad del flujo de agua - "arranca" rasguña físicamente al metal de su estructura y le hace perforaciones en forma de herradura que son características de éste ataque. Las perforaciones son alineadas en forma de un "caballo caminando corriente arriba" (Figura No. 56)

Al evaluar los efectos de la entrada de gases al -- sistema, con frecuencia el tamaño de las burbujas - determina la extensión de las perforaciones. Las burbujas más grandes destruyen la capa de óxido, -- mientras que las pequeñas pueden solo golpear la su superficie del metal o bien cubrir a la película de -- óxido pasivado.

El ataque más severo de éste tipo se realiza a la - entrada del haz de tubos de los intercambiadores de calor, en puntos con flujo restringido, codos, etc.

Aunque muchos materiales son sujetos a golpeteo, -- los problemas más serios se presentan en el cobre y sus aleaciones.

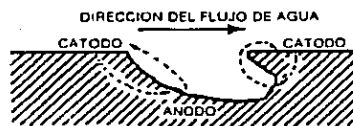


FIGURA NO 56. VISTA LATERAL SECCIONAL DE UNA PERFORACION POR GCLPETED

## CAVITACION

La cavitación ocurre en casos en el que el agua contenga gases disueltos y se encuentre a altas velocidades y con variación de presiones. En las regiones de baja presión, se forman bolsas de vapor y conforme el agua fluye hacia regiones de mayor presión, -- las bolsas se colapsan, provocando presiones violentas de hasta varios miles de psig. Estas violentas presiones altas, destruyen físicamente las películas protectoras de óxido y desalojan granos de metal de la superficie.

A veces la evidencia de la cavitación son perforaciones circulares, profundas y sin tuberculación. Este tipo de ataque ocurre en muchas áreas incluyendo el lado de la succión de las bombas con impulsor, del lado de la descarga de las válvulas de compuerta y de globo, etc. Se ha encontrado que las altas concentraciones de nitrógeno disuelto agravan la condición de corrosión. El uso de un inhibidor formador de película adecuado puede ayudar significativamente a retardar el ataque.

## LIXIVIACION SELECTIVA

Esto ocurre cuando de una aleación, alguno de sus -- componentes es atacado preferencialmente y es extraído de la estructura de la aleación. Los más comunes son: deszincificación, grafitación y desaluminificación:

### DESZINCIFICACION

La extracción del zinc del bronce, deja al metal con una estructura pobre de cobre y con un color rojo -- cobrizo en lugar del color amarillo que tiene el -- bronce. Existen dos diferentes teorías que explican la secuencia del ataque: la primera postula que la disolución es selectiva hacia el zinc y que al cobre no lo toca; la segunda y más popular teoría establece que inicialmente tanto el cobre como el zinc se -- disuelven pero que el cobre es depositado nuevamente.

Hay ciertas condiciones que aumentan la probabilidad de ataque incluyendo diferenciales de oxígeno, bajos flujos, altas temperaturas, medio ácido ó alcalino y agua con aereación limitada. Las principales áreas

de falla están bajo depósitos en tuberías, o en las hendiduras de las roscas de las conexiones; también influye el tipo de latón.

Existen dos formas de deszincificación: el tipo -- tapón el cual se realiza con aguas con alto contenido de sales que afectan áreas pequeñas, pero su penetración es profunda y puede provocar serias pérdidas de metal; el ataque "tipo capa" es más general y uniforme y ocurre a lo largo de toda la superficie metálica y la velocidad total de corrosión es más lenta (de 1 a 3 mils/año). Los inhibidores de corrosión a base de silicato de sodio son excelentes para disminuir éste ataque.

- GRAFITACION

El fierro fundido puede sufrir pérdidas selectivas de fierro, quedando el metal con una estructura -- débil de grafito y óxido de fierro. Aunque el metal pueda parecer intacto, puede ser penetrado por un objeto filoso. El grafito tiene un sobrevoltaje muy bajo y propaga el ataque por desprendimiento de hidrógeno lo cual se inicia en granos superficiales y luego se dispersa. Este ataque es favorecido por un ph bajo, muchos sólidos disueltos y contaminantes ácidos como el sulfuro de hidrógeno gaseoso.

- DESALUMINIFICACION

Esta forma de corrosión por lixiviación está asociada a los bronces con aluminio y se da generalmente en el medio marino.

- CORROSION BAJO DEPOSITOS

En los sistemas de agua de enfriamiento y de calderas, un control deficiente de los depósitos, puede tener graves consecuencias, ya que la transferencia de calor se vuelve ineficiente causando alteraciones indeseables en el proceso además de que la corrosión se acelera por la formación de celdas con diferencias de oxígeno. La Figura No. 57 muestra un depósito poroso a lo largo de la superficie metálica. El agua que está sobre el depósito contiene

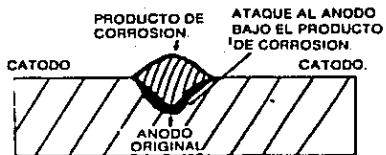


FIGURA NO. 57. PERFORACION BAJO UN DEPOSITO POROSO.

oxígeno disuelto mientras que el área bajo el depósito es deficiente en oxígeno por lo que se forma -- una celda de aereación diferencial siendo el ánodo -- el área deficiente en oxígeno. El resultado de esto es una corrosión extensiva y una indeseable alta velocidad de pérdida de material metálico.

Así se establece un ciclo de corrosión auto-reproducible ya que la pérdida de metal debida a la corrosión forma nuevos depósitos los cuales a su vez -- crean nuevas celdas con aereación diferencial las -- cuáles producen mayor corrosión.

Frecuentemente éste ciclo rápidamente induce fallas del metal a pesar de la presencia de inhibidores de corrosión. El metal alrededor del depósito será catódico y puede ser protegido por una película inhibidora, debido a esto el área anódica que se forma es muy pequeña en comparación con el área catódica lo cual provoca que la velocidad de corrosión sea muy alta y no sea raro que se perfora completamente el metal. Es debido a todo lo mencionado que es esencial mantener limpios los sistemas de manejo de agua para evitar paros por corrosión severa.

Son especialmente susceptibles a éste tipo de corrosión las áreas con bajo flujo ya que en éstas se -- asientan los sólidos suspendidos formando depósitos y la consecuente corrosión.

#### - CORROSION EN GRIETAS Y HENDIDURAS

Los iones agresivos se pueden concentrar en grietas formando diferenciales de oxígeno que impidan lograr la pasividad del metal.

El grado de ataque es proporcional al área anódica -- de la grieta en comparación con el área catódica que la rodea. A veces se necesita aumentar la dosis de inhibidor de corrosión para pasivar dichas áreas -- agrietadas.



## - ATAQUE DE LINEA DE AGUA

En cualquier recipiente de cualquier sistema de intercambio de calor o de distribución de agua que no esté totalmente lleno, se forma una región de tres fases: el aire superior, el agua y el metal. La existencia de esta región de tres fases causa dos problemas simultáneos que son: la corrosión de celda con aereación diferencial y la corrosión de grieta. La reacción de depolarización del oxígeno se lleva a cabo fácilmente en la región del menisco de la interfase agua-metal; esta región altamente aerea da se puede convertir en catódica para otras regiones cercanas del metal. Generalmente se utilizan inhibidores catódicos para corregir el ataque de la línea de agua. Sin embargo, se debe tener cuidado pues está comprobado que el exceso de inhibidores de sulfato de zinc acelera el problema.

## - CRACKING (rompimiento)

Existen dos tipos de corrosión por rompimiento, ambos asociados con la configuración del rompimiento: El rompimiento intergranular el cual ocurre entre los límites de los granos y el rompimiento transgranular el cual ocurre cruzando los límites de los granos.

El rompimiento intergranular generalmente ocurre en el límite de los gránulos anódicos. La corrosión por fatiga en los aceros inoxidable austeníticos y martensíticos es un ejemplo. Un metal durante su fabricación puede quedar en estado "tensionado" y se puede romper perpendicularmente a la dirección de la fuerza. Este ataque es propiciado por las altas temperaturas, la presencia de altas concentraciones de cloruros y de otras condiciones corrosivas.

El rompimiento transgranular ocurre en condiciones cíclicas de tensión (fatiga por corrosión) los metales puros son los más resistentes a este tipo de corrosión.

## - INHIBICION DE LA CORROSION

En sistemas de distribución de agua y equipo que ma-

neja agua, así como en calderas y sistemas de condensado; la protección total contra la corrosión de los metales y aleaciones, puede ser impracticable.

La finalidad debe ser controlar la corrosión hasta un límite tolerable a través de un buen diseño, una selección adecuada de materiales de construcción y un tratamiento de agua efectivo.

Los niveles de corrosión pueden ser expresados como pérdidas de metal en mils/año (mpa); 1.0 mil = 0.001 pulg. (0.0025 cm); (1  $\frac{\text{mil}}{\text{año}}$  = 0.025 mm/año).

Una pérdida de material aceptable en un sistema de agua de enfriamiento puede ser de hasta 10 - 15 m/a (0.25 a 0.37 mm/año) y en una caldera supercrítica puede ser de cero mils/año.

#### MATERIALES DE CONSTRUCCION

Cuando sea práctico y económico, el uso de materiales resistentes a la corrosión como son el cobre, el acero inoxidable, aleaciones cobre-níquel, concreto ó plástico puede ofrecer ventajas sobre el acero al carbón. Sin embargo, cuando se opta por ésta solución es bien importante entender y comprender el sistema como un todo. Por ejemplo; en un intercambiador es ilógico y erróneo sustituir el fierro modular por admiralty si se va a manejar amoniaco, o bien, en el caso de que sustituyamos el aluminio por una de sus aleaciones debemos tomar en cuenta que estamos reduciendo la corrosión del lado del proceso pero que del lado del agua la estamos acelerando.

También se debe tener cuidado con los pares galvánicos que produce la mezcla de aleaciones.

#### RECUBRIMIENTOS Y REVESTIMIENTOS

Otra forma práctica de evitar la corrosión es separar el agua del metal utilizando recubrimientos. En algunos sistemas, es común recubrir algunas secciones en especial ya que debido a que los sistemas industriales son grandes y complejos sería antieconómico recubrirlos totalmente.

## - AISLAMIENTO

Como ya mencionamos, el juntar materiales diferentes puede causar corrosión galvánica, si ésto no se puede evitar sustituyendo materiales de construcción y es necesario utilizar diferentes materiales en el sistema; éstos pueden ser aislados uno del otro; ésto se puede lograr insertando entre ellos materiales no conductores como la tubería de plástico. Cuando se hace ésto puede ser necesario colocar un cable eléctrico que "brinque" la unidad aislada debido a que el sistema puede ser utilizado como tierra.

## - APLICACION DE INHIBIDORES QUIMICOS

A pesar de la gran variedad de opciones que existen para minimizar la corrosión ya sea a través de un mejor diseño ó métodos perfeccionados de construcción, debido a motivos económicos, la mayoría de los sistemas son diseñados y fabricados en tal forma que se requiere un programa de inhibidores químicos para inhibir la corrosión.

Esto aplica para todos los sistemas que operan utilizando agua como son: distribución de agua potable, agua de enfriamiento, agua para calderas, agua de proceso y tratamiento de efluentes. Tomando en cuenta que los sistemas donde más se utilizan los inhibidores químicos son en los de agua de enfriamiento, a continuación nos referiremos a ellos.

## - INHIBIDORES DE CORROSION

Los inhibidores de corrosión se clasifican como anódicos, catódicos ó ambos, dependiendo de la reacción de corrosión que controlen. La inhibición de la corrosión, generalmente es el resultado de uno ó de dos de los tres mecanismos generales que existen. En el primero, la molécula del inhibidor es absorbida por quimisorpción en la superficie metálica formando una delgada película protectora ya sea del mismo inhibidor ó bien en conjunto con los iones metálicos. Otros inhibidores sólo hacen que el metal forme su propia película protectora de óxido metálico aumentando su resistencia a la corrosión. En el tercer -

mecanismo, el inhibidor reacciona con la sustancia potencialmente corrosiva que contiene el agua, evitando que reaccione con el metal.

La selección adecuada del inhibidor está determinada por los parámetros de diseño del sistema de -- agua de enfriamiento y por la composición del agua. El tipo de materiales utilizados en el sistema, -- las condiciones de esfuerzo, la limpieza y velocidad de diseño del agua influyen en la selección -- del inhibidor. Existen además otros factores que deben ser tomados en cuenta como son niveles de -- tratamiento requeridos, ph, contenido de oxígeno -- disuelto, composición de materia suspendida y sales.

Todos los factores mencionados además de que reflejan el grado de corrosión que puede haber en un -- sistema también afectan la selección de la dosis -- de inhibidor a utilizar. En los sistemas con velocidades altas se requieren dosis menores ya que las películas laminares a lo largo de las superficies metálicas son delgadas lo cual aumenta la difusión del inhibidor a través de la capa interfacial mejorándose la protección del metal. Los sistemas que manejan altas temperaturas generalmente requieren de dosis mayores de inhibidor para combatir el aumento de corrosión potencial que se tiene a altas temperaturas.

Las sales que se encuentran en solución en el agua también influyen la efectividad del inhibidor. -- Los iones que imparten dureza y alcalinidad, generalmente ayudan al inhibidor formando películas -- protectoras, sin embargo, los iones cloruro dificultan el pasivado de los materiales ferrosos.

Los inhibidores anódicos, forman una delgada película protectora a lo largo del ánodo, lo cual aumenta el potencial del ánodo y hace más lenta a la -- reacción de corrosión. La película se inicia en el ánodo aunque eventualmente se puede extender en toda la superficie metálica. Debido a que la película no es visible a simple vista, la apariencia del metal no cambia.

Muchas autoridades en el tema, consideran que los inhibidores anódicos son inseguros si se aplican -- en bajas concentraciones, ésto debido al efecto de las áreas relativas que ya mencionamos.

Generalmente, los inhibidores catódicos son menos -- efectivos que los anódicos. En contraste, los catódicos casi siempre forman una película visible a lo largo de la superficie catódica la cual polariza al metal restringiendo el acceso de oxígeno disuelto al sustrato metálico. La película también actúa bloqueando los sitios formadores de hidrógeno evitando el efecto de depolarización.

Se considera que los inhibidores catódicos son seguros a bajas concentraciones debido a que no se aumenta el ataque localizado, sin embargo, una sobredosis en algunos casos puede causar problemas, como por ejemplo: una sobredosis de sulfato de zinc que es uno de los más comunes, puede aumentar el ataque de línea de agua.

A continuación se dan algunos de los inhibidores -- más comunes que se utilizan en los sistemas de enfriamiento de agua y se enumeran las mezclas sinérgicas de inhibidores.

#### - POLIFOSFATOS

El polifosfato es un inhibidor catódico el cual forma una película polarizante de gran durabilidad en la superficie catódica de la mayoría de los metales por el mecanismo de electrodepósito. La molécula absorbe 6 se enlaza con los iones calcio para formar partículas coloidales las cuales tienen carga positiva y migran al cátodo para formar la película. También existen algunos efectos anódicos debido a -- que puede haber incluidos en la película algunos -- iones metálicos. Los polifosfatos tienen la ventaja de que también actúan como inhibidores de incrustación cuando se dosifican con niveles tan bajos como 1 a 5 ppm y cuando se adicionan a suministros de agua potable estabiliza al hierro y elimina los problemas de "agua rojiza". En la mayoría de los casos los polifosfatos actúan como inhibidores de -- corrosión. Uno de los polifosfatos más utilizados es el hexametáfosfato de sodio.

El principal problema que se tiene con el uso de polifosfatos es la hidrólisis del enlace fósforo-oxígeno, esto convierte a la estructura del polifosfato en una simple molécula de ortofosfato y el or-

tofosfato es un inhibidor anódico débil el cual no puede dar la misma protección que el polifosfato. -- Más aún, en algunos casos, el calcio puede reaccionar con el ortofosfato formando todo lo cual crea celdas con diferenciales de oxígeno que aceleran la corrosión. Debido a que el calor favorece la precipitación de ortofosfato de calcio, generalmente la reversión del polifosfato se inicia a lo largo de las superficies de transferencia de calor, lo cual también causa disminución de la eficiencia de transferencia de calor. Para minimizar la hidrólisis, generalmente se escogen polifosfatos con cadenas de 5 a 7 los cuales son más estables.

Las principales causas de la reversión son la alta temperatura y el ph alto ó bajo. No existe una temperatura específica a la cual la reversión comience sino que ésto también depende de otros parámetros del sistema; sin embargo, las limitaciones de ph pueden ser definidas más específicamente. Conforme el ph rebasa un valor de 7.5, el potencial de reversión aumenta y la película fuertemente electrodepositada es reemplazada por una película débilmente adsorbida. -- Lo mejor para una multi-protección metálica es mantener el ph en el rango de 6.5 a 7.5 ya que valores de ph bajos también hidrolizan los enlaces de la estructura de la molécula.

En ocasiones los iones metálicos del agua, afectan al polifosfato. El fierro disuelto en el agua tiene efectos tanto negativos como positivos en el inhibidor, el efecto benéfico obvio es el reforzamiento de la película resultante, sin embargo, el fierro puede complejar al polifosfato lo cual no se utiliza como inhibidor. El cobre disuelto puede atravesar la película de polifosfato, chapear al fierro y formar un par galvánico muy activo. En éste caso la capa chapeada de cobre es la parte catódica del par galvánico. Debido a que el inhibidor no puede físicamente llegar hasta dicha área, la corrosión puede progresar rápidamente. Esta característica es común en los inhibidores catódicos. Una desventaja de los polifosfatos es su potencial como nutriente para el crecimiento de las algas cuando son revertidos a metafosfatos.

Las tecnologías recientes han minimizado las limitaciones del polifosfato mezclándolo con otros materiales.

## CROMATOS

Probablemente el más efectivo inhibidor que se tiene actualmente es el que contiene moléculas de cromato ó dicromato. Este inhibidor anódico forma en la superficie anódica una película de óxidos de hierro y cromo altamente pasiva, ésta película es similar a la que se tiene en las superficies del acero inoxidable. Aunque se inicia en el ánodo, eventualmente puede extenderse a toda la superficie del metal. Aunque en menor cantidad, los cromatos también pueden evitar la depolarización catódica por adsorción del cromato en la superficie catódica lo cual evita la difusión del oxígeno disuelto.

Los iones cloruro y en menor grado los iones sulfatos son capaces de atravesar la película pasivada de cromato y formar sitios anódicos activos. Es por esto que al aumentar la cantidad de iones sulfatos y cloruro sea necesario aumentar las concentraciones de cromato, de otra forma, las áreas deficientes en cromato como son debajo de depósitos ó en rasguños existe propensión al ataque acelerado.

La experiencia de campo ha demostrado que la mayoría de los sistemas operan adecuadamente si después de formada la película inicial se opera con bajas dosis de inhibidor aunque estas dosis bajas sólo pueden ser toleradas durante temporadas cortas de tiempo tal vez debido a los efectos secundarios del inhibidor.

Los efectos de la velocidad y temperatura sobre los cromatos, son los mismos que para los demás inhibidores. Cuando solo se usan cromatos, se logra una mejor película con aguas alcalinas.

El principal problema que se tiene con los cromatos son de naturaleza ambiental, ya que al igual que otros metales pesados, se sabe que el cromo es tóxico para muchas formas de vida acuática lo cual provoca problemas de disposición final de las purgas. La Ley de la Contaminación ha restringido la descarga de cromo al medio ambiente.

En los sistemas de agua de enfriamiento generalmente los cromatos no son utilizados solos ya que las altas dosis que se requieren de los mismos pueden ser drásticamente reducidos si se utilizan con un inhibidor anódico adecuado en una mezcla sinérgica.

## ZINC

Las sales de zinc son los inhibidores catódicos más ampliamente utilizados en los sistemas de agua de enfriamiento. Estas forman rápidamente una película sobre la superficie metálica, sin embargo, como esta película no es muy durable, generalmente el zinc no se utiliza sólo sino en forma de mezclas -- sinérgicas las cuales tienen la ventaja de formar películas rápidamente.

El zinc tiene problemas de toxicidad para la vida acuática por lo que su uso, al igual que el cromo, ha sido restringido en años recientes. Otra desventaja del zinc es su tendencia precipitar a pH de más de 8.0.

## NITRITOS

Las formulaciones a base de nitritos son utilizadas para pasivar metal en muchos sistemas. Como inhibidores anódicos, inducen al metal a formar su propia película impenetrable para pasivación. Se requiere de suficiente nitrito para que la película permanezca intacta. Los iones cloruro y sulfato pueden penetrarla como lo hacen con otras películas pasivadas. Una propiedad sobresaliente de los nitritos es su habilidad para pasivar tanto acero enmohecido como fierro limpio.

Los nitritos inhiben la corrosión de materiales -- ferrosos, aluminio y estaño a valores de pH de 9 a 10, es por esto que generalmente en las formulaciones de nitrito se incluyen boratos que son reguladores de pH. Para proteger sistemas que contienen cobre ó alguna de sus aleaciones es necesario utilizar inhibidores específicos del cobre.

El nitrito actúa como nutriente de diversos microorganismos ya que puede ser oxidado a nitrato o bien reducido a amoníaco por ciertas especies bacterianas y se ha llegado a pensar que el nitrito puede ser reducido hasta nitrógeno bajo ciertas condiciones bacteriológicas.

## SILICATOS

Los silicatos de sodio han sido utilizados por mu--



chos años como inhibidores de corrosión en los sistemas de agua potable; sin embargo, en los sistemas de agua de enfriamiento abiertos se han utilizado - obteniendo un éxito limitado.

#### - BENZOATOS

Muchas sales de benzoato forman una película anódica adherida negligentemente en los materiales ferrosos. Los benzoatos se han combinado con los nitratos para proteger a los sistemas de agua helada.

Los benzoatos son muy efectivos para evitar el ataque de la línea de agua. Los benzoatos se diferencian de los demás inhibidores anódicos en que bajas concentraciones no promueven el ataque local sino - la corrosión uniforme.

Los benzoatos tienen dos desventajas principales: - son costosos y son inefectivos en materiales no - ferrosos.

#### - CAL

El ajuste de alcalinidad con cal es un método económico para controlar la corrosión, que ha sido utilizado desde hace años para muchos suministros de -- agua municipal. Se añade suficiente cal para ajustar el índice de langelier de un nivel corrosivo -- hasta un poco más arriba de cero de lado de formación de incrustación. Sin embargo, ésta técnica -- nunca debe ser utilizada en un sistema de agua de - enfriamiento evaporativo debido a que la temperatura del sistema afecta la formación de incrustaciones y a la corrosión.

#### - TANINOS Y LIGNITAS

Diversos tipos de taninos y lignitas son utilizados para controlar la corrosión. Algunos taninos evitan la polarización catódica por oxígeno disuelto - mientras que otros forman una película impenetrable sobre la superficie metálica y todavía otros proporcionan la protección modificando las películas naturales. Los taninos han sido utilizados con éxito - en formulaciones mezcladas, particularmente con zinc.

Los lignosulfonatos han sido utilizados en combinación con otros inhibidores obteniéndose una excelente inhibición de materiales ferrosos y de aluminio.

Al igual que otros inhibidores orgánicos no induce al ataque local y puede ser utilizado a altas temperaturas.

#### - NITRATOS

El nitrato de sodio ha sido utilizado para proteger soldadura y aluminio. También aumenta la inhibición de la corrosión del acero cuando se utiliza con otros inhibidores como los nitritos. Su uso en tratamiento de agua de enfriamiento es en los sistemas de recirculación cerrada.

#### - QUELANTES DE SUPERFICIE

Los quelantes de superficie constituyen una clase de inhibidores de corrosión relativamente nueva. Estas moléculas pueden crear en el ánodo inicial de la corrosión una película monomolecular a lo largo de la superficie metálica pues conforme se van formando los iones metálicos reaccionan con la molécula quelante para formar una sólida película a lo largo de la superficie metálica, evitando así una mayor corrosión.

Los quelantes funcionan debido a su actividad superficial y baja solubilidad. La actividad superficial les permite dispersar los depósitos para alcanzar y pasivar las superficies metálicas. El quelante está formado por dos grupos funcionales; un grupo altamente soluble en un extremo y un grupo hidrofóbico en el otro. El grupo soluble quela a los iones metálicos en la interfase de la solución para formar una película insoluble a lo largo de la superficie metálica y el grupo hidrofóbico presenta una barrera a la solución. En general se ha encontrado que actúan mejor los anillos quelantes de 5 ó 6 miembros. Eventualmente toda la superficie metálica formará película.

En materiales ferrosos sometidos a transferencia de calor, la película casi siempre aparece negra. La investigación ha demostrado que la película es muy -

efectiva para retardar la corrosión aún en sistemas que ya están corroídos. Un ejemplo de quelantes es la molécula de sarcosinato lo cual puede dispersar - los depósitos conforme va llegando a la superficie - metálica y una vez que se ha formado la película, no afecta a la transferencia de calor.

#### - FOSFONATOS.

Estos compuestos orgánicos fosforados son en muchas formas de comportamiento similar a los polifosfatos. Ambos tienen la habilidad de complejar iones metálicos por secuestro o por tratamiento inicial. Ambos pueden estabilizar el hierro ó las sales duras formando películas inhibidas a lo largo de la superficie metálica. Los fosfonatos son mejores agentes -- para control de depósitos que los polifosfatos y por el contrario los polifosfatos son mejores inhibidores de corrosión. Los fosfonatos no se hidrolizan tan fácilmente como los polifosfatos ya que el enlace carbón-fósforo de los fosfonatos es mucho más estable que el enlace fósforo-oxígeno de los polifosfatos.

Los fosfonatos han sido utilizados para proteger catódicamente materiales ferrosos pero reaccionan agresivamente hacia el cobre y sus aleaciones aunque esto puede corregirse mezclando zinc, polifosfato e inhibidores específicos del cobre con el fosfonato.

Los fosfonatos y los fosfonatos mezclados han sido utilizados con más éxito que otros tratamientos convencionales en medios más alcalinos y con mayor dureza. En rango de ph alto, cuando la protección es -- más fácil de alcanzar se puede hacer uso total de la capacidad que tienen los fosfonatos para controlar -- las sales duras y otros depósitos.

#### - MOLIBDATO

Se ha encontrado que algunas sales de molibdato son mejores inhibidores de corrosión que las sales de -- cromato ó nitrito que se utilizan con concentraciones altas. El molibdato de sodio es un inhibidor -- anódico el cual forma una película pasivadora de -- óxidos de molibdato ferroso-férrico complejoado con -- el hierro del ánodo. Esta pasivación no se puede --

lograr sin la presencia de oxígeno disuelto.

El molibdato es un elemento que se encuentra comunmente en el abono y se ha considerado como auxiliar de las bacterias del abono. Esta considerado como un elemento de baja toxicidad y tiene menor impacto ambiental que los metales pesados como el cromo y el zinc.

La declinación de otros inhibidores ha aumentado con la aparición de las sales molibdato y sus derivados.

#### - ORTOFOSFATOS

Estos son inhibidores anódicos. Rara vez son utilizados para controlar la corrosión debido al peligro de que se forme el lodo de calcio.

#### - AZOLES AROMATICOS

El mercaptobenzotiazole (MBT) es un inhibidor de corrosión específico para el cobre y sus aleaciones el cual es quimiosorbido en la superficie metálica. Es capaz de dar una excelente protección con dosis tan bajas como 1 ó 2 ppm. Las principales desventajas del MBT son su demanda de cloro, su inestabilidad en presencia de agentes oxidantes y su alto costo.

Se ha encontrado que el benzotiazol y el toliltriazol le son mejores inhibidores de corrosión para el cobre que el MTB.

El benzotiazol y el toliltriazole son más resistentes a la oxidación que el MTB aunque el cloro libre es dañino para su funcionamiento. Son compatibles con el glicol anticongelante y por ello casi siempre se utilizan en sistemas cerrados construidos con materiales de cobre.

#### - ACEITES SOLUBLES

Quando se agregan al agua éstos inhibidores anódicos forman partículas cargadas negativamente las cuales migran al ánodo y son precipitadas con los iones metálicos. La resultante película de aceite evita una

una mayor difusión y controla la reacción de corrosión. Eventualmente toda la superficie metálica -- puede ser recubierta y la actividad de los aceites puede incluir la polarización catódica.

Los aceites solubles ofrecen buena protección al -- aluminio y al acero y han sido utilizados con éxito en máquinas diesel encaquetadas para reducir la -- cavitación, sin embargo, el espesor de la película puede en algunos casos retardar la transferencia de calor.

#### - FOSFATO DE TRIETANOLAMINA

Este es ampliamente utilizado en sistemas cerrados con o sin glicol anticongelante y da al acero una -- mejor inhibición conforme aumenta su concentración con excepción del cobre.

Cuando se tiene miles de ppm, ambos metales son ade -- cuadamente protegidos.

#### - MEZCLAS SINERGETICAS

Actualmente, es raro encontrar que se utilice un -- solo inhibidor de corrosión en los sistemas de agua de enfriamiento, especialmente en los sistemas con recirculación abierta. Generalmente se utilizan -- dos ó más inhibidores mezclados para utilizar las -- ventajas de cada uno y minimizar sus respectivas li -- mitaciones. En esta forma el programa de control -- de corrosión puede mejorar significativamente.

Frecuentemente, se combinan inhibidores anódicos y -- catódicos para dar una mejor protección al metal -- (sinergismo); sin embargo, no siempre es éste el -- caso: muchas formulaciones mezclan dos inhibidores catódicos para tener una polarización adicional en el cátodo y un control efectivo de la corrosión. En otros casos menos comunes se pueden combinar dos in -- hibidores anódicos para obtener una pasivación adi -- cional.

Por ejemplo, una formulación zinc-cromato dosifica -- da a un sistema de torre de enfriamiento de 40-50 -- ppm da mejor protección que 200 ppm de cromato ó -- más.

A continuación describimos varias de las mezclas --  
sinérgicas más utilizadas en el mercado.

#### ZINC-CROMATOS

La mezcla de un inhibidor catódico (zinc) y uno --  
anódico (cromato) ha sido estandar desde hace años.  
Generalmente, en el agua de recirculación se mantie--  
ne un nivel de 15 a 30 ppm de cromato complementa--  
das con de 1 a 5 ppm de zinc. Para mantener al --  
zinc en solución el ph del agua de enfriamiento se  
debe de mantener por abajo de 8.0. Aunque la pre--  
limpieza del sistema es lo mejor para alcanzar la  
eficiencia óptima del inhibidor, la mezcla puede --  
funcionar aún con la presencia de depósitos menores  
y todavía proteger la superficie metálica. La des--  
ventaja obvia de esta mezcla es que utiliza dos --  
metales pesados lo que trae como resultado que las  
restricciones ambientales hayan limitado su uso re--  
cientemente.

#### CROMATO-POLIFOSFATO

Se ha encontrado que existen varias mezclas de cro--  
matos y polifosfatos, los cuales tienen las venta--  
jas tanto del control anódico como del catódico y --  
son efectivas en los sistemas de enfriamiento. El  
poder dispersante de los polifosfatos les imparte --  
la ventaja adicional de que dan mejor control de la  
corrosión en los sistemas sucios. Los polifosfatos  
pueden limpiar las superficies metálicas más efi--  
cientemente que las formulaciones zinc-cromato y --  
permiten al cromato llegar al metal desnudo más fá--  
cilmente. Una vez más debemos hacer hincapie en que  
la prelimpieza del sistema es lo mejor además de que  
paga dividendos tanto por concepto de control de --  
corrosión como de transferencia de calor.

Esta mezcla es utilizada en un rango típico de ph --  
de 7.0 a 7.5. Esto minimiza la pérdida de cobre --  
además de que protege contra la reversión del poli--  
fosfato.

#### CROMATO-ORTOFOSFATO

Esta es una mezcla de dos inhibidores anódicos. La  
experiencia ha demostrado que con 100 ppm, la mez--

cia controla la corrosión más eficientemente que cada inhibidor utilizado por separado en cantidades -- mayores que 100 ppm. A últimas fechas, otras mezclas han sustituido su uso.

#### - ZINC-POLIFOSFATO

Ambos inhibidores son de naturaleza catódica. La película catódica que se forma es tan durable como la de polifosfato y se forma tan rápido como la de zinc aprovechandose las ventajas de ambos inhibidores. - La presencia del zinc en la película retarda la in--clusión del fierro en tal forma que la película además de ser más protectora, es también más delgada. - Esto puede ser importante en casos críticos de transferencia de calor. Para éste programa de tratamiento el mejor ph es el neutro.

#### - POLIFOSFATOS-SILICATOS

Estas mezclas han sido utilizadas con excelentes resultados en los sistemas de agua domésticos. En los sistemas de agua de enfriamiento el uso de éste programa ha sido algo limitado. Se ha encontrado que es efectivo en el tratamiento de sistemas de enfriamiento de un sólo paso en dosis tan bajas como de 5 a 20 ppm alimentadas continuamente.

#### - POLIFOSFATO-FERROCIANURO

El ferrocianuro se ha mezclado con polifosfato para hacer una formulación que proteja tanto a materiales ferrosos como no ferrosos. La inhibición también ha sido buena en medios con alta temperatura -- y la adición de una pequeña cantidad de zinc aumenta la protección. Recientemente, ésta formulación ha sido atacada por ser contaminante ambiental.

#### - ZINC-TANINOS 6 ZINC-LIGNITAS

Algunas de las últimas formulaciones más exitosas -- disponibles hoy en día son las mezclas de zinc y --

taninos ó lignitas procesadas. Estas mezclas tienen todas las ventajas de los inhibidores orgánicos y -- los beneficios adicionales de formación rápida de película y protección catódica del zinc. Se pueden -- incluir inhibidores específicos del zinc para proteger sistemas con diversos metales.

#### - ZINC-FOSFONATOS

Casi siempre el zinc es utilizado con los fosfonatos para proteger los materiales de cobre. Ya que el -- fosfonato ataca al cobre, se requiere adicionarle -- zinc para formar el complejo que protegerá al material.

#### - ZINC-POLIFOSFATO-CROMATO

La combinación de los tres inhibidores da un amplio rango de control. En la mezcla se encuentran todos los beneficios de cada compuesto y aunque todavía -- tiene algunas limitaciones generalmente ha sido utilizada con éxito.

#### - FORMULACIONES CON BAJO CROMATO

A últimas fechas, los cromatos han sido utilizados -- con concentraciones tan bajas como 5 ppm en sistemas con recirculación abierta y con un ph mayor a 8.0. -- La combinación de baja concentración de cromato y alto ph es la que hace que el programa de inhibición -- funcione.

A ph alto el control de depósitos se puede realizar por el uso de antiensuciantes mejorados. Esta -- consideración no tiene éxito en sistemas con condiciones corrosivas severas o en sistemas con problemas de control microbiológico.

#### - AGENTES DE CONTROL DE DEPOSITOS-POLIFOSFATO

El polifosfato, combinado con fosfonatos y polimeros seleccionados funciona muy bien en un amplio rango --



de ph. Debido a que el polifosfato es un inhibidor catódico y por lo tanto no es sensible a una baja - alimentación como lo son los inhibidores anódicos - puede funcionar mejor que las formulaciones de bajo cromo a ph alto. Existen nuevos polimeros que pue den condicionar al ortofosfato formado por la hidró lisis tomando así ventaja de su capacidad anódica - inherente para controlar la corrosión. Por lo tan to, lo que podía haber sido un lodo dañino, se utili za sinérgicamente con el polifosfato. Además, -- los fosfonatos proporcionan un control de la corro sión adicional. Cuando se utilizan los fosfonatos con polimeros, pueden retardar la precipitación de carbonato y fosfato de calcio depósitos que habían sido problemáticos en el pasado.

#### PRETRATAMIENTO

Muchos inhibidores de corrosión trabajan mejor cuan do se aplican el doble ó el triple de sus dosis nor males durante las primeras semanas de uso. Este -- procedimiento llamado pretratamiento, puede dar co mo resultado un mejor control de la corrosión, par ticularmente en sistemas nuevos, debido a que se -- forman rápidamente películas pasivadoras durables a lo largo de la superficie metálica.

#### COMPORTAMIENTO DEL INHIBIDOR

Las tablas Nos. 37, 38 y 39 nos muestran el compor tamiento de un sistema de agua en enfriamiento con recirculación.

El control de la corrosión en los sistemas de agua de enfriamiento han alcanzado tal sofisticación, -- que para la mayoría de los casos, una velocidad de corrosión de 2 mils/año o menos es una suposición - realista. La ventaja de los inhibidores combinados especialmente los que contienen aditivos orgánicos es que proporcionan una excelente protección y éstos combinados con mejores formulaciones para control - de depósitos ha dado como resultado un programa más efectivo de tratamiento del agua que los anteriores.

Adicionalmente, un control del ph y de los ciclos - de concentración que son los parámetros que regulan

las dosis del tratamiento puede ayudar a obtener un programa de tratamiento de agua efectivo.

T A B L A No. 37

Condiciones del sistema de recirculación de agua.

ANALISIS DE AGUA

DUREZA DE CALCIO	300 ppm como $\text{CaCO}_3$
DUREZA DE MAGNESIO	100 ppm como $\text{CaCO}_3$
ALCALINIDAD DE BICARBONATO	39 ppm como $\text{CaCO}_3$
SULFATOS	500 ppm como $\text{SO}_4^{2-}$
CLORUROS	500 ppm como $\text{Cl}^-$
INDICE DE LANGELIER	-0.9 a + 1.25

DATOS DE OPERACION

TEMPERATURA AGUA ENFRIAMIENTO	116°F
TEMPERATURA DE PELICULA	170 - 190°F
TEMPERATURA DEL LADO DE PROCESO	350 - 450°F
VELOCIDAD DEL AGUA DE ENFRIAMIENTO	2 pies/seg.
PERIODO DE PRUEBA	3 días
VELOCIDAD DE TRANSFERENCIA DE CALOR	Aprox. 8370 BTU/hr/ pie <sup>2</sup>

T A B L A No. 38

Velocidades típicas de corrosión en el sistema descrito en la Tabla No. 37.

PROGRAMA DE TRATAMIENTO	DOSIS * (ppm)	RANGO ph	VELOCIDAD CORROSION (mpa)
<u>INHIBIDORES SISTEMA ABIERTO</u>			
CROMATO-ZINC	50	6.5 - 7.0	0.7 - 1.9
ZINC-LIGNITA	150	7.0 - 7.5	1.6 - 2.7
ZINC-FOSFONATO	70	7.0 - 7.5	1.8 - 2.6
POLIFOSFATO-FOSFONATO-POLIMERO	100	7.0 - 7.5	1.7 - 2.4
POLIFOSFATO-ZINC	50	7.0 - 7.5	2.2 - 3.4
AZOLES-FOSFONATO-LIGNITA	150	8.0 - 8.5	2.6 - 3.6

INHIBIDORES SISTEMA CERRADO

QUELANTE DE SUPERFICIE	1000	7.0 - 7.5	0.1 - 1.3
NITRITO-BORATO-ORGANICO	2000	8.5 -10.0	0.6 - 1.1
CROMATO DE SODIO	500	7.0 - 7.5	0.2 - 0.7
CONTROL SIN TRATAMIENTO	-	-	50 - 100

\* Los datos de las dosis están basadas en las recomendaciones de los fabricantes de inhibidores.

T A B L A No. 39

Velocidades típicas de corrosión en el sistema de la Tabla No. 37 con contaminantes ó con alta temperatura.

PROGRAMA DE TRATAMIENTO	DOSES * (ppm)	RANGO ph	VELOCIDAD CORROSION (mpa)
CONTAMINANTE: ÉTER DEL PETRÓLEO: 30 a 20 ppm			
CROMATO ZINC	50	6.5 - 7.0	3.9 -1C.7
ZINC-LIGNITA	150	7.0 - 7.5	2.5 - 8.4
ZINC-FOSFONATO	75	7.0 - 7.5	2.9 - 7.6
POLIFOSFATO-FOSFONATO-POLIMERO	100	7.0 - 7.5	1.7 - 2.9
POLIFOSFATO-ZINC	50	7.0 - 7.5	3.2 - 9.1
AZOLES-FOSFONATO-LIGNITA	150	8.0 - 8.5	4.0 - 8.0
CONTAMINANTE: SULFURO DE HIDROGENO: (2-20 ppm)			
CROMATO-ZINC	50	6.5 - 7.0	5.0 -16.2
ZINC-LIGNITA	150	7.0 - 7.5	4.0 - 9.1
ZINC-FOSFONATO	75	7.0 - 7.5	3.9 - 8.9
POLIFOSFATO-FOSFONATO-POLIMERO	100	7.0 - 7.5	2.8 - 6.7
POLIFOSFATO-ZINC	50	7.0 - 7.5	4.5 -10.2
AZOLES-FOSFONATO-LIGNITA	150	8.0 - 8.5	2.9 - 4.7
CONTAMINANTE: HEXANO (10-40 ppm)			
CROMATO-ZINC	50	6.5 - 7.0	2.8 - 7.8
ZINC-LIGNITA	150	7.0 - 7.5	2.8 - 4.9
ZINC-FOSFONATO	75	7.0 - 7.5	2.6 - 6.2
POLIFOSFATO-FOSFONATO-POLIMERO	100	7.0 - 7.5	1.6 - 3.2
POLIFOSFATO-ZINC	50	7.0 - 7.5	2.4 - 3.7
AZOLE-FOSFONATO-LIGNITA	150	8.0 - 8.5	2.8 - 4.1
CONTAMINANTE: ALTA TEMPERATURA: (170 - 180°F)			
CROMATO-ZINC	50	6.5 - 7.0	1.1 - 2.2
ZINC-LIGNITA	150	7.0 - 7.5	3.5 - 4.7
ZINC-FOSFONATO	75	7.0 - 7.5	2.9 - 4.2
POLIFOSFATO-FOSFONATO-POLIMERO	100	7.0 - 7.5	2.9 - 5.3
POLIFOSFATO-ZINC	50	7.0 - 7.5	9.7 -17.4
AZOLE-FOSFONATO-LIGNITA	150	8.0 - 8.5	5.5 - 7.2

- \* Los datos de las dosis están basados en las recomendaciones de los fabricantes de inhibidores.

## INHIBICION DE LA CORROSION EN CALDERAS

La inhibición de la corrosión es esencial durante la operación de los generadores de vapor y su equipo auxiliar - con objeto de evitar tanto la ruptura de tubos como los - peligros que ésta representa y además evitar lo costoso - de reemplazar el equipo y darle mantenimiento así como de las pérdidas de producción por parar el equipo generador.

La falta de control de corrosión en las calderas es peligroso y costoso pues aunque no se presenten fallas, los - productos de corrosión del hierro y del cobre, frecuentemente son llevados hasta la caldera convirtiéndose en depósitos o bien en contribuyentes del ataque cáustico ó de hidrógeno, según sean las condiciones dentro del sistema.

## CONTROL DE LA CORROSION DEL OXIGENO

En el agua que se alimenta a las calderas, la presencia - de oxígeno provoca la depolarización del cátodo de cualquier celda de corrosión, manteniendo la subsistencia del proceso de corrosión.

La forma más usual del ataque del oxígeno en las calderas y sistemas de condensado es el "pitting", sin embargo, -- aunque la presencia de oxígeno también es necesaria para que se realicen otros mecanismos de corrosión, su función es menos obvia, por ejemplo: el oxígeno disuelto es esencial para que el amoníaco pueda corroer los tubos de los condensadores que son de cobre ó de alguna de sus aleaciones; el oxígeno también contribuye a que el cloro provoque la corrosión por fatiga (ruptura) del acero inoxidable austenítico en los generadores nucleares.

Es por todo lo anterior, que la concentración de oxígeno a través de todo el sistema de generación de vapor, se -- debe mantener lo más bajo que sea económicamente factible, independientemente del tipo, tamaño ó presión del sistema.

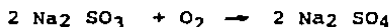
Esta necesidad se hace más crítica conforme aumenta la -- presión de operación y el tamaño de sistema, ésto es debido a que el costo y peligro de que el equipo falle, crece de manera exponencial.

En los sistemas grandes y complejos, la mayor parte del -- oxígeno disuelto puede y debe ser removido mecánicamente -- con equipos como deareadores, condensadores a vacío ó suavizadores en caliente es importante recordar que ésta deareación mecánica no sólo debe aplicarse al agua de repuesto sino también al retorno de condensado, especialmente si el sistema de condensado opera a vacío ó si los tanques de condensado ventean a la atmósfera.

Bajo condiciones óptimas de operación, casi siempre es imposible reducir en un deareador mecánico el oxígeno disuelto a un valor menor de 0.005 c.c./lt. ó 0.007 ppm que es -- lo que generalmente garantizan los fabricantes de los deareadores; por lo que cualquier falla de operación que se -- presente, hará que entren al sistema mayores concentraciones de oxígeno. Es por ésto que comunmente se adiciona un agente químico reductor el cual se combina con el oxígeno residual. Esta depuración de oxígeno actúa como un seguro para los casos en que el deareador falle. Las sustancias químicas que casi siempre se utilizan para éste propósito son el sulfito de sodio y la hidracina y cada uno de éstos puede ser catalizado para mejorar su reactividad.

#### SULFITO DE SODIO

Desde hace mucho tiempo, el sulfito de sodio ha sido utilizado como depurador de oxígeno en el tratamiento de agua -- para calderas (principalmente cuando se tienen altas temperaturas y alto ph) formándose sulfato de sodio:



De acuerdo con la estequiometría de la reacción, se requieren 7.88 partes de sulfito de sodio puro (aprox. 8.5 partes de sulfito de sodio al 93% grado comercial) para depurar una parte de oxígeno disuelto.

En el agua que se alimenta a calderas de menos de 600 psig es común mantener de 30 a 50 ppm de sulfito residual, ésto es con el fin de mantener la reacción química además de -- minimizar la sobredosificación y gastos innecesarios.

Cuando se utiliza sulfito de sodio ó cualquier otro secues -- trante de oxígeno, es esencialmente importante completar -- la deareación química antes de que el agua entre a la caldera, sobre todo cuando se utiliza sulfito, ya que el oxígeno que lleva el agua al entrar en la caldera, flashea en la fase vapor mientras que el sulfito permanece en la fase acuosa.

Es conveniente alimentar el sulfito en la sección de alma-

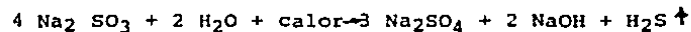
cenamiento del deareador con objeto de asegurar la dearea ción total en la sección anterior a la caldera. En las plantas donde ésto no es posible, el sulfito debe alimentarse antes de la caldera lo suficientemente lejos como para permitir que transcurra el tiempo requerido de la reacción antes de llegar a la caldera.

La velocidad de reacción del sulfito de sodio con el oxígeno es proporcional a la concentración de ambos, y a la temperatura y ph del agua de alimentación a la caldera. Cuando alguno de éstos factores no es favorable o bien cuando el tiempo de reacción disponible es corto, casi siempre se adiciona un catalizador al sulfito de sodio. Con objeto de hacer más rápido la reacción y asegurar la completa remoción del oxígeno en un tiempo más corto. Los catalizadores que más se utilizan son a base de sales de cobalto.

En plantas en las que el vapor entra en contacto con comida o sus productos se recomienda el uso de sulfito como secuestrante de oxígeno.

Aunque es común utilizar sulfito para el agua de alimentación de calderas de media y baja presión, es usual evitar su uso en calderas de alta presión. En las calderas de alta presión, el aumento de sólidos disueltos en el agua de alimentación a calderas debido tanto al sulfito residual como al sulfato de sodio que se forma, aumenta la probabilidad de arrastre de sólidos en el vapor y consecuentemente puede aumentar los requerimientos de purga. Esto sucede especialmente en calderas que utilizan agua desmineralizada, en las que un porcentaje significativo de sólidos disueltos es producido por el uso de sulfito de sodio.

También se debe evitar el uso de sulfito de sodio en calderas de alta presión debido a que se descompone con el calor de acuerdo a las siguientes reacciones.



Está comprobado que éstas reacciones se llevan a cabo en calderas de presiones tan bajas como 600 psig, aunque generalmente no crean problemas serios sino hasta presiones de 900 psig. Ya que las reacciones están determinadas por una combinación de factores como son la concentración de sulfito, el análisis del agua y el diseño de la caldera, en cada planta, la interrelación de éstos factores gobier

na lo problemático que pueden ser a presiones entre 600 - y 900 psig.

El principal problema que se presenta con la descomposición del sulfito, es la formación del  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  los cuales pueden causar corrosión en las secciones subsiguientes a la caldera, por ejemplo: En las turbinas todo el  $\text{SO}_2$  que arrastra el vapor se disuelve en la primera fracción de condensado que se forma; esto crea una solución de ácido sulfuroso con bajo ph que ataca rápidamente a los alabes de la turbina. El ataque ácido también puede ocurrir con vapor cuyo ph se haya ajustado utilizando aminas, aunque la relación de distribución de amina puede ser mucho mayor que la de el  $\text{SO}_2$ .

En calderas de alta presión que utilizan un programa coordinado de fosfatos-ph es indeseable el uso de sulfito debido a que la adición de iones sodio al agua de alimentación altera el balance que se debe mantener en la caldera de sodio y fosfato.

#### HIDRACINA

Debido a un gran número de razones, para operar las calderas de alta presión, el químico utilizado para depurar el oxígeno es casi invariablemente la hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ). El desarrollo de hidracina catalizada orgánicamente y adecuada para utilizarse en calderas ha hecho posible aprovechar todos los beneficios de la hidracina tanto en calderas de baja y media presión como en las de alta presión.

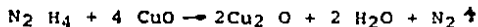
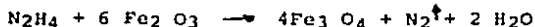
Reacciones de la hidracina

La reacción de la hidracina con el oxígeno, es como sigue:



Es importante puntualizar que los productos de reacción de la hidracina son inertes y no adicionan sólidos disueltos al agua de alimentación a calderas.

La hidracina también reacciona con el óxido férrico ó con el óxido cúprico.





La magnetita y el óxido cuproso, son los estados oxidados pasivados del hierro y del cobre; por lo tanto la hidracina hace que las superficies de hierro y cobre sean menos susceptibles a la corrosión debido a que las reduce a un estado pasivado.

Las reacciones de reducción se llevan a cabo en las superficies metálicas del precalentador, caldera y sobrecalentador así como también con los óxidos de cobre y hierro suspendidos en el agua.

La hidracina debe alimentarse en cantidades adecuadas para que reaccione con el oxígeno disuelto, con el hierro férrico y con el cobre cúprico además de un pequeño exceso adicional.

Los requerimientos teóricos de hidracina pura son de 1 ppm de  $N_2H_4$  pura por cada ppm de  $O_2$  disuelto; de 0.048 ppm de  $N_2H_4$  por cada ppm de  $Fe^{3+}$  y de 0.125 ppm de  $N_2H_4$  por cada ppm de  $Cu^{2+}$ .

Antiguamente, la hidracina era ampliamente utilizada -- en las calderas de alta presión debido a que el sulfito -- causa problemas en las mismas, sin embargo, debido a que -- su reacción con el oxígeno era relativamente lenta, generalmente no se usaba en calderas de baja presión.

En las calderas de alta presión, la temperatura del agua -- de alimentación es lo suficientemente alta como para que -- el uso de hidracina fuera efectivo.

Recientemente se desarrolló un catalizador orgánico el -- cual acelera la reacción de la hidracina con el oxígeno -- lo cual permite su uso efectivo aún en agua de alimenta-- ción a calderas con baja temperatura.

El aumento de velocidad de reacción que se obtiene con la hidracina catalizada permite obtener tanto en baja presión como en las de alta presión, los beneficios de la pasivación del metal así como la protección del condensado de -- baja temperatura, aún cuando el catalizador no sea necesario para un efectivo secuestro del oxígeno del agua de alimentación a calderas; las reacciones básicas de la hidracina catalizada y de la no catalizada son idénticas con la -- única diferencia de que las reacciones catalizadas se llevan a cabo de 10 a 100 veces más rápido.

Las figuras 58, 59, 60 y 61 y la Tabla No. 40 muestran la diferencia de velocidad de reacción con hidracina catalizada y no catalizada.

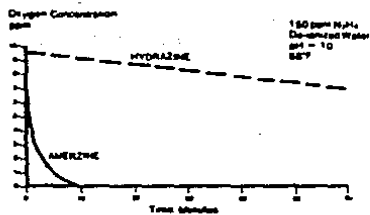


FIGURA NO. 58: REMOSION DE OXIGENO CON N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

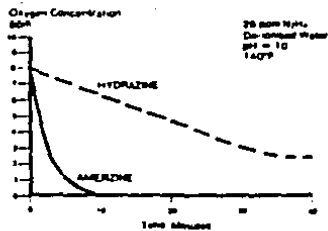


FIGURA NO. 59: REMOSION DE OXIGENO CON N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

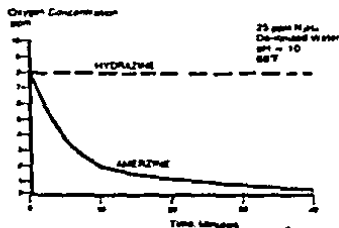


FIGURA NO. 60: REMOSION DE OXIGENO CON N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

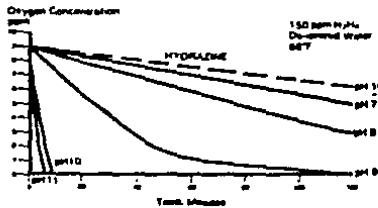
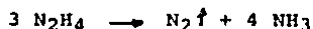


FIGURA NO. 61: REMOSION DE OXIGENO CON AMERCINA A DIFERENTES VALORES DE PH.

Comportamiento de la hidracina en sistemas de generación de vapor.

En sistemas de generación de vapor que operan con presiones mayores a 7 psig (231°F), la hidracina se volatiliza y es arrastrada por el vapor hacia afuera de la caldera. El grado de volatilización es proporcional a la temperatura del agua de la caldera por lo que la máxima concentración de hidracina que se puede tener en el agua de la caldera depende de la temperatura de ésta última.

La volatilización de la hidracina aumenta entre los 231°F y los 518°F pero sin descomponerse, sin embargo, después de los 518°F la hidracina se descompone de acuerdo a la siguiente reacción.



Cuando se tienen bajas cantidades de hidracina ésta reacción es relativamente lenta, pero su velocidad aumenta conforme aumenta la cantidad de hidracina presente.

Es importante tomar en cuenta la reacción de descomposición de la hidracina sobre todo cuando se utiliza en sistemas en los que la temperatura del agua de la caldera o del vapor sobrecalentado es mayor a 518°F y se utiliza cobre en las secciones a la salida de la caldera; ya que debido a la presencia de oxígeno, el amoníaco puede atacar a las aleaciones de cobre.

#### CONTROL DE LA HIDRACINA

Generalmente en calderas con presión de operación menor a 600 psig se mantiene en el agua de 0.1 a 0.3 ppm de hidracina residual, cuando la presión de operación es mayor, usualmente la hidracina residual se mantiene en 0.05 a 0.1

ppm. Las bajas cantidades residuales de hidracina requeridas así como la naturaleza inerte de sus productos de reacción ( $N_2$  y  $H_2O$ ), hacen que el uso de la hidracina sea extremadamente deseable en aquellos sistemas en los que la cantidad de sólidos disueltos en el agua de la caldera son un factor limitante para la purga de la caldera. En dichos sistemas el sustituir al sulfito por hidracina puede aumentar los ciclos de concentración.

En algunos sistemas, la hidracina es controlada más en el agua de alimentación que en el agua dentro de la caldera esto es con el fin de asegurar que haya hidracina en el agua de alimentación además de evitar la sobredosis de la misma.

Cuando la hidracina se controla en el agua de alimentación a la caldera, generalmente se mantiene de 0.01 a 0.1 ppm de hidracina residual, aún cuando se tenga en el agua de alimentación una cantidad residual alta de hidracina, su concentración en la caldera no aumenta debido a su volatilidad.

Aunque la hidracina residual se controla generalmente en el agua de alimentación o en el agua en la caldera, en ocasiones puede controlarse en el retorno de condensado o en algún otro sitio del sistema. La selección de lugar donde debe controlarse la hidracina está determinada por el área en la que se realiza la alimentación y la localización de los problemas a ser corregidos.

#### MANEJO DE LA HIDRACINA

Debido a que la hidracina pura tiene un punto de flasheo muy bajo, generalmente se utiliza en solución acuosa al 25 o 35% ya que éstos no tienen punto de flasheo ni son incendiables.

## XVIII CONTROL DE DEPOSITOS

En términos simples, los depósitos son una acumulación de sedimentos ó de sólidos asentados que caen en algún punto del sistema donde la velocidad del agua disminuye a un nivel tan bajo que no puede -- arrastrar al material el cual se deposita. Esta definición es sumamente simple ya que generalmente los depósitos contienen además de los sólidos sedimentados, productos de corrosión, masas microbiales, productos de reacción, incrustaciones y aceites.

Los depósitos se presentan en cualquier sistema de conducción de agua, de manejo de agua o tanque de almacenamiento. Pueden presentarse en calderas, -- así como en sistemas de distribución y en equipo -- de intercambio de calor.

### CONTROL DE DEPOSITOS EN AGUA DE ENFRIAMIENTO

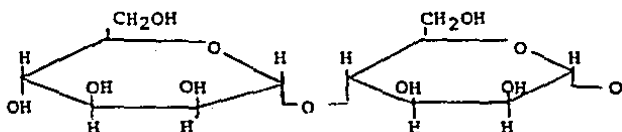
A través de los años, el mantenimiento de los sistemas de agua de enfriamiento se ha vuelto cada vez más difícil. Esto es el resultado de un gran número de factores algunos que se van desarrollando en forma gradual y otros que aparecen bruscamente. Los depósitos son un claro ejemplo de cambios tanto graduales como repentinos.

La constante disminución en la calidad del agua de repuesto que se utiliza en los sistemas de agua de enfriamiento es un fenómeno que se ha ido presentando gradualmente. El aumento del número de plantas que dependen de un mismo suministro de agua -- para enfriamiento ha causado la contaminación química y térmica. Casi siempre el efluente de una planta es parte del influente de otra planta corriente abajo, por lo tanto, lo que una planta puede -- considerar como descarga, otra lo puede utilizar como fuente de agua de repuesto. El reciclar el agua de enfriamiento hasta concentraciones de sólidos disueltos mayores a los que antiguamente se tenían se ha vuelto necesario tanto para conservación del agua como para reducir los costos de tratamiento de aguas de desecho.

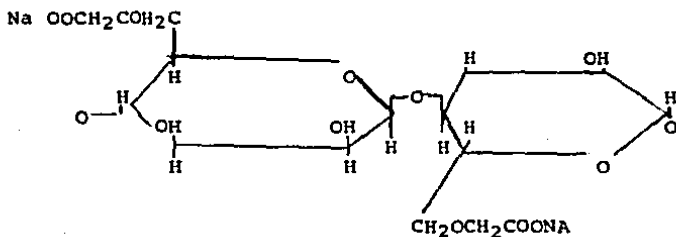
Por lo que se refiere al ambiente, se ha incrementado el uso de inhibidores no contaminantes los -- cuales generalmente se aplican con rangos de ph al-

calinos; sin embargo, aunque esto simplifica ligeramente el control de la corrosión, el rango de pH alto aumenta la tendencia a que se formen incrustaciones.

Los agentes para control de depósitos que originalmente se utilizaron en dosis de 50 a 200 ppm eran orgánicos naturales ó modificados. Estos orgánicos incluían almidón y otros derivados de la celulosa, lignitas, taninos y alginatos. El almidón y los derivados de la celulosa como la carboximetilcelulosa eran utilizados como dispersantes de lodos.



ALMIDON



CARBOXIMETILCELULOSA

FIG. No. 62

## INHIBIDORES DE DEPOSITOS

El grupo funcional asociado con el almidón es el grupo hidroxido, la ligera modificación que se hace a la estructura, adicionándole un grupo carboxilo ( $\text{COOH}$ ) da como resultado propiedades de dispersión adicionales. Esta mejora funcional es la base de una de las clases de agentes para control de depósitos.

El almidón y la celulosa actúan como nutrientes para el crecimiento bacteriológico y en algunos casos su sobredosis puede causar la formación de depósitos ciclosos ó pegajosos. El desarrollo de dispersantes polimericos sintéticos que son estables y que son capaces de una mayor dispersión, ha resuelto éstos inconvenientes.

## DEPOSITOS QUE FORMA EL AGUA

Un programa de control de depósitos deficiente puede causar problemas serios de operación así como gastos excesivos de operación y de inversión para la planta. Un depósito o incrustación formado reduce el área transversal de flujo del sistema de distribución de agua y actúa como aislante en las superficies de transferencia de calor y en ambos casos reduce la transferencia de calor. En el primer caso al intercambiador le llegan cantidades insuficientes de agua lo cual evita que se alcance la capacidad de intercambio para el cual se diseñó el intercambiador; esta situación se complica en el caso del diseño de intercambiadores con alta transferencia de calor por unidad de área los cuales tienen poca tolerancia por incrustación. El resultado neto es una reducción en la eficiencia del enfriamiento que se manifiesta por si misma en el lado de proceso que es el caliente en el intercambiador de calor.

Esto último puede tener varias implicaciones en la operación de la planta. Algunas plantas pueden soportar altas temperaturas en las corrientes del proceso, especialmente cuando la temperatura no se aleja demasiado de la que fue especificada por el diseñador. Sin embargo, en la mayoría de las plantas, la operación se ve afectada por la reducción en la transferencia de calor. Las temperaturas altas del lado del proceso pueden provocar modificaciones en los pasos subsiguientes del proceso, productos de menor calidad, pérdidas de producción o la necesidad de paros para limpieza; todo esto se traduce en costos de operación altos y pérdidas continuas para la planta.

Los depósitos también aceleran la corrosión por la formación de celda diferencial de oxígeno.

Un sistema de agua de enfriamiento está sujeto a un gran número de depósitos de muy variados orígenes. Los materiales suspendidos o disueltos en el agua pueden precipitarse y/o asentarse en el sistema. En el caso de los sistemas abiertos como es el caso de las torres de agua de enfriamiento los contaminantes del aire causan serios problemas debido a que las torres actúan como lavadoras de aire y físicamente remueven al polvo y a otros sólidos suspendidos del aire.

Por otro lado, los depósitos también se pueden formar dentro del mismo sistema, los productos de corrosión y los contaminantes del proceso son dos ejemplos. A continuación se analizan algunos tipos de depósitos que comúnmente se tienen en los sistemas de agua de enfriamiento y se evalúan sus efectos.

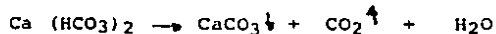
#### SALES QUE SE FORMAN EN EL AGUA

Las sales de calcio y magnesio precipitadas generalmente forman densas incrustaciones y lodos los cuales generalmente son muy adherentes y por ello difíciles de remover; además, estas incrustaciones son aislantes térmicos muy efectivos por lo que reducen la eficiencia del proceso. El carbonato de calcio, el sulfato de calcio, los silicatos de calcio y magnesio y el fosfato de calcio son algunos de los compuestos que más prevalecen en los sistemas de agua de enfriamiento.

#### CARBONATO DE CALCIO

Este es probablemente el tipo de incrustación más conocido en los sistemas de agua de enfriamiento, el cual forma depósitos extremadamente tenaces.

En casi todas las aguas de enfriamiento se tiene alcalinidad de bicarbonatos de calcio; el calor o un aumento brusco de pH provoca que el bicarbonato de calcio se descomponga formando dióxido de carbono y carbonato de calcio.



Aunque la sal de bicarbonato es moderadamente soluble, la sal de carbonato tiene una solubilidad muy baja a cualquier



temperatura, es por ésto que se tienen incrustaciones de carbonato de calcio en las superficies de transferencia de calor en las que el agua de enfriamiento es sometida a mayores temperaturas. Generalmente se utilizan los índices de Ryznar y de Langelier para medir el potencial que tiene el agua para formar depósitos de carbonato de calcio. La precipitación de carbonato de calcio de la fase acuosa generalmente atrapa materia suspendida en la capa de incrustación; ésto provoca depósitos de mayor volúmen aunque de menor densidad.

#### SULFATOS DE CALCIO

En los sistemas de agua de enfriamiento se encuentran diversas formas de incrustaciones de sulfato de calcio, siendo la más importante el yeso el cual está hidratado con dos moléculas de agua. Las formas hemihidrato y anhídrido se encuentran con menos frecuencia.

La solubilidad del yeso aumenta conforme la temperatura -- aumenta hasta 100°F y de ahí va disminuyendo su solubilidad en forma gradual. Sin embargo, esta incrustación es -- más de cien veces más soluble que el carbonato de calcio a la temperatura del agua de enfriamiento. Tradicionalmente, esta ha sido la base para el control de las incrustaciones ya que al adicionarse ácido sulfúrico al agua de enfriamiento, los iones sulfato sustituyen a la alcalinidad, dando como resultado que el sistema puede operar con ciclos -- de concentración mayores sin exceder los límites de solubilidad de carbonatos.

#### INCRUSTACIONES DE SILICATOS

Las incrustaciones de silicato son muy difíciles de remover por medios químicos; en algunos casos, se han utilizado con escasos resultados al ácido fluorhídrico y al biftoruro de amonio, sin embargo, el manejo de estas sustancias es peligrosos. En otros casos para combatir este problema -- se utilizan limpiezas ácidas y alcalinas alternadas. Generalmente las incrustaciones de silicato pueden evitarse limitando los niveles de sílice en el agua de recirculación a aproximadamente 175 ppm, aunque los límites exactos son determinados por otros parámetros del sistema así como del agua de repuesto.

Por ejemplo, si se tiene concentraciones altas de sílice y existe magnesio presente, se forma el silicato de magnesio, en éste caso para evitar las incrustaciones de silicato de magnesio, se controlan las concentraciones de sílice y magnesio de tal forma que no se exceda el producto de solubilidad.

$(\text{mg, ppm como CaCO}_3) \times (\text{SiO}_2 \text{ ppm como SiO}_2)$

$< 35,000$

#### SILICE

Generalmente, en sistemas de agua de enfriamiento no se -- tienen incrustaciones de sílice puro, sin embargo, una vez que se han formado son extremadamente difíciles de remover.

#### ORTOFOSFATO DE CALCIO

El producto de solubilidad del calcio y el ortofosfato es muy bajo, lo cual provoca que si se tiene ortofosfato en - el agua puede reaccionar con el calcio para formar fosfato tricalcico, por lo tanto, el control de la reversibilidad de los inhibidores de corrosión tipo polifosfato, es muy - importante. Una concentración muy baja de ortofosfato pue- de no ser nociva para el sistema y puede ayudar a la inhi- bición anódica formando una película sobre la superficie - anódica. La reversión ocurre cuando se tienen niveles al- tos de fosfatos totales, sin embargo los lodos fosfatados pueden afectar gravemente a la transferencia de calor.

#### SALES DE MAGNESIO

Generalmente la concentración de las sales de magnesio en los sistemas de agua de enfriamiento es mucho más baja que las sales de calcio, además de que las sales de magnesio - son mucho más solubles que las de calcio, lo que causa que el calcio precipite primero. Estos factores dan como re- sultado que tengan poco potencial de incrustación.

#### SALES DE FIERRO

En muchos de los suministros de agua de repuesto se tiene

hierro soluble, especialmente en el caso de las aguas de pozo. En el momento en que el hierro entra al sistema de agua de enfriamiento, rápidamente se oxida y se deposita en forma de hidróxido férrico ó de óxido férrico.

Los productos de corrosión del hierro son probablemente -- los únicos causantes de los mayores problemas de depósitos en los sistemas de agua de enfriamiento.

#### CONTAMINANTES DEL AGUA

Una gran variedad de materiales suspendidos en el agua como lodo, arena, arcilla, materia orgánica ó aún aceite pueden entrar en el sistema de agua de enfriamiento a través del agua de repuesto. Estos materiales generalmente se -- acumulan en las áreas de bajo flujo o en lugares donde se tienen cambios bruscos en la velocidad de flujo; es por -- esto que la mayoría de los sedimentos se encuentran en dichos lugares como son en el basín de las torres de enfriamiento de agua y en los intercambiadores de calor.

La probabilidad de que los sólidos suspendidos se asienten y ensucien un sistema depende del tamaño y densidad de la partícula así como de algunas características del agua. -- Entre más grande y más densa sea la partícula mayor es la posibilidad de que se sedimente.

La cantidad de ensuciamiento que produce un sedimento depende del tiempo que se le da a la partícula para que se -- asiente.

Debido a que el basín de las torres de agua de enfriamiento, las cajas de agua y las áreas de flujo del lado de la envolvente de los intercambiadores, tienen tiempos de residencia grandes, ésto provoca que se tengan bajas velocidades y el asentamiento del sedimento pueda ser muy extenso.

Para controlar la sedimentación, es necesario controlar -- las partículas de materia suspendida. El control del tamaño y densidad de las partículas se lleva a cabo utilizando modernos materiales para el control de depósitos.

En la mayoría de los suministros de agua de repuesto existe cierta cantidad de lodo, arena, cieno y arcilla, sin -- embargo, en el caso de las aguas superficiales el contenido es mucho mayor.

En particular los crecimientos microbiológicos en el agua

de repuesto pueden ser ensuciantes problemáticos ya que generalmente la población microbiológica del agua de repuesto para una torre, excede o se acerca a los límites que se deben controlar para operación adecuada de la misma. Esta situación afecta seriamente tanto al programa de control microbiológico como al de control de depósitos.

En un sistema de agua de enfriamiento la lama también es un depósito.

Atrapa materiales los cuales normalmente no se depositarían, provocando mayores problemas que los que generalmente hubieran existido a esto se le llama "enlace de lama".

Generalmente, el aceite se adhiere a las superficies metálicas y actúa como un ligamento de depósitos. Las películas de aceite sirven como aislante y pueden retardar seriamente la transferencia de calor, además el aceite actúa como nutriente para los microbios lo que provoca que aumente la actividad microbiológica así como el ensuciamiento y el enlace de lama. Finalmente, las películas de aceite evitan que los inhibidores de corrosión alcancen las superficies metálicas para pasivarlas.

Un método para minimizar el ensuciamiento con éstos materiales es el de controlar la materia en suspensión clarificando al agua de repuesto, sin embarco, con éste método puede haber un pequeño pero continuo arrastre de floculos de fierro ó aluminio que pueden precipitar en las superficies de los intercambiadores de calor los cuales pueden causar depósitos más problemáticos que la turbidez original.

#### CONTAMINANTES DEL AIRE

El aire que se encuentra en contacto con los sistemas de agua de enfriamiento abiertos contienen muchos de los mismos materiales suspendidos que contiene el agua de repuesto. La arena, arcilla, barro, bacterias, etc. que entran al sistema con el aire se adicionan al ensuciamiento de todo el sistema.

Los gases que contaminan al aire ayudan en la formación de depósitos. El oxígeno y el bioxido de carbono aceleran la corrosión. La presencia de estos gases en el agua es en niveles cercanos a la saturación. También pueden ser

lavados del aire gases como dióxido de azufre, ácido sulfhídrico y amoníaco. Los dos primeros reducen a los inhibidores de corrosión oxidantes hasta sustancias insolubles que ensucian (por ejem. cromatos). El ácido sulfhídrico es muy corrosivo y fácilmente forma depósitos de sulfuro de fierro los cuales provocan mayor corrosión.

El amoníaco corroe en forma selectiva al cobre y a sus aleaciones.

#### DEPOSITOS RELACIONADOS CON EL SISTEMA

Los depósitos formados por la corrosión de los materiales de construcción del sistema pueden ser voluminosos y pueden tapar fácilmente a las líneas de distribución o a los tubos de los intercambiadores.

#### METODOS DE CONTROL

##### TRATAMIENTOS CONVENCIONALES

##### SUAIVIZACION

El intercambio iónico ciclo sodio ó hidrógeno, la suavización con cal y la desmineralización remueven a los iones que provocan la formación de incrustaciones y por lo tanto eliminan las incrustaciones de dureza que generalmente se encuentran en los sistemas de agua de enfriamiento. Sin embargo, con excepción de la suavización con cal, estas técnicas de pretratamiento son muy costosas debido a que los volúmenes de agua de repuesto a tratar son muy grandes lo que ocasiona que los costos de operación sean altos y la operación de la planta antieconómica. Como resultado nunca se utilizan en sistemas de un solo paso y raramente se utilizan en sistemas evaporativos abiertos.

##### ALIMENTACION DE ACIDO

La alimentación de ácido se encuentra entre los métodos más antiguos utilizados en la industria para controlar los depósitos. El ácido neutraliza a la alcalinidad del agua evitando que se forme el carbonato. La reacción del ácido sulfúrico con el bicarbonato de calcio, es la siguiente:



Debido a que el sulfato de calcio es al menos cien veces más soluble que el carbonato de calcio, la no formación de incrustaciones continúa aún cuando el sistema se opere con más ciclos de concentración hasta el punto de saturación del sulfato de calcio. Se puede adicionar suficiente ácido para alcanzar la alcalinidad adecuada y el ph requerido para controlar la corrosión y los depósitos.

El ácido más comunmente utilizado en los sistemas de agua de enfriamiento es el ácido sulfúrico principalmente porque es barato y fácil de adquirir. También se han utilizado otros ácidos como el clorhídrico, el nítrico y el sulfámico, así como el disulfato de sodio que es una sal ácida, sin embargo, debe tenerse cuidado al utilizarlos pues el uso de ácido clorhídrico adiciona iones cloruro al agua, los cuales son altamente corrosivos y pueden penetrar las películas de óxido pasivado que se forman sobre las superficies metálicas creando celdas anódicas localizadas. El ácido nítrico es un agente fuertemente oxidante y puede causar corrosión además de que sus productos finales (nítritos y nitratos) son nutrientes biológicos). El ácido sulfámico puede descomponerse bajo ciertas condiciones.

Ocasionalmente, se le inyecta al agua dióxido de carbono para controlar el ph y el ácido carbónico que se forma -- baja el ph pero no destruye a la alcalinidad, por lo tanto el control de incrustaciones es afectado por el aumento de solubilidad del bicarbonato de calcio. Otro inconveniente de la carbonatación es que el dióxido de carbono se desprende fácilmente del agua.

En las torres de enfriamiento, el exceso de dióxido de carbono se desprende al recircular el agua lo cual provoca -- que el ph aumente rápidamente, esto provoca que el agua -- deba ser recarbonatada conforme se bombea del cárcamo.

En varios programas de tratamiento actuales se ha eliminado la alimentación de ácido ya que se permiten niveles de ph tan altos como 9.0 y la incrustación es controlada por la adición de agentes poliméricos.

#### TRATAMIENTO LATERAL

En algunas torres de enfriamiento se utilizan filtros laterales con una capacidad del 1% al 5% de la capacidad total de la torre. Se utilizan medios filtrantes de varios tipos pero el más común es la arena, la cual opera con una eficiencia del 10% al 20%; para obtener una eficiencia mayor se puede sustituir por un medio mezclado o por antracita.

Se tienen sólidos suspendidos en un rango de 10 a 30 ppm, se puede obtener una remoción del 50 al 75% y en aguas muy turbias se puede alcanzar hasta un 90% de remoción. En general, los filtros laterales permiten que la turbidez del agua de enfriamiento se aproxime a la turbidez del efluente de los filtros laterales. Cuando se tiene contaminación de aceite, son imprácticos los filtros laterales debido a que se ensucian rápidamente.

Cuando se requiera aumentar los ciclos de concentración en la torre, se puede utilizar suavización con cal en frío lateral. Típicamente del 3 al 5% del agua de retorno es pasada a través de un suavizador con cal tipo colchón de lodos, de un filtro de arena o antracita y posteriormente retornada a la torre.

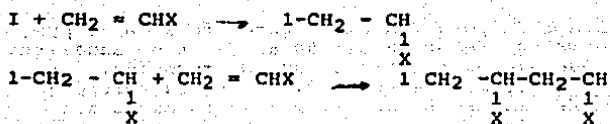
La purga del suavizador después de espesarla y compactarla se desecha. En el caso de torres con purga cerrada, la purga del suavizador se manda a una laguna de evaporación ó a un evaporador para concentrarla hasta secarla. Los suavizadores con cal laterales tienen la ventaja de que reducen la dureza y remueven a los sólidos suspendidos.

#### AGENTES POLIMERICOS PARA CONTROL DE INCRUSTACIONES

Un polímero se define como una macromolécula formada por una cantidad de unidades repetitivas las cuales se llaman "monómeros". La tecnología moderna de los polímeros ha permitido construir cadenas de diversas longitudes y composiciones variando las condiciones de polimerización y los grupos monoméricos que se incorporan a la estructura.

En tratamiento de agua para el control de depósitos se utilizan cuatro tipos básicos de polímeros. Dos de éstos, los polímeros naturales y los naturales modificados (almidón y carboximetilcelulosa) ya fueron mencionados.

Los polímeros de vinilo se forman por la adición de un radical libre el cual funciona como iniciador para el enlace doble de vinilo, esto convierte a la molécula original de vinilo en un nuevo radical libre. La cadena de polímero crece cuando un nuevo radical es adicionado a otro grupo vinilo en un proceso que se repite muchas veces para formar una cadena larga. El crecimiento por la adición de grupos vinilo se conoce como polimerización de vinilo o polimerización por adición.



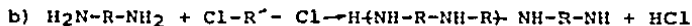
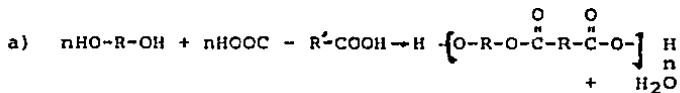
I = Iniciador X-Grupo funcional

F I G U R A No. 63.

#### POLIMERIZACION DE VINILO

En la Figura No. 63, la X representa al grupo funcional - que imparte al polímero las propiedades químicas ó eléctricas deseadas. X puede ser cualquier grupo funcional - como hidroxido, ácido sulfónico ó ácido carboxílico.

Los polímeros para condensación se forman cuando reaccionan monómeros liberando material de bajo peso molecular - como agua, cloruro de hidrógeno ó algún otro subproducto.



F I G U R A No. 64

#### POLIMERIZACION POR CONDENSACION

En la Figura No. 64 el ejemplo a) muestra a un diácido - reaccionando con un dialcohol para formar un poliéster - más agua. El segundo ejemplo muestra a una diamina y a un haluro dialquilado para formar poliamina más cloruro de hidrógeno.



Cuando en la polimerización se utilizan monómeros diferentes, se forman copolímeros. Un copolímero al azar, como su nombre lo dice es aquel que tiene una estructura desordenada en la que las unidades monoméricas se repiten en lugares al azar del cuerpo del polímero o de sus ramificaciones. Los copolímeros injerto tiene a un tipo de monómero en la cadena principal y a otro tipo en las ramificaciones. Los copolímeros bloque tienen secciones alternadas de cadenas de monómeros específicos.

El comportamiento de un polímero es el resultado de dos factores principales: la longitud de su cadena ó su peso molecular y de su grupo funcional.

La carga neta de sus grupos funcionales determina el comportamiento del polímero en el agua. Los polímeros catiónicos se ionizan quedando cargados positivamente y los polímeros aniónicos se ionizan quedando cargados negativamente, es por ésto que en ocasiones a los polímeros se les llama polielectrolitos.

Debido a que casi siempre la materia suspendida tiene carga negativa en su superficie, es de esperarse que un polímero catiónico cargado positivamente la coagule. La cantidad de coagulación debe ser cuidadosamente controlada para evitar la formación de partículas densas. En este punto es indicado hacer notar que los floculantes son polímeros los cuales pueden actuar en ésta forma.

Los dispersantes son polímeros los cuales controlan a las partículas aumentando la carga eléctrica en su superficie lo cual hace que se repelan y se mantengan dispersas en suspensión.

En ocasiones, los grupos funcionales del polímero no se ionizan en el agua, éstos polímeros se conocen como polielectrolitos no iónicos.

La Figura No. 65 muestra tres tipos de grupos funcionales asociados con polímeros. Los grupos funcionales aniónicos son el carboxílico ácido y el sulfónico ácido; los grupos no iónicos son amida y alcohol; y los grupos amina y cuaternario de amonio están comprendidos entre los catiónicos.

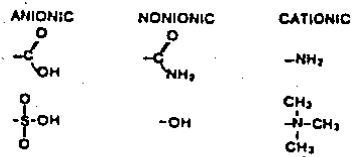


FIGURA NO. 65: GRUPOS FUNCIONALES.

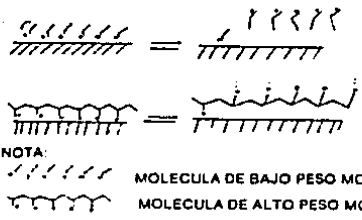


FIGURA NO. 66: EFECTO DEL PESO MOLECULAR EN LA ADSORCION.

También los grupos funcionales mejoran la adsorción de los polímeros en las superficies incrustantes y ensuciantes. - La adsorción es un proceso de equilibrio en el que los grupos son adsorbidos y desorbidos en forma alternada sobre la superficie del depósito o del metal. Debido a que los polímeros tienen muchos grupos funcionales a lo largo de su cadena, el equilibrio total tiende a la adsorción y en cualquier momento, se adsorben los grupos funcionales necesarios para lograr el estado de equilibrio. Aunque la adsorción polimérica es un proceso de equilibrio con respecto a los grupos funcionales, también es un proceso de no-equilibrio con respecto a toda la molécula. El efecto de la longitud de cadena o del peso molecular en la adsorción se muestra en la Figura No. 66.

La longitud de cadena de un polímero determina su peso molecular y puede regularse para obtener las propiedades deseadas. Durante la fabricación de un polímero, es inevitable que se formen moléculas con longitudes y pesos moleculares diferentes. También es importante la distribución del peso molecular en algunos polímeros.

#### FLOCULANTES

Un polímero de alto peso molecular, tiene un peso molecular que varía de 1'000,000 a 10'000,000 y se puede unir a muchas partículas ensuciantes formando un floculo de baja densidad, a esto se le llama puenteo. Con un aumento en la dimensión total del material suspendido se da una disminución del área superficial disponible para su adhesión lo cual reduce la extensión del depósito.

La mayor parte de la materia suspendida que encontramos en el agua de enfriamiento tiene carga negativa en su superficie. Diversas técnicas de medición (por ejemplo el medidor zeta) se han utilizado para calcular esta carga la cual tiene una magnitud de 60 milivolts.

Esta carga mantiene separada a la materia suspendida a pesar de las fuerzas de atracción de Van den Waals los cuales solo operan a distancias moleculares. Si la carga superficial de la partícula puede ser reducida a aproximadamente 15 milivolts, las partículas se aglomeraran formando floculos ligeros tipo pelusa con poca tendencia a adherirse a las superficies metálicas. Esto puede lograrse añadiendo un polímero de cadena larga con carga opuesta (catiónico) al agua de enfriamiento el cual neutraliza la carga negativa de la materia suspendida.

La neutralización de la carga, combinada con la floculación por puenteo, proporciona un control efectivo de los ensuciantes cargados negativamente. Aunque los polímeros aniónicos y no iónicos también pueden ser utilizados para controlar a éstos ensuciantes, se requerirían con una longitud de cadena mayor debido a que no se tendría la neutralización de carga.

La sobredosis de un floculante catiónico es normalmente -- indeseable debido a que puede aumentar mucho la carga superficial lo cual provoca que las partículas inicialmente floculadas se dispersen nuevamente.

Aunque un gran número de grupos funcionales catiónicos han sido utilizados, los más usados son las aminas y sus sales o los compuestos cuaternarios de amonio repitiéndolos a intervalos a lo largo de la estructura del polímero ó de sus ramificaciones. Estos han sido copolimerizados con otros materiales con objeto de obtener características de comportamiento específicas. Debido a que éstos materiales varían en peso molecular y grupos funcionales, la mejor selección de floculantes se basa en los resultados de pruebas de campo como son las de jarras.

#### DISPERSANTES

Un floculante puede ser absorbido en las superficies incrustantes impartiendoles a éstas últimas una pequeña carga la cual provoca que las partículas se mantengan dispersas por repulsión de cargas.

El peso molecular del polímero debe mantenerse con valores bajos (de 1000 a 20,000) para evitar el puenteo entre partículas lo que provocaría que crecieran.

Debido a que la mayoría del material incrustante que contiene el agua de enfriamiento tiene una carga superficial ligeramente negativa, es bastante económico añadir polímeros aniónicos al agua. Estos aumentan la carga superficial negativa la cual mantiene a las partículas separadas. El adicionar un polímero catiónico dispersante, también -- es factible pero puede ser considerablemente más costoso, debido a que la carga de las partículas primero debe ser neutralizada para después impartirles la carga positiva -- que las mantendrá separadas.

## CONTROL DE LA INCRUSTACION

Este fenómeno es similar a la dispersión. Algunos polímeros pueden deformar a los cristales de la incrustación destruyendo su estructura geométrica y sus patrones de crecimiento normales. La inclusión de un polímero irregular y relativamente grande en la estructura de la incrustación tiende a evitar que la estructura cristalina densa y deformada que se forma, se déposite sobre la superficie metálica. En teoría, éstos cristales pueden desarrollar esfuerzos internos los cuales pueden aumentar conforme el cristal crece lo cual provoca que el depósito se rompa y se desprenda de la superficie metálica.

Los polímeros aniónicos como los poliácridatos, polimetacrilatos y derivados del anhídrido maleico son excelentes agentes para control de incrustaciones. También los polifosfatos, ésteres fosfatados y los fosfonatos pueden controlar las incrustaciones.

## SURFACTANTES

Los polímeros no iónicos han sido utilizados como surfactantes y emulsificantes de aceite. Los surfactantes y emulsificantes estándar aunque son capaces de humedecer al aceite y a la materia suspendida pueden causar problemas serios de espumación. Los polímeros no iónicos pueden ser seleccionados para adicionar al sistema suficiente surfactancia para mantenerlo limpio pero sin espumación.

## SECUESTRANTES, QUELANTES E INHIBIDORES

Un secuestrante es un agente el cual evita que un ión exhiba sus propiedades usuales complejándolo. Algunos secuestrantes pueden funcionar por debajo de los niveles estequiométricos.

Los secuestrantes que dependen principalmente de las reacciones estequiométricas entre ellos mismos y los componentes de los depósitos son llamados quelantes. Un complejo quelado está caracterizado por dos o más enlaces covalentes coordinados entre un catión y un par de electrones en diversos puntos de la estructura del quelante. De esta forma cierto número de cationes divalentes o trivalentes para formar compuestos solubles con el quelante, lo cual -

evita que se depositen. Entre éstos cationes encontramos al calcio, magnesio, fierro, manganeso y al aluminio. Algunas veces a los quelantes se les llama ligandos y se clasifican de acuerdo al número de sitios de enlace que poseen (dentados). Se ha encontrado que los quelantes con 5 ó 6 miembros son los más estables y efectivos.

Poca concentración de éstos inhibidores puede controlar a una gran cantidad de cationes ya que una parte de inhibidor puede dispersar hasta 10,000 partes de catión. Los cristales que se forman de éstos cationes son pocos, alargados y deformes.

Los inhibidores en altas concentraciones casi siempre funcionan como secuestrantes. Su principal valor es que el control de depósitos se lleva a cabo con bajas dosis de antiensuciantes. Los polímeros aniónicos de bajo peso molecular operan con éste mecanismo.

#### AGENTES PARA EL CONTROL DE DEPOSITOS

En la actualidad la adición de agentes para control de depósitos al agua de enfriamiento es tan común como la adición de agentes para control de la corrosión. A continuación se describe a algunos de los antiensuciantes más comunes. La dosis a utilizar de cada uno de ellos depende generalmente de la naturaleza del problema a resolver, del suministro de agua, de los parámetros de operación del sistema considerado y de la historia del problema de depósitos. El control efectivo de un programa de antiensuciantes puede hacerse utilizando intercambiadores de calor de prueba.

Como en el caso de los inhibidores de corrosión casi siempre se mezclan dos ó más agentes para control de depósitos con objeto de maximizar sus ventajas y minimizar cualquier de sus desventajas. Existen millares de tales productos etiquetados con ciertas marcas, aquí no los mencionamos.

#### QUELANTES

Los compuestos quelantes forman complejos solubles con metales divalentes ó trivalentes. Los quelantes que más comúnmente se utilizan en tratamiento de agua son el - -

EDTA y el NTA que usualmente se utilizan en el tratamiento de agua para caldera y también como ayuda para el control de depósitos selectivo de metales pesados (por ejem: hierro y manganeso) en los sistemas de tratamiento de agua. Para controlar cationes utilizando quelantes es necesario utilizar niveles estequiométricos. Es por ésto que su uso en sistemas de agua de enfriamiento en los que generalmente se tienen niveles de calcio mayores a 1000 ppm es difícil de justificarse, sin embargo, generalmente se usan como componentes en las formulaciones de antiensuciantes para el control de incrustaciones y de iones metálicos. En algunos casos la demanda de cloro puede limitar el uso de quelantes.

#### LIGNOSULFONATOS

Los lignosulfonatos son muy buenos dispersantes y son útiles tanto para controlar materia suspendida como para controlar el ensuciamiento con fierro. Su mecanismo de operación es limitar las fuerzas de atracción entre las partículas lo cual disminuye la sedimentación.

#### POLIFOSFATOS

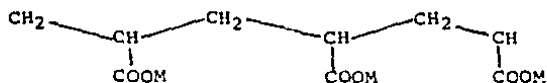
Durante un gran número de años se han utilizado polifosfatos de diversas longitudes de cadena para controlar a las sales de fierro y de dureza. Tradicionalmente se utilizaron para eliminar el problema de "agua roja" en los sistemas de distribución de agua doméstica ya que secuestran a los productos de corrosión del fierro que son los que producen el color. En forma similar, han sido utilizados para eliminar el problema de "agua negra" causado por las sales de manganeso. Otra aplicación común es el control de los depósitos de carbonato de calcio en los sistemas de agua de un sólo paso.

Los polifosfatos se revierten a ortofosfatos y cuando esto ocurre pierden algo de su efectividad.

Recientemente, se han desarrollado mejores agentes para el control de fierro e incrustaciones por lo que el uso de los polifosfatos con éste propósito ha ido disminuyendo gradualmente.

## POLIACRILATOS

El valor de los polímeros que contienen ácido carboxílico y a sus derivados, ha hecho que se haya extendido su uso como dispersantes. La Figura No. 67 muestra a la estructura general del polímero.



F I G U R A No. 67

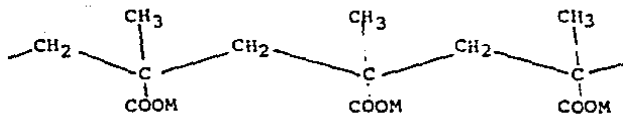
La M puede representar a: cualquier catión monovalente, a un hidrógeno ó a un radical amonio. Hay que notar que la -sal ácido carboxilica COOM es la que proporciona la dispersión.

Los poliacrilatos han sido utilizados con gran éxito como agentes para el control de las incrustaciones y también -- para el control de la materia suspendida. También es posible controlar en cierto grado el hierro aunque existen -- otros antiensuciantes que han mostrado ser más efectivos.

La efectividad del polímero disminuye conforme la longitud de la cadena del polímero aumenta. Una longitud ideal es aproximadamente igual a 10 ó 15 repeticiones de la unidad (monómero) ya que con éste peso molecular, la absorción es máxima sin que haya "puenteo" y la dispersión es más eficiente.

## POLIMETACRILATOS

La Figura 68 muestra la estructura de la molécula de polimetacrilato.



F I G U R A No 68



La presencia de los grupos ácido carboxílicos a lo largo de la estructura del polímero es lo que le da poder dispersante a la molécula. Los grupos metilo pueden actuar como impedimentos estéricos para una adecuada adsorción reduciendo la eficiencia del polímero.

En los sistemas de agua de enfriamiento se han utilizado los polimetacrilatos para controlar las incrustaciones y a la materia suspendida.

#### COPOLIMEROS DEL ANHIDRIDO MALEICO

Tanto los copolímeros del eter metil vinil maleico como del estireno maleico han sido utilizados para controlar las incrustaciones y en menor grado para controlar el ensuciamiento por materia suspendida. Una vez más hay que hacer notar que estos copolímeros contienen al grupo funcional ácido carboxílico.

Estos copolímeros son menos eficientes que los poliacrilatos y los polimetacrilatos para el control de incrustaciones ó para la dispersión de materia suspendida.

#### ANHIDRIDO POLIMALEICO

Durante varios años éste polímero ha sido utilizado para controlar a las incrustaciones y a materia suspendida. El grado de control que se obtiene es similar al de los derivados de los poliacrilatos y de los polimetacrilatos. La estructura del ácido se forma al poner al anhídrido en el agua.

#### ESTERES FOSFATADOS

Estos han sido utilizados como agentes para control de incrustaciones y secuestrantes de óxidos metálicos: su estructura está caracterizada por el enlace carbón-oxígeno-fósforo (CCP). Los esteres fosfatados se utilizan para el control de la corrosión pero son menos efectivos que los polifosfatos. Estos no son afectados por los inhibidores de corrosión a base de zinc ó cromato.

## FOSFONATOS

El enlace carbón-fósforo-oxígeno (CPO) de éstas moléculas es más resistente a la hidrólisis o al rompimiento que el enlace COP de los esteres fosfatados.

Los fosfonatos son excelentes para controlar los depósitos de óxido férrico hidratado y a concentraciones relativamente bajas, ya que disminuyen a las fuerzas de atracción que existen entre las partículas individuales de hierro por la adsorción de fosfonato en la superficie de la partícula.

También son excelentes para controlar a las sales que producen dureza y son capaces de alcanzar mejor inhibición -- que los polifosfatos y esteres fosfatados.

Los fosfonatos también pueden funcionar como quelantes ó - secuestrantes para el control de depósitos de metales pesados (hierro, cobre y zinc), el control que tiene sobre tales materiales es mejor aún que el de los quelantes tradicionales aunque son un poco menos efectivos con el calcio y el magnesio. Como inhibidores de corrosión, deben ser utilizados con inhibidores específicos de zinc, polifosfato y cobre con objeto de dar protección multimetálica.

## CONTROL DE DEPOSITOS EN SISTEMAS DE GENERACION DE VAPOR

### SECCION ANTES DE LA CALDERA

Los depósitos en la sección antes de la caldera se pueden formar en diversos lugares, presentando cada uno de ellos problemas específicos: por ejemplo en los deaeradores pueden interferir con la adecuada distribución del agua y su deaeración; también pueden disminuir la capacidad de las líneas de alimentación de agua y además en los economizadores pueden reducir su capacidad de recuperación de calor; mientras que por otro lado aumentan el peligro de corrosión y en los reguladores de alimentación de agua pueden provocar que el control del nivel de agua sea errático lo que propicia irregularidades en la circulación con el consecuente arrastre.

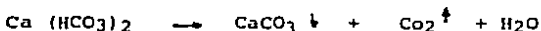
Los depósitos en la sección antes de la caldera pueden ser producidos por una ó más de las siguientes causas: sobresaturación de carbonato de calcio, reacción entre la dureza y los químicos adicionados para tratamiento; condensado contaminado ó la presencia de hierro.

## CARBONATO DE CALCIO

En ausencia de bióxido de carbono, la solubilidad del carbonato de calcio en el agua es de 14 ppm a 25°C. En aguas que contienen bióxido de carbono, éste reacciona con el -- carbonato de calcio y el agua para formar bicarbonato de -- calcio el cual tiene una solubilidad aproximada de 300-400 ppm a 25°C.



Cuando el agua que contiene bicarbonato de calcio se ca- -- lienta se vuelve a formar carbonato de calcio por la des-- composición del bicarbonato de calcio.

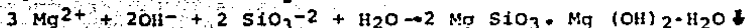
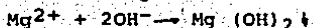
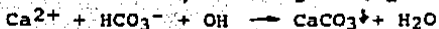
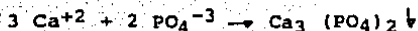


El potencial de precipitación del carbonato de calcio pue- -- de ser determinado con el índice de Langelier el cual rela- -- ciona al contenido de sólidos disueltos, a la temperatura, la dureza de calcio, a la alcalinidad M y al ph.

Si existe potencial para la precipitación de carbonato de calcio en la sección anterior a la caldera se pueden tomar medidas correctivas en el tratamiento externo para dismi- -- nuir ó remover el calcio ó a la alcalinidad o bien utili- -- zar lodos acondicionadores u orgánicos dispersantes para -- evitar que se adhiera el precipitado de carbonato de cal- -- cio en las superficies metálicas. El uso de un tratamien- -- to a base de polifosfato para el control de incrustaciones, el cual es muy efectivo en el tratamiento de agua para sis- -- temas de enfriamiento, usualmente no es recomendable para sistemas de generación de vapor ya que la temperatura que alcanza el agua de alimentación propicia sobremanera la -- reversión del polifosfato con la consecuente formación de lodo fosfatado. En caso de utilizarse el tratamiento a -- base de polifosfato deben seleccionarse muy cuidadosamente los puntos y dosis de dosificación.

## DEPOSITOS BASADOS EN FOSFATO

Una alimentación inadecuada de fosfato ó de alcali o una -- combinación de ambas en la sección antes de la caldera pue- -- den causar que precipiten las sales de dureza en esta sec- -- ción en lugar de hacerlo en la caldera. Tales reacciones indeseables pueden formar depósitos de las siguientes for- -- mas:



La formación de fosfato de calcio y silicato de magnesio es aceptable en la caldera debido a que pueden ser removidos con la purga de fondos.

Sin embargo, cuando se forman en la sección anterior a la caldera no existe manera de removerlos por lo que son indeseables.

El fosfato de magnesio y el carbonato de calcio son incrustaciones adherentes y su presencia debe evitarse en la sección antes de la caldera y aún en la caldera.

Para minimizar los depósitos antes de la caldera lo mejor es alimentar todo el fosfato directamente en la caldera y la cantidad de alcali que se alimente en esta sección antes de la caldera debe ser la mínima necesaria para alcanzar un ph lo suficientemente alto como para controlar la corrosión, el resto deberá ser alimentado directamente en la caldera junto con el fosfato.

Si las condiciones impiden la alimentación directa del fosfato en la caldera, se deberá utilizar una combinación de polifosfato-quelado ó bien un lodo apropiado a base polímeros acondicionadores y orgánicos dispersantes. Estos disminuirán al potencial de precipitación de cualquier sal de dureza que pueda adherirse a la superficie metálica, principalmente si se trata de un economizador.

Ya que la temperatura y tiempo de residencia del tanque de almacenamiento de los deareadores pueden causar reversión del polifosfato, la alimentación de reactivos debe ser a la salida del tanque de almacenamiento; también se puede tener una reversión significativa cuando en el tanque para dosificación de químicos se tiene condensado caliente especialmente si se mezcla fosfato con químicos altamente alcalinos. En estos casos, el condensado puede ser enfriado adicionándole agua de repuesto suavizada, preparando la solución por lotes con objeto de reducir el tiempo de retención y/o alimentar los químicos en forma separada.

DEPOSITOS CAUSADOS POR CONDENSADO CONTAMINADO.

La contaminación de vapor y condensado generalmente se origina por una ó más de las siguientes causas: fugas en serpentinaes o chaquetas del proceso, salida del fluido de proceso a través de los serpentines rotos como resultado del vacío creado por la presencia de vapor condensado; corrosión de los metales en la sección antes de la caldera; inyección intencional de agua de repuesto fría en el condensado para evitar el flasheo en las bombas de retorno ó para desobrecalentar; fugas en condensadores y arrastre en la caldera.

El vapor se puede contaminar con materia aceitosa cuando se utiliza en calentadores de aceite combustible o en la operación de bombas reciprocantes, compresores o máquinas. Generalmente el condensado que sale de los calentadores de aceite es desechado y en muchos casos se utilizan separadores de aceite tipo mampara para remover el aceite del vapor de escape de algunos equipos como son las bombas reciprocantes accionadas con turbina de vapor. Los separadores deben ser chequeados periódicamente con objeto de evitar mal funcionamiento ó condiciones de operación inadecuadas. La contaminación del fluido de proceso ocurre más frecuentemente en las operaciones intermitentes que en las continuas; además el potencial de contaminación es mucho mayor cuando el vapor tiene contacto directo con el producto a través de líneas abiertas que cuando el vapor es manejado en líneas cerradas ó en chaquetas, las fugas ya sea en líneas o en chaquetas pueden provocar contaminación.

El condensado contaminado que es recuperado y recirculado para utilizarse como agua de alimentación puede causar que los contaminantes reaccionen con los demás constituyentes del agua de alimentación. Los precipitados pueden formar depósitos en la superficie del metal. También el contaminante puede servir como un "amarre" para otros precipitados haciéndolos más adherentes. La contaminación de condensado causado por arrastre del agua de caldera no solo produce lodo en el agua de alimentación sino que también le añade de caústico y ortofosfato lo cual puede causar la formación de lodo adicional.

Para detectar la contaminación del condensado es necesario hacerle pruebas frecuentes ya sea en forma intermitente ó continua. En muchos casos se puede utilizar para monitoreo sistemas adecuados de alarma por conductividad de condensado y vapor. Tales sistemas generalmente están formados por un enfriador de muestra y una celda de conductividad acompañados de un transmisor, un controlador y una alarma, también se puede incluir un registrador si se de-

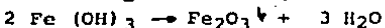
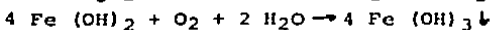
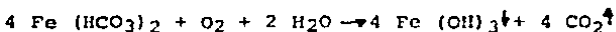
sea. En algunos casos la celda de conductividad puede -- ser instalada directamente en la línea de condensado elimi-- nando la necesidad de un enfriador de muestra y un trans-- misor.

Cuando se detecta impurezas, el condensado debe ser enviado a otros usos ó bien desechado hasta que la fuente de -- contaminación haya sido localizada y eliminada. Otros métodos de monitoreo incluyen analizadores y medidores de ph, carbón orgánico total y turbidez.

#### DEPOSITO DE PRODUCTOS DE CORROSION

La presencia de productos de corrosión del hierro y cobre en el condensado retornado pueden causar depósitos en la -- sección anterior de la caldera ya sea por adhesión directa o actuando como "amarradores". El condensado debe ser monitoreado para detectar el contenido de iones metálicos, corrosividad y cantidad adecuada de inhibidores de corro-- sión. Cuando no se puede utilizar inhibidores, es adecuado sustituirlos por filtros de condensado y pulidores para remover los óxidos de hierro y cobre.

El hierro soluble, en forma de bicarbonato ferroso, (Fe - (HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) casi siempre está presente en el agua de repuesto. En ésta forma el hierro puede precipitar cuando el agua se calienta ó cuando se expone al aire.



El hierro precipitado puede formar ó "enlazar" depósitos en la sección precaldera, por lo tanto deberá ser reducido a -- niveles bajos. Cuando la concentración de hierro en el -- agua de repuesto es baja (menos de 1 ppm) y el agua no es -- expuesta al aire, el hierro puede ser satisfactoriamente -- eliminado por intercambio iónico en un intercambiador catión -- ico ciclo sodio. Sin embargo, usualmente es difícil evit -- ar que el agua entre en contacto con el aire. Por lo tan -- to, el método más común para remover el hierro soluble es -- la aereación (complementada con cloración), retención y fil -- tración. La zeolita de manganeso, regenerada con permanga -- nato de potasio también puede ser utilizada para remover el -- hierro del agua de repuesto.

## DEPOSITOS EN LA CALDERA

En los sistemas de generación de vapor, los efectos más -- severos causados por los depósitos ocurren en la caldera. La presencia de depósitos en las superficies de transferencia de calor perjudica a las funciones básicas de la caldera, lo cual genera que se desarrollen otros problemas.

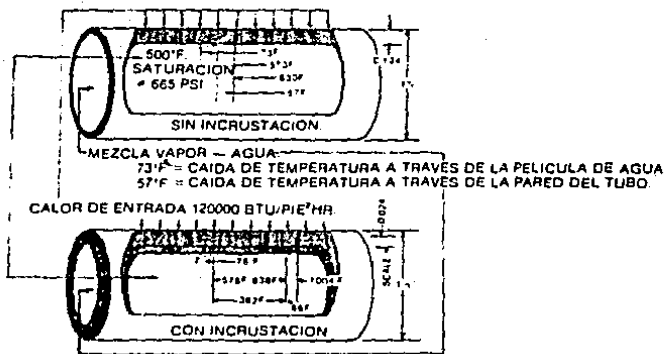
La Figura No. 69 ilustra como los depósitos del lado del agua de la caldera provocan sobrecalentamiento de los tubos con el subsecuente reblandecimiento, expansión y adelgazamiento del metal para que finalmente los tubos se dañen. El metal de la caldera comienza a perder elasticidad rápidamente conforme la temperatura aumenta por encima de los 900° F.

Los depósitos que causan daños a los tubos generalmente se presentan en aquellas secciones de la caldera en los que se lleva a cabo la mayor transferencia de calor. Por lo tanto, los tubos de generación (riser) son los más susceptibles.

Los depósitos en la caldera sólo producen daños a los tubos por sobrecalentamiento cuando el efecto aislante del depósito es lo suficientemente severo como para hacer que la temperatura del metal alcance su punto de reblandecimiento. El tipo y espesor del depósito determinan la reducción que se tiene en la transferencia de calor. Depósitos de varios materiales típicos son los que se encuentran en las calderas y sus conductividades térmicas se listan en la Tabla No. 41.

T A B L A No. 41

MATERIAL	CONDUCTIVIDAD TERMICA (BTU/ft <sup>2</sup> hr °F In)
ANALCITA	8.8
FOSFATO DE CALCIO	25
SULFATO DE CALCIO	16
FOSFATO DE MAGNESIO	15
OXIDO DE FIERRO MAGNETICO	20
INCRUSTACION DE SILICATO (POROSO)	0.6
ACERO DE CALDERA	310
LADRILLO ROJO	7
LADRILLO AISLANTE	0.7



76°F = CAIDA DE TEMPERATURA A TRAVES DE LA PELICULA DE AGUA.

362°F = CAIDA DE TEMPERATURA A TRAVES DE LA INCRUSTACION INTERNA.

66°F = CAIDA DE TEMPERATURA A TRAVES DE LA PARED DEL TUBO.

SE SUPUSO INCRUSTACION DE CA SO. (0.024 PULG. DE ESPESOR) Y CONDUCTIVIDAD TERMICA DE 10 BTU/PIE²HR °F/PULGADA.

LA TEMPERATURA MAXIMA DE TUBO (1004°F) ES MAYOR A LA MAX. TEMP. PERMISIBLE DE OXIDACION PARA EL ACERO AL CARBON SA - 210.

FIGURA NO 69 LOS DIAGRAMAS MUESTRAN COMO UNA DELGADA INCRUSTACION EN LA SUPERFICIE INTERNA DEL TUBO CAUSA TEMPERATURAS SUMAMENTE ALTAS EN EL METAL DE TUBO



En los casos en que los depósitos no producen suficiente aislamiento como para dañar los tubos, aún así pueden causar pérdidas de energía ya que permiten que los gases de salida lleven consigo excesivo calor.

Como ya se mencionó, el metal que queda bajo los depósitos está sujeto a corrosión, además las altas temperaturas del metal y del agua hacen que la corrosión bajo los depósitos sea altamente crítica para la caldera. Las sales de sodio que pueden ser inocuas en una caldera limpia pueden causar una corrosión acelerada si se concentran bajo un depósito.

Los depósitos en las calderas pueden causar otros problemas de operación que provocan daño inmediato a los tubos. Cuando se aflojan los depósitos por algún choque térmico se pueden causar obstáculos en la circulación de la caldera ya que los depósitos se pueden coleccionar en alguna curvatura del tubo o bien en los orificios de las calderas con circulación forzada. El arrastre puede evitar la interferencia de los depósitos utilizando accesorios separadores de vapor sobre todo cuando los depósitos se establecen en las mallas separadoras (demisters).

Los tubos dañados, los arrastres y otros problemas de operación pueden hacer necesaria la remoción de los depósitos.

#### MECANISMO DE FORMACION DE LOS DEPOSITOS

Existen dos causas básicas para la formación de depósitos en las calderas: las altas temperaturas que se tienen en las calderas provocan la precipitación de los compuestos -- cuyas solubilidades sean inversamente proporcionales a la temperatura de la solución, la concentración del agua de la caldera provoca que ciertos compuestos excedan su solubilidad máxima a una temperatura dada lo cual provoca la precipitación en las áreas de mayor concentración.

Aunque las causas básicas para la formación de depósitos en las calderas parecen sencillas sus mecanismos y manifestaciones de formación son bastante complejos y han sido -- objeto de muchos proyectos de investigación y artículos -- científicos.

#### INCRUSTACION CONTRA LODO

La incrustación es un depósito relativamente duro y adhe--

rente a la caldera, el lodo es más suave y menos adherente.

La formación de un depósito en una caldera consiste en el crecimiento in situ de cristales en la superficie de transferencia de calor del lado del agua y es más severa en aquellas áreas de la caldera en las que se lleva a cabo la mayor transferencia de calor. Generalmente la estructura de las incrustaciones está asociada con compuestos cuyas solubilidades disminuyen con el aumento de temperatura.

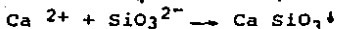
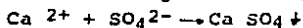
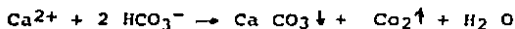
Por otro lado, los lodos se precipitan directamente del agua de la caldera cuando se exceden sus solubilidades. Generalmente se forman lodos cuando se tiene la presencia de "enlazadores"; cuando la circulación del agua es tal que permite el asentamiento de los lodos, o en "puntos calientes" en los que el lodo se puede endurecer sobre la superficie metálica.

A continuación analizamos los principios de formación de las incrustaciones y de los lodos. Conforme el agua de la caldera pasa sobre las superficies metálicas calientes de la caldera las va enfriando siendo la temperatura de la superficie del metal mucho más caliente que la del agua. La alta temperatura superficial puede provocar que se forme vapor de agua directamente sobre la superficie metálica dejando tras de sí las sales las cuales aumentan su concentración en el agua alrededor de la burbuja de vapor. El resultado es que el agua contiene una concentración extremadamente alta de varias sales y puede ocurrir precipitación en la superficie metálica; esto sucede aún cuando la corriente principal del agua de la caldera tenga una concentración por debajo del punto de saturación. Si no se dispone de agua de caldera adicional ya sea para disolver las sales que se concentran o para enjuagar las superficies metálicas, las sales permanecerán sobre la superficie. Como resultado del mecanismo de formación de las sales, aunque éstas sean solubles en el agua, también pueden formar depósitos si no hay presente suficiente agua que las solubilice.

#### QUIMICA DE LA FORMACION DE DEPOSITOS

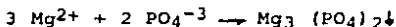
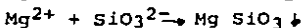
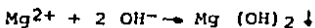
Los depósitos en las calderas tradicionalmente se han asociado con la dureza de calcio y magnesio. Conforme las calderas se vuelven más complejas y las presiones de operación más altas, el papel que desempeñan otras impurezas como son el fierro, cobre, silicio y aluminio se vuelve más importante. Además de que el tratamiento externo del agua disminuye considerablemente la importancia del efecto de las sales duros en la caldera.

El calcio el cual puede estar presente en el agua de caldera combinado con bicarbonatos, sulfatos, carbonatos, cloruros u otros aniones; pueden reaccionar de la siguiente manera en el agua de la caldera:

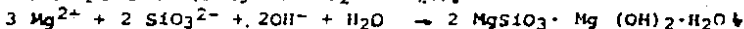


Cada uno de los precipitados que se forman, producen una incrustación con una estructura cristalina definida sobre la superficie metálica la cual inhibe la transferencia de calor.

El magnesio puede reaccionar de las siguientes formas:



En los lodos de las calderas generalmente se encuentra Brucita ( $\text{Mg(OH)}_2$ ). Si se tiene suficiente silice en el agua de la caldera se absorberá en la brucita formandose la serpentina ( $3 \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ).



Lo interesante es que la serpentina es muy suave y no se adhiere a la caldera. En las calderas que tienen tratamiento con fosfato, el fosfato de magnesio se puede formar en el agua de caldera como fosfato de magnesio básico el cual es un "atrapador" de depósitos indeseables.

No es usual encontrar depósitos de silicato de magnesio -- como tal en las calderas ya que debido a que generalmente se tiene la presencia de iones hidróxido suficientes se precipita Brucita. ( $\text{Mg(OH)}_2$ ) Esta consideración no es válida para el silicato de calcio el cual se encuentra como una incrustación dura debido a que el hidróxido de calcio es más soluble. Los silicatos básicos de calcio que se forman como son la girolita ( $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ó la ronalita ( $\text{CaO} \cdot 5 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) son muy duras y aíslan la transferencia de calor.

El silicato de fierro y el de aluminio son otros silicatos que se pueden depositar en las calderas y que también son duras, adherentes, aislantes y difíciles de remover.

Los silicatos complejos se encuentran entre los depósitos

de las calderas y son los que más aíslan el calor, entre ellos tenemos a:

ANALCITA	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$
ACMITA	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2)$
NEFELINA	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$
NATROLITA	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$
NOSELITA	$(5\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{SO}_3)$

La formación de éstos silicatos complejos ocurre a temperaturas muy altas con reacciones que se llevan a cabo en la superficie de los tubos de la caldera.

Un delgado depósito de silicatos complejos similar a una cáscara de huevo puede causar fallas en los tubos debido a su efecto aislante y a la formación de áreas con alta transferencia de calor.

En las calderas también puede haber depósitos de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) los cuales se forman cuando se tienen altas concentraciones de sílice en el agua de la caldera. Los depósitos de cuarzo son extremadamente aislantes y difíciles de remover, éstos se controlan limitando la concentración de sílice en el agua de la caldera, manteniendo altos niveles de hidróxido y utilizando dispersantes orgánicos específicos.

Generalmente, los depósitos en las calderas están asociados con fierro y otros metales algunos de los cuales son el resultado de impurezas en el agua de repuesto a la caldera. El hidróxido ferroso es un ejemplo de un depósito el cual se puede formar si se tiene bicarbonato ferroso en el agua de repuesto.



La fuente más común de metales para los depósitos en las calderas son los productos de corrosión como la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y el óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ).

En el caso de las calderas de alta presión con agua de alimentación de alta pureza, la mayor fuente de depósitos sobre las superficies de transferencia de calor es la transferencia de productos de corrosión de el sistema antes de la caldera a la caldera.

## "ATRAPADORES DE DEPOSITOS"

Aunque las incrustaciones y los lodos representan la mayor parte de los depósitos en las calderas, los "atrapadores" (que generalmente son sólo una pequeña parte del volumen) son los causantes de la formación de los depósitos. Un "atrapador" es una sustancia la cual causa la aglomeración o edificación de los depósitos en las calderas y normalmente es responsable de los serios problemas que causan los depósitos añadiendo su presencia a los lodos inocuos.

Los "atrapadores" que comúnmente se encuentran en el agua de la caldera son el óxido de fierro, el fosfato básico -- de magnesio, el silice, el aceite y otros compuestos orgánicos.

El enlace de depósitos puede ocurrir en cualquier lugar de la caldera incluyendo tanto los domos como las secciones -- de baja transferencia de calor.

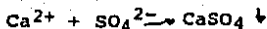
La potencial introducción de productos de corrosión a las calderas ha ido en aumento durante los últimos años debido a que los sistemas modernos de generación de vapor utilizan en el agua para alimentación a calderas altos porcentajes de condensado; esto casi siempre provoca más problemas de depósitos causados por el efecto enlazante del fierro.

## USO DE ANTIINCRUSTANTES

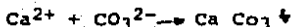
Los antiincrustantes para calderas pueden ser divididos en dos categorías: los que reaccionan estequiométricamente -- con las impurezas del agua de alimentación para cambiar su estructura y los que alteran la acción de las impurezas. -- Los reactivos estequiométricos comunes son los carbonatos fosfatos y quelatos. Los que alteran el comportamiento -- de las impurezas son "orgánicos" selectivos, polímeros y -- secuestrantes.

## REACTIVOS ESTEQUIOMETRICOS

Históricamente, el primer reactivo que efectivamente se -- utilizó para evitar los depósitos en las calderas fue el -- carbonato aplicado como carbonato de sodio. Se conocía -- como programa del ciclo carbonato y básicamente estaba diseñado para evitar la siguiente reacción:



reemplazándola por:



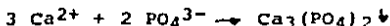
El programa se basaba en mantener los productos de solubilidad en tal forma que precipitara más el carbonato que el sulfato de calcio.

$$(\text{CO}_3^{2-}) > \frac{K \text{ Sol. Prod. CaCO}_3}{K \text{ Sol. Prod. CaSO}_4} \times (\text{SO}_4^{2-})$$

Debido a que los productos de solubilidad son función de la temperatura, la relación de  $\text{CO}_3^{2-}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  depende de la presión de operación de la caldera. El programa carbonato tenía muchas desventajas, incluyendo la dificultad de controlar las concentraciones de carbonato a altas temperaturas a las cuales se descomponía y formaba dióxido de carbono corrosivo. Además el carbonato de calcio por sí solo formaba depósitos que sin embargo, eran más fácilmente removibles que los de sulfato de calcio.

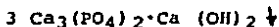
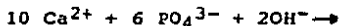
Los problemas causados por el programa carbonato provocaron investigaciones durante la década de los 20 para encontrar un tratamiento alternativo, para finalmente descubrir que los fosfatos proporcionaban las mejoras requeridas.

En lugar de formar carbonato de calcio se formaría fosfato de calcio.



R. E. Hall en su trabajo original, encontró que una caldera de 150 psig podía tolerar la presencia de 1000 ppm de sulfato sin la formación de sulfato de calcio siempre y cuando la solución tuviera sólo 4 ppm de fosfato; esto como resultado de lo extremadamente insoluble que es el fosfato de calcio.

El uso moderno del fosfato para el tratamiento interno del agua de caldera incluye el control de los hidratos alcalinos para asegurar la formación de hidroxipatita de calcio por la reacción:



La hidroxipatita de calcio es un lodo relativamente suave -- y no adherente a la caldera que puede ser removida por la -- purga de los fondos de la caldera.

Usualmente, los fosfatos utilizados en el tratamiento interno del agua de la caldera incluyen ortofosfatos como el fosfato monosódico ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), el fosfato disódico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) y el fosfato trisódico ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), ó polifosfatos moleculares -- deshidratados como el tripolifosfato de sodio ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ), -- el hexametáfosfato ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> ó el pirofosfato tetrapotásico -- ( $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ).

Independientemente del fosfato utilizado, es necesario el -- ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) para formación de la hidroxipatita de -- calcio. Casi siempre se utilizan los polifosfatos debido -- a que mantienen cierta estabilidad química en la sección anterior a la caldera. Cuando se utilizan, los polifosfatos -- se reversionen en la caldera formando al ortofosfato.

El tercer reactivo estequiométrico utilizado es el quelante. Los quelantes reaccionan con cationes divalentes y trivalentes para formar complejos solubles y estables al calor. En el agua de caldera, los cationes complejados incluyen calcio, magnesio, fierro y cobre.

Los dos quelantes más comúnmente utilizados en el tratamiento de agua de caldera son las sales del ácido etilendiaminote traacético y del ácido nitrilotriacético.

En términos generales, la reacción de un quelante con un catión puede ser expresada como :



Donde Ch es la concentración del quelante, M la concentración del catión y Ch M e la concentración del complejo. La constante de estabilidad del quelante puede definirse como:

$$K_s = \frac{(\text{Ch M})}{(\text{ch}) (\text{M})}$$

Generalmente el valor es expresado como logaritmo de ésta -- ecuación.

La constante de estabilidad del quelado expresa la solidez del complejo quelante-catión bajo ciertas condiciones. Si se ponen en solución con un quelante concentraciones molares iguales de dos cationes, el catión con mayor constante de estabilidad reaccionará con la mayor proporción de quelante que el que tiene menor constante de estabilidad; esto suponiendo que la concentración original del quelante en la

solución era menor a la requerida para reaccionar con todos los cationes adicionados.

Para la aplicación de quelantes en el tratamiento de agua - para calderas, generalmente es necesario tomar en consideración si el catión se quelara o bien si se combinara con un anión y precipitara de la solución. Este problema puede -- ser resuelto combinando la constante de estabilidad para el quelante con el producto de solubilidad del catión y anión en cuestión.

Continuando con la reacción citada, podemos considerar que hay un anión presente. (A), entonces el producto de solubilidad de MA será:  $K_{sp} = (M) (A)$

Combinando esta ecuación con la anterior, la precipitación se lleva a cabo cuando

$$K_{sp} \times K_s < 1.0$$

Un método más común para expresar esto es indicar que la -- precipitación ocurre cuando el logaritmo de la constante de estabilidad es menor que el logaritmo negativo del producto de solubilidad.

Cuando se aplica la química quelante al agua de caldera, se deben determinar la estabilidad térmica del quelante y el -- complejo quelado.

Los dos quelantes más comúnmente utilizados para el tratamiento de agua de caldera EDTA y NTA se descomponen a temperaturas mayores a 400° F.

El ácido N-hidroxietiliminoacético y el ácido iminodiacético (IDA) son productos de la descomposición del EDTA ambos son quelantes y ejercen algunas propiedades inhibitorias de de incrustaciones aunque no tantas como las del EDTA.

Aunque el NTA es estable a temperaturas más altas que el -- EDTA, sus productos de descomposición la trietilamina y el dióxido de carbono no son agentes quelantes.

Tanto la estabilidad térmica del EDTA como la del NTA dependen de la temperatura, ph del agua de la caldera, presencia de agentes oxidantes y sales presentes en el agua de caldera junto con el quelante. Pruebas han mostrado que la velocidad de descomposición del EDTA libre es proporcional a su concentración y que la estabilidad del EDTA combinado es -- mucho mayor que la del EDTA libre.

Los factores mecánicos también afectan la estabilidad del -- quelante, los puntos calientes y el tiempo de residencia de la caldera.



La presión de la caldera o su temperatura no pueden utilizarse como factores únicos para predecir la estabilidad quelante. Generalmente, el NTA puede utilizarse con más efectividad en las calderas con presiones de 900 psig o menos mientras que el EDTA puede ser empleado efectivamente hasta 1200 psig. La efectividad del EDTA a temperaturas mayores es por la acción del IDA el cual se ha reportado que es estable a temperaturas tan altas como 600°F - pero que se descompone rápidamente a 570°F.

#### REACTIVOS NO ESTEQUIOMETRICOS

Actualmente, éstos juegan un papel importante en la química del tratamiento de agua de caldera "Orgánicos" se refiere a una clase de sustancias químicas generalmente de origen natural, las cuales incluyen lignitas, taninos, derivados de glucosa, derivados de algas marinas y almidones.

El uso activo de orgánicos en el tratamiento de agua de calderas comenzó en la década de los años 20 aún cuando la patente para tratamiento con orgánicos fué obtenida desde 1846. Orgánicos tales como cáscaras de papa, aserrín, astillas de madera, hojas y una gran multitud de otras sustancias naturales eran adicionadas a las calderas. Estas sustancias pronto fueron reemplazadas por los "orgánicos" químicos ya mencionados.

Los orgánicos funcionan adsorbiendo en su superficie a los precipitados del agua de la caldera evitando que se aglomeren en partículas grandes y mantienen simultáneamente a las partículas suaves y relativamente no adherentes. Debido a que los orgánicos naturales seleccionados actúan como partículas de recubrimiento, son efectivos para evitar los depósitos causados por la serpentina la hidroxipatita de calcio, el fosfato de magnesio, la brucita, el hidróxido férrico y a algunas causados por el sílice.

La mayoría de los orgánicos son susceptibles a carbonizarse a altas temperaturas lo cual puede causar depósitos. Las lignitas térmicamente son relativamente estables y pueden resistir temperaturas mayores que los 600°F.

Ciertos polímeros sintéticos sirven como agentes de control de depósitos y son más efectivos que los orgánicos naturales para el tratamiento de agua de caldera. Los polímeros son moléculas de cadena larga de unidades que se repiten con grupos activos como el carboxílico el cual

se enlaza a estructura principal de la cadena.

Estos grupos se enlazan a un lugar activo del depósito -- cristalino en crecimiento; la presencia de la gran molécula del polímero en el cristal que está creciendo, altera el crecimiento del mismo; esto trae como resultado la distorsión del cristal del depósito y la subsecuente dispersión de los coloides formados en el agua de la caldera.

La efectividad del polímero está determinada por su tipo, peso molecular y concentración.

Otra clase de químicos utilizados con antiincrustantes en las calderas son los secuestrantes y los dispersantes de metales específicos. Los secuestrantes son quelantes que tienen mejores habilidades para evitar la precipitación -- que los quelantes estequiométricos. Los dispersantes de metales específicos como son los fosfonatos, son efectivos para dispersar metales específicos por lo que pueden ser usados por ejemplo para evitar los depósitos formados con fierro.

#### PROGRAMAS DE CONTROL

Los programas de tratamiento de agua para caldera generalmente combinan el uso de varios antiincrustantes con objeto de mantener a la caldera libre de depósitos. Un programa adecuado depende del diseño de la caldera, su presión de vapor, componentes del agua de repuesto, tipo de tratamiento externo y del método de operación.

Para un programa de control de depósitos lo fundamental es el programa de precipitación y el programa de solubilización.

#### PROGRAMAS DE PRECIPITACION

En estos programas, el tratamiento químico da como resultado que precipiten en la caldera lodos en lugar de incrustaciones. Los programas basados en fosfatos son programas de precipitación. En los programas con fosfatos, los lodos deseados son la hidroxipatita de calcio y la -- serpentina, ya que estos son relativamente no adherentes y pueden ser removidos por la purga del fondo de la caldera.

El fosfato que se añade a la caldera para formar la hidroxipatita de calcio generalmente se controla para tener una concentración de fosfato residual entre 10 y 60 ppm como  $\text{PO}_4^{3-}$  (siendo lo más común entre 30 y 50 ppm). La alcalinidad de hidratos generalmente se mantiene entre 150 y 600 ppm como  $\text{OH}^-$  para asegurar la formación de lodos deseados.

La precipitación del magnesio generalmente ocurre con el ión hidróxido y absorbe al sílice presente en el agua de repuesto a la caldera formando la serpentina.

En algunas plantas en las que el agua de repuesto es deficiente en sílice, se puede adicionar sílice a la caldera para asegurar que precipite serpentina en lugar de brucita o de fosfato básico de magnesio.

Como producto de sus propiedades enlazantes el fosfato básico de magnesio puede presentar serios problemas en calderas que utilizan fosfato. Su formación generalmente está relacionada con la deficiencia de sílice, baja alcalinidad de hidratos ó sobretratamiento de fosfato. La mejor manera de evitar la formación del fosfato de magnesio es el tener un cuidadoso control del fosfato residual, de la alcalinidad de hidratos y de la concentración de sílice en el agua de la caldera.

Debido a que el programa de precipitación está diseñado para formar lodos, el uso de orgánicos para condicionarlos puede ser un medio efectivo de evitar su formación.

En los programas de precipitación los polímeros también han sido valiosos. En estos casos funcionan tanto distorcionando la estructura del cristal de la incrustación en la ausencia de fosfatos como dispersando los lodos que ya se han formado. Generalmente los polímeros son combinados con orgánicos para obtener acondicionamiento de lodos, distorción del cristal y dispersión.

Aunque generalmente los quelantes son más utilizados en los programas de solubilización, también se pueden utilizar junto con el fosfato en los programas de precipitación debido a que los quelantes evitan que los lodos de la caldera enlacen metales (ejem. hierro y cobre). La presencia de quelantes en el agua de la caldera durante la reacción de formación de los lodos también facilita la dispersión de la masa.

El peligroso efecto enlazante del hierro en los lodos de la caldera casi siempre es determinante para el éxito ó fracaso de los programas de precipitación aunque quelan--

tes son efectivos para reducir los depósitos causados por fierro cuando se utilizan en un programa de precipitación con fosfatos, aún así se pueden presentar problemas y se ha probado que los dispersantes específicos de fierro -- son benéficos para minimizar los problemas causados por el fierro cuando se hace tratamiento con fosfato.

En la mayoría de los casos un programa de precipitación - combina uno ó más químicos no estequiométricos con el fosfato.

Cuando se tiene abundancia de lodos dentro de un sistema se pone énfasis en el uso de acondicionadores orgánicos. Si las incrustaciones son el problema se pone énfasis en el uso de polímeros. Si el fierro es el problema se debe utilizar un dispersante específico de fierro ó un quelante.

Un programa de precipitación exitoso requiere además del tratamiento químico apropiado una remoción efectiva de sólidos suspendidos. Es esencial tener una purga de fondos efectiva debido a que sino es efectiva el lodo se puede extender desde el fondo de la caldera (donde debería asentarse) hasta las secciones calientes de la caldera en donde se puede "cocer" en la superficie de los tubos calientes para que la purga de los fondos sea efectiva se requiere que se haga con una adecuada frecuencia así como a través de un sistema de purga adecuado. La frecuencia de la purga está determinada por la carga de sólidos en la caldera y por el diseño de la caldera además de que puede variar por ejemplo varias veces o bien una vez cada varios días. Un buen promedio lo representa de una a tres durante 15 a 20 segundos, es importante notar que el diseño de la caldera es el factor que más influye. En algunas calderas una excesiva purga de fondos puede causar el enfriamiento de los tubos. Independientemente del tipo de caldera lo más deseable es tener una purga de fondos lo más baja posible. El fabricante de la caldera debe ser consultado para tener la purga más adecuada. Son más efectivas varias purgas pequeñas que una sola de igual duración.

#### PROGRAMAS DE SOLUBILIZACION

El programa de solubilización más común utiliza quelantes. El programa de quelantes utiliza ya sea NTA ó EDTA para complejar y solubilizar los depósitos formados por cationes. Generalmente se mantiene un quelante residual por --

encima de un rango de 3 a 20 ppm que es el requerido para la reacción.

Aunque tanto el NTA como el EDTA reaccionan fácilmente -- con el calcio, magnesio, fierro y cobre existen en el -- agua de la caldera otros aniones que compiten. Esto trae como resultado que el calcio sea el catión más fácilmente quelado. El radical fosfato es el único anión comúnmente encontrado que puede interferir con la quelación estequiométrica del calcio. En el agua de caldera rara vez se -- lleva a cabo la quelación completa del magnesio debido a la competencia del hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) y del silicato ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ). En el agua de caldera que no es deficiente en sílice una pequeña porción del magnesio añadido al agua de caldera -- será quelado por el NTA ó el EDTA. La quelación del -- fierro es determinada principalmente por la forma del -- hierro. Aunque la constante de estabilidad del fierro -- férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) es mayor que la del fierro ferroso, el producto de solubilidad del fierro ferroso con el hidróxido es mucho mayor que la del fierro férrico ( $10^{-2} \text{gm mol/litro vs. } 10^{-38} \text{ gm mol/lit}$ ) por lo que es más fácilmente quelado en el agua de la caldera. Sin embargo, aún este grado de quelación no representa una solubilización significativa del fierro. Para alcanzar una mayor quelación del hierro casi siempre se utiliza hidracina en los programas quelantes para reducir los iones férricos a ferrosos.

El uso conjunto de un acondicionador orgánico con los quelantes, ha probado ser ventajoso para mantener a la caldera limpia ya que generalmente en el agua de una caldera -- con tratamiento de quelante se tiene presencia de serpentina. En forma similar, también es necesario tener purga de fondos aún cuando se tenga tratamiento de quelante.

El uso de polímeros para evitar las incrustaciones puede ser ventajoso en un programa de quelantes debido al bajo quelante residual que se mantiene. Además, el polímero -- puede ayudar a dispersar los lodos formados en el programa con quelante. Se ha reportado que ciertos polímeros -- pueden aumentar la constante estabilidad del complejo que -- fuerte, lo cual da como resultado un enlace quelante más --

A veces se evita el uso de quelantes debido a su potencial corrosividad. Aunque los quelantes son potencialmente corrosivos en la mayoría de los casos la corrosión de los quelantes está asociada con su uso o aplicación inadecuados. Los primeros problemas por corrosión de quelante ocurrieron cuando se adicionaban directamente en la caldera. En tales casos, las concentraciones altas de quelante

se presentaban en el punto donde entraba a la caldera, o bien cuando se utilizaba quelante en calderas con puntos calientes.

Otro tipo de problemas de solubilización emplean polímeros, dispersantes de metal y acondicionadores orgánicos de lodos, evitando la formación de incrustaciones por distorsión del crecimiento del cristal de la incrustación y dispersándolo en pequeñas partículas similares a los coloides. Los orgánicos acondicionan el lodo que se forma ordinariamente. Estos programas evitan el uso de dispersantes de metales específicos para eliminar el enlace de precipitados.

La selección de un programa generalmente está regido por los costos. Por ejemplo, un programa quelante generalmente es mucho más costoso que si se utiliza agua de repuesto dura. Los factores económicos deben ser mediados con los tecnológicos y la selección nunca deberá ser hecha en base a solamente alguno de ellos. Por ejemplo, si una caldera está particularmente sujeta a problemas de lodos se debe utilizar un sistema de solubilización.

#### OTROS PROBLEMAS DE DEPOSITOS EN LAS CALDERAS

Los depósitos en las calderas no siempre son causados por impurezas solubles naturales en el agua de repuesto. La turbidez en el agua superficial puede ser parcialmente removida por tratamientos externos. Los sólidos suspendidos residuales contribuyen a la formación de lodos e incrustaciones. La sílice coloidal en el agua de repuesto generalmente se disuelve a la temperatura y niveles de alcalinidad del agua de la caldera contribuyendo a la concentración de sílice en el agua de la caldera. También otros contaminantes como aceite ó materiales del "proceso" pueden introducirse a la caldera a través del retorno de condensado y pueden provocar la subsecuente formación de depósitos.

Aunque ocasionalmente los contaminantes del proceso pueden formar directamente depósitos en la caldera como serían las incrustaciones y lodos tradicionales, los más comúnmente encontrados causan la formación de depósitos por enlameamiento de lodos ó carbonizándose en las superficies de transferencia de calor. Cuando el contaminante es una sustancia aceitosa, el problema puede ser minimizado manteniendo altas concentraciones de alcalinidad hidratada junto con el uso de un dispersante orgánico. La mejor solu-

ción es evitar el problema completamente ya sea con tratamiento externo del condensado para remover los contaminantes ó analizando el condensado y desecharlo en caso de que contenga contaminantes.

#### "HERVIDO" DE LA CALDERA

Cuando una caldera contiene depósitos aceitosos ó grasosos generalmente se recomienda hervir la caldera para removerlos. Esto también es necesario para las calderas nuevas las cuales generalmente tienen grasas protectoras para inhibir la corrosión antes de ponerlas a operar. Además también deben ser removidos el polvo, arenisca y rebabas.

Generalmente el hervido se lleva a cabo utilizando una solución de 1 - 5 % de un material alcalino como el fosfato trisódico, el hidróxido de sodio, carbonato de sodio ó silicato de sodio durante un período de seis a veinticuatro horas a temperaturas de 150°F hasta la de ebullición.

Después del desengrasamiento puede ser necesario un desincrustamiento con ácido clorhídrico ó con algún otro ácido para remover depósitos operacionales o bien para calderas con incrustaciones de rebabas muy persistentes.

#### DEPOSITOS DE MINERALES Y DE METALES

La ineficiencia y peligro potencial que representa una caldera "sucia" hace que su limpieza se haga tan pronto como se detecte ésta condición. La limpieza se puede hacer con flujo ó sin flujo según sean las condiciones de garantía.

La limpieza con flujo se recomienda generalmente para calderas de baja y media presión los cuales tienen una alta relación de sales duras (Ca y Mg) a otros constituyentes de depósitos y en los que la formación de depósitos no es uniforme. Un método para hacer la limpieza con flujo utiliza altas concentraciones de quelante con polímeros y acondicionadores orgánicos de lodos hasta que las pruebas indiquen la presencia de quelante libre residual ya que en este punto se puede considerar que la demanda de quelante creado por los depósitos de la caldera ha sido satisfecha. El uso de polímeros para desordenar al depósito ya formado y provocar el rompimiento de su estructura

es importante para el programa. Los orgánicos son valiosos para evitar la reincidencia del depósito removido. Es necesario hacer notar que no necesariamente el quelante -- reacciona con el depósito mol a mol. La matriz del depósito es debilitada y destruida por el quelante. Un programa de limpieza con flujo debe ser acompañado por una gran purga de fondos y generalmente duran de 30 a 90 días. La posibilidad de redeposición y/o taponamiento obliga a la rápida remoción de los depósitos removidos.

La selección de una limpieza sin flujo está determinada -- por la naturaleza del depósito a ser removido. Un ácido -- relativamente suave como el ácido sulfámico puede ser utilizado para remover depósitos que contienen grandes cantidades de incrustaciones de calcio y magnesio. Sin embargo, es posible que se requieran procedimientos de limpieza más elaborados cuando se tengan presentes porcentajes significativos de óxidos metálicos ó de sílice. Generalmente, -- para depósitos de óxidos metálicos ó de minerales se utilizan quelantes ó ácidos y para la sílice se utilizan fluoruros.

#### PROBLEMAS DE DEPOSITOS NO QUIMICOS EN LAS CALDERAS

Aún cuando se tenga un programa de tratamiento químico -- bien diseñado y el equipo de tratamiento externo esté operando eficientemente esto no garantiza que la caldera esté libre de depósitos. Frecuentemente se tienen depósitos -- como resultado de problemas mecánicos mismos que en su mayoría son causados por las condiciones bajo las que se opera la caldera. Sobrecarga, variaciones súbitas de carga, alineación inadecuada de quemadores y defectos en el diseño de la caldera pueden causar problemas de depósitos y de corrosión.

#### SECCION DESPUES DE LA CALDERA

Podemos considerar en esta sección al sobrecalentador, turbinas, equipo de manejo de vapor y líneas de condensado. -- En estas áreas los depósitos se pueden formar por arrastre (líquido ó vapor), agua cruda ó contaminación del proceso, fuga de condensadores, tratamiento inadecuado de la línea de retorno y migración de productos de corrosión.



## XIX.- CONTROL DE LA ACTIVIDAD MICROBIAL

Los microorganismos se encuentran en todos lados en la naturaleza, están distribuidos en el aire, agua y tierra y juegan papeles importantes en la salud del hombre y los animales. Algunos microorganismos son beneficiosos mientras otros llamados patógenos causan enfermedades como fiebre tifoidea, disentería, cólera ó hepatitis.

La vida microbial afecta muchos procesos industriales. La naturaleza de cada microorganismo y de cada proceso industrial determinarán si la relación es benéfica ó destructiva. Por ejemplo, la bacteria zooglófica que se encuentra en plantas de tratamiento de aguas de desecho de lodos activados es benéfica; por otro lado los microorganismos que habitan en sistemas de enfriamiento de agua comerciales ó industriales pueden afectar en forma adversa la operación de los mismos.

Los microorganismos como una célula aislada no representan problemas para los suministros de agua utilizados para enfriamiento. Sin embargo, en los sistemas en los que el agua se almacena se pueden tener un medio potencial para su desmedido crecimiento. Un excelente ejemplo de esto son las torres para enfriamiento de agua. Generalmente el rango ideal además de que existe abundancia de nutrientes para su crecimiento como son materia orgánica, sales inorgánicas y luz solar. Se debe tener en cuenta el hecho de que al igual que las sales minerales, los microorganismos se concentran en los sistemas evaporativos abiertos, esto podría no tener consecuencias pero si comparamos el crecimiento aritmético de las sales con el logarítmico de los microorganismos podemos pensar que si en una torre se concentran las sales seis veces los microorganismos a su vez se concentran seis millones de veces durante el mismo tiempo.

### MICROORGANISMOS EN EL AGUA DE ENFRIAMIENTO

El planear un programa efectivo de control microbial para el tratamiento de agua de algún proceso específico requiere de:

- 1.- Un análisis del tipo de organismos presentes en agua del sistema y los problemas que pueden causar.
- 2.- La cantidad de población de cada organismo que puede ser tolerada en el sistema antes de que comiencen a causar problemas.

En la Tabla No. 42 se presenta un resumen de los microbios que típicamente se encuentran en el tratamiento de agua y los problemas que causan.

#### PROBLEMAS CAUSADOS POR LA ACTIVIDAD MICROBIAL

La continua acumulación y crecimiento de los microorganismos en un sistema de agua de enfriamiento puede causar ciertos problemas.

Para tener un programa de control microbial eficiente -- es necesario tener programas para control de la corrosión y de los depósitos que sean efectivos. Una planta que no pueda controlar el crecimiento microbial tendrá muchas dificultades para controlar a la corrosión y a los depósitos.

Otro problema asociado con la infestación microbial es -- el deterioro de la madera de la torre de enfriamiento. -- Esto no sólo reduce la eficiencia de la torre sino que -- aumenta sustancialmente los costos de operación de la -- planta. El crecimiento microbiológico también causa -- otros problemas como son la contaminación ambiental por malos olores.

#### PROBLEMAS DE CORROSION

Muchos de los microorganismos que se encuentran en el -- agua de enfriamiento utilizan el hidrógeno en sus procesos metabólicos lo cual casi siempre trae como resultado que se tenga una reacción de corrosión de depolarización catódica. El hidrógeno que se libera de la superficie -- metálica suministra al instante el medio necesario para que continúe la corrosión. El oxígeno que liberan las -- algas como parte de metabolismo también sirve para depolarizar catódicamente la reacción de corrosión.

MICROORGANISMOS TÍPICOS Y PROBLEMAS ASOCIADOS A ELLOS.

TIPO DE ORGANISMOS  
\*\*\*\*\*

TIPO DE PROBLEMA  
\*\*\*\*\*

A) BACTERIAS

- |                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| 1. Bacteria formadora de lama     | Forma lama densa y pegajosa - con el consecuente ensuciamiento. Puede obstruir el flujo de agua y promover el crecimiento de otros organismos.   |
| 2. Bacteria formadora de esporas  | Cuando el medio es hostil, se vuelve inerte, sin embargo, cuando el medio se vuelve adecuado recomienza el crecimiento. Si se quiere destruirlos el control es difícil, sin embargo la mayoría de los sistemas no tienen problema con éstos mientras permanezcan como esporas. |
| 3. Bacteria depositante de Hierro | Provoca la oxidación de fierro soluble formando fierro insoluble el cual se deposita   |
| 4. Bacteria nitrificante          | Genera ácido nítrico a partir de la contaminación de amoníaco. Puede causar corrosión severa.  |
| 5. Bacteria reductora de sulfato  | Genera sulfitos a partir de sulfatos y puede causar corrosión localizada severa.   |
| 6. Bacteria anaeróbica corrosiva  | Produce secreciones corrosivas que forman medios de corrosión localizada. Siempre se les encuentra cerca de otros puntos deficientes en oxígeno.   |

**B) FUNGI  
MOHO**

Causa la degradación de la madera que está en contacto con el agua del sistema. Provoca puntos ó motas en el papel.

**C) ALGAS**

Crecen en áreas asoleadas en forma de densas matas fibrosas. Pueden causar taponamiento de las perforaciones de la caja de distribución de las torres de enfriamiento ó densos crecimientos en el basin.

**D) PROTOZOA**

Crece en casi cualquier agua contaminada con bacterias -- indica una pobre desinfección

**E) FORMAS DE VIDA  
SUPERIORES**

Ostras y otros crustáceos taponan las mallas retenedoras de acceso.

Aunque el efecto de depolarización de los microbios es -- importante, su principal contribución a la corrosión está relacionada con la corrosión bajo depósitos. Una masa de lama ó una combinación de lama-sales orgánicas produce -- una celda de aeración diferencial. Por lo tanto, el área bajo la masa se volverá activamente anódica causando un -- severo ataque localizado. En éstos casos, el microorga-- nismo no sólo constituye un problema de depósito por sí -- mismo, sino que también enreda a otros materiales los cua-- les normalmente hubieran permanecido en el agua hacien-- do que la formación de depósitos aumente y con ello la -- corrosión.

Muchas especies microbiológicas presentan problemas espe-- ciales de corrosión además de aquellas inherentes a natu-- raleza básica de sus acciones. La bacteria que reduce a -- los sulfatos produce al extremadamente peligroso ácido -- sulfhídrico gaseoso el cual corroe al metal por ataque de -- ph bajo y por la formación de sulfito ferroso el cual es -- catódico para los materiales de construcción ferrosos que -- haya en el sistema.

La bacteria que oxida a los sulfatos produce ácido sulfú-- rico y como ya mencionamos produce áreas localizadas con -- bajo ph en el sistema; en éstas áreas la corrosión se -- desarrolla rápidamente.

La bacteria nitrificante como la Nitrobacteria nulfica -- la efectividad de los inhibidores de corrosión nitrados -- ya que los oxida de nitritos a nitratos, ésto es más seve-- ro en los sistemas con recirculación cerrados.

Los problemas de corrosión causados por los microbios ha-- ce necesario un programa de control de corrosión rutina-- rio, además de que aumentan la cantidad de inhibidores y -- dispersantes requeridos para minimizar la corrosión y la -- formación de depósitos. La única forma de evitar que la -- corrosión bajo depósitos cause daños es tener un programa -- efectivo para evitar el crecimiento microbial.

#### PROBLEMAS DE DEPOSITOS

El crecimiento bacterial encapsulado en lama puede volver -- se muy adhesivo ó pegajoso especialmente en condiciones -- de transferencia de calor. La materia suspendida que se -- encuentra flotando en el agua (productos de corrosión, sa-- les duras, cieno, arena, lodo, arcilla, etc.) es entrampã -- da en la trama de la lama. Este problema de "lama atrapa

dora" a veces no es fácilmente evidente, el análisis cuantitativo de una muestra de depósito puede mostrar que la materia orgánica microbial sea comparativamente la menor parte del peso del depósito; sólo se nota su significado real cuando se toma en cuenta su masa volumétrica.

Esto puede complementarse con una inspección visual. Sería imposible determinar el problema real sin examinar -- al depósito & a la fuente de donde fué removido. Aunque un depósito pueda contener sólo 20% en peso de materia -- microbial, puede ser que el 90% del volumen del depósito sea microbial. Esto por supuesto afecta a la transferencia de calor.

La bacteria del fierro produce depósitos de hidróxido -- férrico de un tamaño mucho mayor que la bacteria misma. -- El crecimiento desinhibido de las algas puede dar como -- resultado el ensuciamiento con sílice de los sistemas de enfriamiento de agua. Los organismos filiformes acumulan aceite y disuelven a los hidrocarburos además emiten como desecho gases nocivos y corrosivos. En particular las -- plantas de refinación y petroquímicos deben ser precavi-- dos con respecto a éstos organismos.

La materia microbiológica puede crear problemas físicos -- al sistema dando como resultado pérdidas en eficiencia, -- transferencia de calor y producción. La acumulación de -- biomateria en las secciones internas de la torre de en-- friamiento puede causar reducción en la eficiencia de la unidad. El enfriamiento por evaporación depende de la -- máxima exposición del agua de enfriamiento con el aire. -- Cualquier contaminación del relleno & de las áreas de pla-- cas de salpiqueo de la torre aumentará el tamaño de las -- gotas de agua y por lo tanto se reducirá el área de super-- ficie efectiva. Si una torre no puede alcanzar la dismi-- nución de temperatura para la que fue diseñada, ésta dis-- minución en la transferencia de calor tendrá repercusio-- nes en el proceso.

Las algas pueden tapar los agujeros del distribuidor de -- la torre de enfriamiento produciendo una distribución -- irregular del agua sobre el empaque de la torre lo que -- provoca serias pérdidas en la eficiencia de la misma. La biomateria y los materiales atrapados también reducen -- el área transversal de flujo de las tuberías del sistema de enfriamiento reduciéndose la transferencia de calor.

## OTROS PROBLEMAS

Los microbiocidas utilizados para controlar el crecimiento microbiológico casi siempre pueden ser considerados - como tóxicos para el ambiente.

## TECNICAS DE MEDIDA

Para mantener un programa de control microbial efectivo, es necesario medir el número total de microorganismos presentes en el sistema además de identificar y medir tipos específicos. Así la efectividad del programa puede ser determinada y se puede tomar medidas correctivas en caso de que se requieran. Aunque la mayoría de las plantas man tienen un estricto control, de las concentraciones de los inhibidores de corrosión, generalmente descuidan el hacer cuentas estandar de colonias para el control de bacterias y fungi y en su lugar confían únicamente en técnicas visuales. Esto tiene obvias desventajas porque cuando la llama o el ensuciamiento biológico son evidentes durante la inspección de una torre de enfriamiento u otra pieza de equipo que maneje agua quiere decir que las condiciones se han vuelto críticas. Para medir el crecimiento microbial antes de que sea detectado a simple vista se requiere de una técnica semi-cuantitativa. Tales técnicas existen y pueden ser utilizadas adecuadamente tanto en el laboratorio como en el campo. Como en cualquier procedimiento de muestreo, la consideración más importante es que la muestra del sistema que vaya a ser evaluada sea representativa. Después de que la muestra ha sido tomada se deben hacer placas para cuenta de bacterias y de fungi. En este procedimiento se ponen nutrientes en una placa de cultivo estéril y se le añade un mililitro del agua a ser examinada. Si se tienen organismos se presenta un lapso de incubación durante el cual crecen las colonias mismas que son las que se cuentan.

El desarrollo de nuevas técnicas a simplificado considerablemente las pruebas de campo.

Debe quedar establecido que las técnicas de conteo en placas solo arrojan datos semicuantitativos.

Algunos tipos de bacterias, incluyendo algunas que fijan nitrógeno, no crecen en un medio de cultivo ordinario y aunque no sean muy significativas si afectan la exactitud de la prueba y sus resultados.

La máxima concentración permisible de microorganismos es específica de cada sistema, del tipo de microorganismos de que se trate y de los parámetros de operación del sistema. Aunque se pueden establecer parámetros guía bastante realistas conociendo el historial del sistema y de sus pruebas de laboratorio. La experiencia nos indica que generalmente se tienen problemas cuando la cuenta de bacterias es mayor a 100,000 organismos por mililitro en sistemas con recirculación abiertos, de 10,000 organismos por mililitro en sistemas cerrados y de 400 organismos por mililitro en el agua de repuesto. Se deben hacer pruebas periódicas de campo para asegurar que se están cubriendo los niveles de cuenta de microorganismos ya preestablecidos, ésto deberá llevarse a cabo con la misma diligencia que cualquier otro programa de control.

La selección del microbiocida debe estar basada en pruebas de laboratorio de la sensibilidad del cultivo. Cada planta tendrá su propio patrón de contaminantes microbiales producto de su operación, nutrientes orgánicos y parámetros de control. Por lo tanto un programa microbiano adecuado no puede ser supuesto sino que debe ser cuidadosamente individualizado para asegurar su éxito.

La prueba de densidad de población relativa es una técnica altamente recomendable para evaluar la efectividad de un microbiocida.

Otra técnica comúnmente utilizada para medir la efectividad de un microbiocida es la prueba de la zona de inhibición.

La mayoría de los programas de control microbiológico se diseñan para obtener una reducción del 99% o más lo cual se obtiene utilizando uno ó más microbiocidas en una formulación. En algunos casos la combinación de microbiocidas ha demostrado tener efectos sinérgicos, similares a los que tienen los inhibidores de corrosión. Aún con los mejores programas un pequeño número de microorganismos va a tener resistencia hacia microbiocidas específicos por lo que será poco realista esperar una reducción del 100%.

Conforme los microorganismos resistentes se multiplican y las comunidades del sistema cambian, éstos causan nuevos problemas. Por lo tanto, es necesario periódicamente re-evaluar el programa microbiocida utilizando los métodos ya mencionados. El crecimiento de las especies desinhibidas puede hacer necesaria la adición de otra formulación para el tratamiento ó el reemplazo de una formulación por otra.



## MICROBIOCIDAS

La selección de un microbiocida involucra varios factores. Primero, debe ser efectivo para inhibir casi toda la actividad microbial lo cual debe ser determinado por procedimientos de laboratorio adecuados. Segundo, debe ser económico en un programa de tratamiento.

Esto generalmente se obtiene combinando una pequeña cantidad de un microbiocida costoso pero altamente efectivo con otro menos costoso lo cual proporciona un amplio espectro de control a un costo razonable.

El uso de biocidas oxidantes es común en muchas aplicaciones del agua de enfriamiento. Sin embargo, su éxito depende del control adecuado, de su frecuencia de aplicación y de la dosis. Si un programa con dosificación controlada es impráctico, el uso de estos biocidas puede estar limitado por su potencial de deterioro de la madera. En estos casos, la selección del microbiocida debe circunscribirse a los no oxidantes los cuales pueden proporcionar un control efectivo sin afectar a la madera. Otro de los factores que determina la selección del microbiocida lo constituyen las descargas al medio ambiente y su disposición final. Los problemas de disposición final que causa su toxicidad han limitado el uso de ciertos microbiocidas en muchas áreas. En otros casos, el microbiocida seleccionado debe ser fácilmente desintoxicado antes que la purga de la torre alcance las corrientes receptoras.

La frecuencia requerida de tratamiento también refleja consideraciones de costo. Fig. 70.

Como ya mencionamos, pruebas de laboratorio adecuadas pueden establecer a la población máxima límite tolerable en el sistema. En la Figura 70 aquellas áreas marcadas como "programas aceptables" llenan dos requerimientos básicos, ya que suministran tanto un porcentaje de reducción alto como un período ideal entre dosificaciones, lo cual hace que el programa sea altamente deseable desde el punto de vista económico. La porción de la gráfica identificada como "período de alta velocidad de crecimiento" suministra un porcentaje adecuado de inhibición ya que los microorganismos alcanzan rápidamente el nivel deseado, sin embargo, se hace necesario añadir más microbiocida para mantener el control. En tales casos, el sistema puede requerir dosificaciones diarias lo cual generalmente es muy costoso.

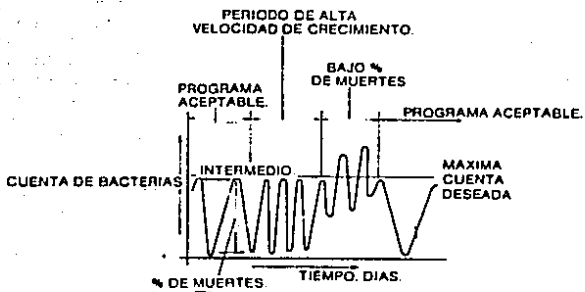


FIGURA NO. 70. PROGRAMA DE CONTROL MICROBIOLÓGICO.

Se puede considerar que en promedio una dosis normal de una a tres veces por semana es lo ideal. Sin embargo, hay casos en los que el problema es tan severo que se requiere mayor cantidad. En el área de la gráfica marcada como "bajo porcentaje de muertes" las desventajas del programa son obvias. Las colonias de bacterias están en número cercano a máximo nivel predeterminado y bien puede causar bioensuciamiento.

#### MECANISMO DE LA ACCION MICROBIOCIDA

Los microbiocidas inhiben a los microorganismos de diversas maneras. Algunos alteran la permeabilidad de la pared celular y por lo tanto interfieren con los procesos vitales de la vida del microbio. Los metales pesados pueden penetrar la pared celular y llegar hasta el citoplasma destruyendo los grupos proteínicos vitales para la vida. Los surfactantes dañan a la célula reduciendo su permeabilidad, obstruyendo el flujo normal de nutrientes a la célula y la descarga de sus desechos, esto desnaturaliza las proteínas provocando la muerte del organismo. Los surfactantes catiónicos como los compuestos cuaternarios de amonio, se absorben en la membrana celular, reaccionando químicamente con los iones cargados negativamente asociados con la pared celular.

Los surfactantes aniónicos reducen la permeabilidad y eventualmente disuelven toda la membrana.

Los compuestos fenólicos clorados penetran la pared celular formando una suspensión coloidal con el citoplasma. La suspensión coloidal eventualmente precipita a la proteína. Otros agentes químicos como los compuestos organo sulfurosos inhiben a las reacciones metabólicas enzimasubstrato. Estos compuestos reaccionan competitivamente con la enzima en lugar del metabolismo normal ó bien se enlazan no competitivamente a una enzima en un lugar diferente al del metabolismo normal evitando se realicen las reacciones metabólicas que sostiene la vida.

Los químicos oxidantes, oxidan en forma irreversible a los grupos proteínicos lo cual provoca pérdida de la actividad enzimática y la consecuente muerte rápida de la célula.

Un gran número de factores determinan la selección entre un microbiocida oxidante y uno no oxidante. La formulación seleccionada debe ser capaz de controlar un amplio rango microbial y los productos escogidos deben ser los

que operen mejor independientemente de su mecanismo de inhibición.

Los parámetros de operación del sistema de agua de enfriamiento también afectan la selección del microbiocida. La temperatura, ph y diseño del sistema son de importancia -- fundamental en la decisión de utilizar microbiocidas no -- oxidantes u oxidantes.

## VENENOS OXIDANTES

En éste caso nos referimos al cloro y sus derivados ya que es el único microbiocida más utilizado en la industria.

## CLORO

El cloro ha sido ampliamente utilizado como desinfectante de suministro de agua doméstica y para remoción de sabores y olores del agua, para ésto último es el más efectivo de todos los halógenos. Un gran número de factores determinan la cantidad de cloro requerida en un sistema de agua de enfriamiento abierto. Entre éstos se incluye la demanda de cloro, tiempo de contacto, ph y temperatura del agua, - el volúmen de agua a tratar y la cantidad de cloro que se pierde por aeración del agua tratada cuando pasa por la - torre de enfriamiento.

Cuando el cloro gaseoso encuentra agua se hidroliza para - formar dos ácidos, ácido hipocloroso y ácido clorhídrico - respectivamente.



El ácido hipocloroso se ionizará de acuerdo a la siguiente reacción reversible.



La cantidad ión hipoclorito determina la eficacia del ácido hipocloroso como biocida. El ácido hipocloroso es un agente poderosamente oxidante se difunde fácilmente a través -- de la pared celular de los microorganismos y reacciona con el citoplasma para producir enlaces estables nitrógeno-clo-

ro con las proteínas de la célula. El cloro oxida los grupos activos de algunos grupos coenzimáticos sulfhidrilos - los cuales constituyen pasos intermedios en la formación - del trifosfato de adenosina el cual es esencial para la -- respiración. Se estima que el ácido hipocloroso es 20 veces más reactivo (efectivo) como microbiocida que el ión - hipoclorito.

Generalmente las algas son más fáciles de matar que las -- bacterias; sin embargo, si se tiene una gran masa de algas presente, solo aquellas que estén superficiales serán fácilmente exterminadas ya que son más fácilmente alcanzadas por el cloro disuelto.

El ph del agua de enfriamiento es el responsable directo - de la cantidad de ionización del ácido hipocloroso. El estado ácido se ve favorecido a bajos valores de ph. A un -- ph de 5.0 va a existir muy poca ionización. A un ph de -- 7.5 van a existir cantidades aproximadamente iguales de -- ácido y de ión hipoclorito.

El cloro se vuelve ineficiente como microbiocida a valores de ph de 9.5 o más ya que se tiene una ionización completa. Para los programas de control microbial basados en el cloro se considera práctico tener un ph dentro del rango de 6.5 a 7.0, ya que valores menores de ph podrían aumentar la -- corrosión en el sistema.

Los programas de tratamiento de agua de enfriamiento más recientes operan dentro de un rango de ph alcalino. Esto es posible debido a que los más nuevos y sofisticados anti ensuciantes que se tienen para control de incrustaciones - y las formulaciones que se han desarrollado para inhibidores de corrosión, operan dentro de un amplio rango de ph. Los programas alcalinos pueden ser muy efectivos para controlar las incrustaciones y la corrosión pero pueden debilitar a los programas de control microbiológico basados en el cloro.

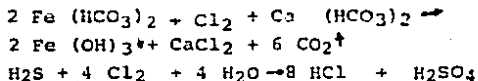
Existe cierta cantidad de programas básicos de cloración - entre ellos la precloración y la postcloración, términos - que simplemente se refieren al punto del sistema que es de -- sinfectado. En los sistemas de agua de enfriamiento el -- programa que más prevalece es el de "punto de quiebre". El cloro es dosificado al sistema, inicialmente para satisfacer la demanda del sistema y después para alcanzar el nivel de cloro libre residual deseado.

La "demanda de cloro" del sistema se refiere a la cantidad de cloro que reaccionará con los contaminantes hasta antes

de que cualquier cloro se quede sin reaccionar. La materia orgánica incluyendo algas y lama, la madera de la torre y sustancias químicas como sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre y ciertos compuestos nitrogenados, todos ellos ejercen una demanda de cloro la cual debe primeramente satisfacerse para luego tener la concentración de cloro libre residual deseada en el agua. La Figura No. 71 muestra una curva de cloración de "punto de quiebre" de un agua que sólo contiene amoníaco-nitrógeno.

Si la relación de cloro a amoníaco-nitrógeno es menor que 5:1 se formaran monocloroaminas. En la curva esto está representado por el área marcada  $\text{NH}_2\text{Cl}$ . Si la relación es mayor que 5:1 se comenzaran a formar dicloroaminas y tricloruro de nitrógeno y continuarán hasta alcanzar una relación de 10:1 esto es mostrado con las áreas marcadas con  $\text{NHCl}_2$  y  $\text{NCl}_3$ . Durante esta reacción, hay una disminución en el cloro-residual dentro del sistema. Después de este "punto de quiebre" cualquier adición extra de cloro produce una concentración libre residual disponible un término técnico el cual solo se refiere al cloro que no reacciona en el sistema. La formación de cloroaminas contribuye al cloro combinado residual. Hay una creencia muy extendida de que las cloroaminas son más peligrosas para el medio ambiente que el cloro por si mismo estos compuestos pueden ser muy tóxicos pero no lo son hasta que el pH es de 9.5 ó mayor. Solo el ácido hipocloroso y el ión hipoclorito pueden producir cloro libre residual. La mayoría de los programas tienden a obtener algo de cloro libre para que actúe como desinfectante en el caso que aumente la actividad microbial.

Debido a que cuando se adiciona cloro al agua, se producen ácidos, existe una reducción equivalente en la alcalinidad del agua. Por cada ppm de cloro gaseoso que se añade al suministro, se neutralizan 1.2 ppm de alcalinidad.



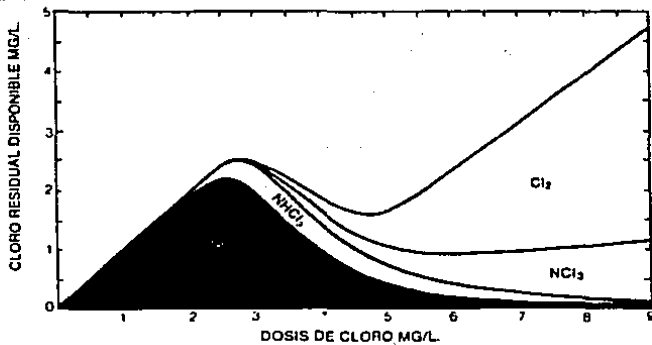


FIGURA NO. 71: CURVA DE DOSIS DE CLORO — CLORO RESIDUAL A UN PH DE 7.1 A 7.5 DESPUES DE 10 MINUTOS DE CONTACTO. AMONIACO INICIAL 0.5 MG/L

En la primera reacción, 0.9 ppm de alcalinidad se neutralizan por cada ppm de fierro oxidado. La reacción que involucra ácido sulfhídrico da como resultado una mayor neutralización de alcalinidad. Se neutralizan 10 ppm de alcalinidad por cada ppm de ácido sulfhídrico en el sistema como resultado de la reacción del ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico producidos.

La cantidad de cloro residual libre disponible requerida para un control adecuado es función del ph. Para un ph entre 6 y 8 un cloro libre residual de 0.2 ppm generalmente será suficiente a un ph entre 8 y 9 el cloro libre residual debe aumentar hasta 0.4 ppm. Finalmente a un ph entre 9 y 10 se requiere 0.8 ppm de cloro libre residual.

El cloro es un excelente algicida y esporocida. Niveles de cloro libre residual de 0.5 ppm ó un poco mayores generalmente son suficientes para controlar a la mayoría de los crecimientos microbiales. Generalmente el mayor tiempo de contacto con el cloro es el requerido para erradicar el alga azul-verde debido a sus cápsulas de lama extremadamente densas.

En la mayoría de las circunstancias el cloro es un excelente bactericida, sin embargo, algunos casos de aerobacterias, pseudomonas y desulfocivrio pueden desarrollar una fuerte resistencia hacia el cloro. La bacteria del fierro puede ser controlada con niveles bajos de cloro residual pero cuando ya se ha desarrollado el problema del depósito, se requieren altos niveles de cloro.

Eventualmente, el cloro en solución forma iones cloruro los cuales son relativamente menos peligrosos. Sin embargo, el cloro residual descargado con la purga de la torre puede seguir reaccionando con los contaminantes del cuerpo receptor como amoniaco, nitrógeno y fenoles produciéndose cloroaminas y fenoles clorados los cuales son tóxicos para los peces.

El equipo de cloración con gas es costoso y generalmente requiere una inversión inicial relativamente grande en el caso de las plantas pequeñas. El costo del reactivo químico utilizado también contribuye al costo de los programas de cloración. Cuando se tiene aguas recirculadas con taminadas con materia orgánica, amoniaco y fenol se requieren fuertes dosis de cloro.

Muchas plantas han encontrado que es ventajoso clorar sus sistemas de recirculación en la noche, esto representa un esfuerzo por prolongar el cloro residual ya que la luz solar (luz ultravioleta) descompone al cloro.



Ya que el cloro es destruido por la luz solar y se pierde por aereación conforme pasa sobre la torre de enfriamiento, generalmente se alimenta después de la torre justo antes de las áreas de intercambio de calor. La alimentación puede ser continua ó intermitente, aunque generalmente ésta última es la preferida ya que se obtiene un buen control a un precio más razonable.

El sistema es expuesto al cloro libre residual durante -- cierto periodo de tiempo, la cantidad de residuo y el -- tiempo de contacto dependen del sistema por si mismos. -- Generalmente, los niveles de cloro libre residual se mantienen por debajo de una o dos partes por millón para reducir el deterioro de la madera de la torre. Los niveles de cloro deben ser medidos al final del sistema ya que la existencia de residuo en éste punto asegura la presencia del residuo a través de todo el sistema.

Debido a que la cantidad de cloro adicionado al sistema -- es directamente proporcional a la reducción de alcalinidad, muchas plantas han encontrado necesario suspender la alimentación de ácido durante la cloración con el fin de evitar bajos ph.

Existen básicamente dos sistemas para alimentar cloro. -- Cloradores de gas seco que inyectan cloro gaseoso a los -- sistemas a través de difusores. Cloradores alimentadores de solución los cuales mezclan al cloro con agua antes de descargarlo en el sistema. Ambos diseños pueden ser con operación manual ó automática.

## HIPOCLORITOS

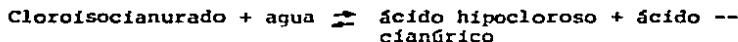
Existen ales del ácido hipocloroso las cuales son formulas en diversos grados y formas. Generalmente se componen de hipoclorito de sodio y de hipoclorito de calcio. -- Los hipocloritos de calcio y sodio son adicionados a los sistemas de agua de enfriamiento y funcionan casi igual -- que el cloro gaseoso.

## CLOROISOCIANUROS

Estos compuestos órgano-clorados están ganando gran aceptación por muchas plantas pequeñas las cuales prefieren -- un microbiocida pero que no pueden justificar la inversión inicial del equipo de alimentación del cloro.

Químicamente, los cloroisocianuratos son compuestos los cuales se hidrolizan en agua para liberar lentamente cloro y ácido cianúrico. Primero fueron utilizados como higienizadores en las albercas y se observó que el ácido cianúrico actuaba como estabilizador de cloro, disminuyendo la pérdida de cloro debida a la reacción fotoquímica con la luz ultravioleta. La estabilidad adicional, combinada con el hecho de que se disuelven lentamente los hace ideales para utilizarse en medios de agua de enfriamiento.

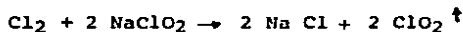
La pérdida de cloro residual disponible como ácido hipocloroso está regulada por el equilibrio químico:



### DIOXIDO DE CLORO

El dióxido de cloro es un microbicida oxidante el cual hasta hace poco tiempo se utilizaba principalmente como blanqueador especializado y decolorante en la industria textil y por la industria de la pulpa y el papel como blanqueador de pulpa. El dióxido de carbono no forma ácido hipocloroso en el agua como lo hace el cloro. Únicamente se disuelve como dióxido de cloro y aunque generalmente es menos reactivo como microbicida que el cloro, es más efectivo que éste último a rangos de pH más altos.

Ya que es un gas explosivo, usualmente se produce en el lugar mezclando una solución clorada fuertemente con clorito de sodio.



En instalaciones muy pequeñas el dióxido de cloro puede ser generado mezclando ácido muriático e hipoclorito de sodio con clorito de sodio.

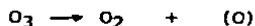


Generalmente el usar dióxido de cloro es mucho más costoso que utilizar cloración normal. Sin embargo, en sistemas de agua de enfriamiento contaminadas con amoníaco-nitrógeno y fenoles, debe tomarse en cuenta debido a que tiene más baja demanda orgánica que muchos otros microbicidas oxidantes.

## OZONO

El ozono es un poderoso y naturalmente inestable gas oxidante, en solución retiene sus características fuertemente oxidantes y en muchas reacciones se parece al cloro. El ozono mantiene una demanda de ozono la cual debe ser satisfecha antes de que presente sus rasgos microbiocidas.

Como microbiocida el ozono reacciona en forma muy parecida a otros "oxidantes". Combinándose con las proteínas e inactivando a las enzimas reductoras que son esenciales para la respiración de la célula. El mecanismo de acción microbiocida puede ser descrito por la reacción:



Las células de bacterias que se han examinado después de la ozonización parece que se han roto con la pérdida del citoplasma que sostiene su vida.

Al igual que el cloro, el ozono es afectado por el ph, la temperatura, los orgánicos, los solventes y los productos de reacción acumulados, éstos obstaculizan los efectos deseados. Sin embargo, a diferencia del cloro no contribuye con el contenido de cloro del agua del sistema, no es contaminante y no es peligroso para la vida acuática ya que se descompone fotoquímicamente para formar oxígeno. El mayor obstáculo para el uso del ozono es su costo.

En sistemas de agua de enfriamiento el tratamiento común contempla residuos de 0.5 ppm ya sea en base continua ó intermitente. Al igual que otros microbiocidas oxidantes, el ozono contribuye a la deterioración de la madera por deslignización cuando se tienen sobredosis. Por lo tanto, el control del ozono residual es importante.

Muchos factores influyen la selección del cloro gaseoso sobre los compuestos que contienen cloro u otros microbiocidas oxidantes ya que además de las consideraciones básicas de comparación de costos y disponibilidad de materiales se debe tomar en cuenta el volumen del sistema de agua de enfriamiento, las características del agua de recirculación y los objetivos del tratamiento. El efecto de un programa microbiocida oxidante extendido es de importancia primordial para la estructura de una torre de madera.

## VENENOS NO OXIDANTES

En muchos casos los venenos no oxidantes han probado ser más efectivos que sus contrapartes oxidantes. Ellos son utilizados en forma conjunta con los microbiocidas oxidantes para un control más amplio. Muchas plantas cloran intermitentemente y añaden un no oxidante una ó dos veces por semana para mejorar el control microbial.

## FENOLES CLORADOS

Probablemente los microbiocidas no oxidantes más comúnmente utilizados en los sistemas de agua de enfriamiento son los pentaclorofenatos y varios triclorofenatos.

Los fenólicos clorados funcionan por adsorción en la pared celular de los microorganismos. El proceso de adsorción se atribuye a los puntos de enlace hidrógeno en la pared celular más que cualquier reacción química iniciada por los compuestos fenólicos. Después de la adsorción, los fenoles se difunden dentro de la estructura celular en donde forman una solución coloidal en el citoplasma y la proteína precipita cantidades excesivas de materiales orgánicos tienen poco efecto sobre la actividad fenólica. Se sabe que algunas esporas y bacterias han desarrollado resistencia. Sin embargo, su crecimiento es inhibido aun que ellas continuen respirando. La experiencia muestra que la mezcla de compuestos fenólicos con ciertos surfactantes aniónicos aumentan marcadamente la magnitud y eficacia biocida del compuesto fenólico. Este resultado se debe a que se disminuye la tensión intersticial de la pared celular lo cual aumenta la velocidad de penetración fenólica a través de la pared celular y dentro del citoplasma.

## COMPUESTOS ORGANO-ESTANOSOS

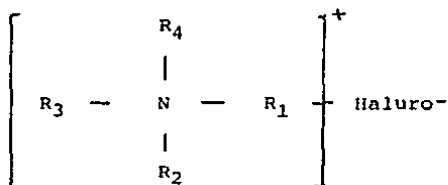
Aunque el estaño es un "metal pesado" los compuestos inorgánicos de estaño son poco tóxicos, sin embargo, los compuestos orgánicos estanosos son conocidos por su toxicidad para las algas, el moho y organismos que pudren a la madera. Ellos están caracterizados por al menos un enlace estaño-carbono por molécula.

Los compuestos organo-estanosos funcionan mejor en rangos

de pH alcalino y casi siempre son combinados con compuestos cuaternarios de amonio o aminas complejas para mejorar sus habilidades dispersantes. Las formulaciones de este tipo proporcionan actividad sinérgica con una eficacia total que es mayor a la esperada de cualquier ingrediente individual.

#### SALES CUATERNARIAS DE AMONIO

Estos químicos catiónicamente activos son compuestos nitrogenados orgánicamente sustituidos. La estructura general de éstos microbicidas catiónicos es:



"R" representa radicales sustitutos como alquilo arilo ó heterocíclicos los cuales contienen de 8 a 25 átomos de -- carbono enlazados a un átomo de nitrógeno toda la porción catiónica está asociada con el ión haluro.

Los cuaternarios generalmente son mas efectivos contra algas y bacterias en rangos de pH alcalinos. Su acción microstática es atribuida a su carga catiónica la cual forma un enlace electrostático con los sitios cargados negativamente en la pared celular. Los enlaces electrostáticos -- crean esfuerzos en la pared celular causando lisis de la -- célula y finalmente su muerte.

Los cuaternarios también causan la muerte de la célula a -- través de la desnaturalización de la proteína distorcionan -- do la permeabilidad de la pared celular lo cual disminuye -- el flujo normal de nutrientes que mantienen la vida de la -- célula.

Cierto número de problemas limitan el uso de éstos compues -- tos. Su actividad disminuye en sistemas que están muy in -- vadidos de polvo, aceite y despojos. Esto es debido a que -- su superficie activa de los cuaternarios se emulsifica con

aceite en lugar de enlazarse en la pared celular, éste mecanismo competitivo debilita al programa de control. Además de que una sobrealimentación de cuaternarios puede causar espuma excesiva.

#### COMPUESTOS ORGANO-SULFUROSOS

Existen una gran variedad de formulaciones de microbiocidas órgano-sulfurosos para utilizarse en los sistemas de agua de enfriamiento y aunque sus mecanismos de actividad microbial son muy similares, los rangos de pH que afectan su eficacia son bastante diferentes.

En general, los compuestos órgano-sulfurosos funcionan como microbiocidas por inhibición del crecimiento celular ya sea competitivo o no.

La acción de inhibición competitiva de los órgano-sulfurosos se asemeja mucho a la de los compuestos quelantes. Normalmente durante la respiración microbial, un citocromo férrico de baja energía ( $Fe^{3+}$ ) acepta a un electrón y se convierte en citocromo ferroso de alta energía ( $Fe^{2+}$ ). Estas reacciones proporcionan la energía necesaria para la vida.

El tipo de inhibición competitiva de los órgano-sulfurosos remueve al ión férrico ( $Fe^{3+}$ ) de la reacción complejándolo y formando una sal de hierro. La remoción del ión hierro del citocromo para la transferencia de energía provoca la muerte inmediata de la célula.

La inhibición no competitiva que causan algunos compuestos órgano-sulfurosos consiste simple y sencillamente en inducir al microorganismo a que acepte una sustancia química la cual eventualmente va a provocar su destrucción. La muerte del microorganismo se debe a que acepta un órgano-sulfuroso con forma estructural bastante similar al metalito esencial el cual se combina con la proteína enzimática adecuada, pero que es lo suficientemente diferente para que no se realice la reacción requerida para mantener la vida.

#### BISTIOCIANATO DE METILENO

Este compuesto órgano-sulfuroso es eficiente inhibiendo algas, fungi y bacterias lo más notable de este sulfuro es



R = grupo alquilo

M = metal

#### Figura No. 72 Compuestos carbamato

Aparentemente la molécula dialquilada es la que funciona como microbiciocida más potente. Existe una relación inversa entre la longitud de cadena del alquilo y su toxicidad, entre más pequeña sea la cadena del alquilo mayor es su toxicidad.

#### ACROLEINA

Este microbiciocida pertenece a los compuestos orgánicos de bajo peso molecular conocidos como aldehidos  $\alpha$  y  $\beta$  no saturados. La acroleína es un microbiciocida extremadamente efectivo con algunas ventajas que lo distinguen sobre alquinos del tipo oxidante. En aguas con alta contaminación orgánica generalmente resulta más económica que el uso del cloro. Debido a que la acroleína puede ser fácilmente desactivada con sulfito de sodio antes de descargarla al cuerpo receptor tiene ventajas ambientales significativas. Su actividad como microbiciocida se deriva de su habilidad para atacar y deformar a los grupos sulhidrilos de la proteína y a las reacciones enzimáticas de síntesis. A diferencia de otros venenos enzimáticos como el bisticianato de metileno se ha comprobado que algunos microorganismos se pueden aclimatar a la acroleína.

Generalmente la acroleína se dosifica como gas en sistemas presurizados utilizando para arrastre nitrógeno de alta pureza con una pequeña concentración de hidroquinona.

La hidroquinona es un agente reductor el cual se añade al monómero acroleína para evitar su polimerización a poliacroleína el cual es insoluble en agua y un microbiciocida relativamente inactivo. La dosis normal de tratamiento recomendada es de 0.2 a 1.0 ppm para sistemas de agua neutra ó ligeramente alcalina.

Este producto es tóxico, altamente flamable y se deben tomar precauciones para evitar fugas de vapores y la presencia de flamas, ácidos fuertes y alcalis en el lugar donde se almacena y dosifica.



## SALES DE COBRE

Estas han sido muy utilizadas como algicidas y bactericidas sin embargo, generalmente las resisten el fungi y el moho. El aspecto de la contaminación ambiental de los metales -- pesados ha limitado su uso en los últimos años. Generalmente el sulfato de cobre ha sido un microbiocida efectivo cuando se utilizan dosis de 1-2 ppm en agua de enfriamiento. Generalmente, las sales cúpricas no se recomiendan -- para uso en sistemas de agua de enfriamiento, esto se debe a que los iones cúpricos cubren al acero y se convierten -- en cátodos que corroen al metal que está a su alrededor.

## SALES DE AMINA

A bajas concentraciones éstas son algicidas efectivas. Casi siempre las sales de alto peso molecular se combinan -- con compuestos cuaternarios de amonio para obtener una mejor dispersión.

## AMINAS

Las aminas y diaminas beta son surfactantes efectivos que pueden matar microorganismos. Cuando se combinan con fenólicos pueden actuar sinérgicamente.

## DOSIFICACION DE MICROBIOCIDAS

Usualmente los microbiocidas son alimentados en masa al -- sistema para obtener rápidas y efectivas reducciones de la población de las que los organismos no se puedan reponer -- fácilmente. El tiempo de contacto ó residencia es de primordial importancia para determinar la efectividad del programa. Si el sistema tiene muchos cambios, es necesario -- aumentar la dosificación de microbiocida para compensar la gran cantidad de agua de repuesto sin tratar. Aunque ocasionalmente los microbiocidas se alimentan en forma continua, el método preferido es intermitente.

La dosificación dual de un microbiocida y de un antiensu--

ciente proporciona un control microbiológico mayor. El crecimiento bacterial se inhibe en mayor grado utilizando un dispersante en combinación con un microbiocida. Para aclarar éste punto ver la Fig. No. 73 desarrollada utilizando un biogenerador.

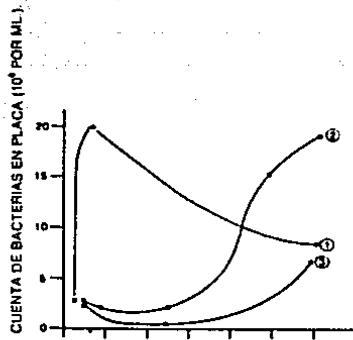
La curva 1 muestra el control del crecimiento. En 8 horas la cuenta aeróbica alcanzó 20'000,000 de bacterias por mililitro de muestra. La disminución de la concentración después de éste tiempo se atribuye a la disminución de fuentes nutritivas. La curva 2 muestra una situación similar pero se le añadió un microbiocida organo sulfuroso adecuado, nótese que 24 horas después el crecimiento bacterial aumenta tanto que después de un lapso de 60 horas otra vez la cuenta bacterial alcanza 20'000,000 por mililitro. En la curva 3 se utilizo la misma dosis de microbiocida, ésta vez se le adicionó un polímero no iónico para ayudar a remover el biodepósito. Nótese lo extendido de la fase de crecimiento; 60 horas después el crecimiento es todavía 40% menor que el que se tiene en la curva 2. La reducción de la población microbial es significativa pero más beneficioso es su remoción del sistema ya que se asegura que no servirá de nutriente para otros microbios.

Resumiendo, el uso de un microbiocida con un antiensuciante proporciona un mejor control que si ambos programas se utilizan separadamente.

#### FACTORES QUE AFECTAN LA ACTIVIDAD MICROBIAL

La primera línea de defensa de los microbios es la impermeabilidad de su membrana. Segundo, el microbio puede desarrollar inmunidad a través de mutación genética ó de agentes químicos introducidos al sistema.

La temperatura puede afectar a los microbiocidas. Los compuestos cuaternarios de amonio son sensibles a las altas temperaturas, volviéndose menos efectivos conforme aumenta la temperatura. El ph del agua recirculando es extremadamente importante para la eficacia de la formula-



GRÁFICA DE CUENTA DE PLACA CONTRA TIEMPO EN HORAS

FIGURA NO. 73: CONTROL BACTERIAL UTILIZANDO UN BIOGENERADOR DE LABORATORIO.

ción. A un ph mayor de 8.0 las sales de cobre precipitan el bisticianato de metileno se hidroliza, los clorofenoles ionizan a las sales menos activas y el cloro hidroliza al ión hipoclorito menos activo. Por el otro lado, algunos compuestos órgano-sulfurosos y cuaternarios de amonio funcionan mejor en rangos de ph alcalino; los altos niveles de dureza en el agua de enfriamiento pueden inhibir la efectividad de los compuestos cuaternarios de amonio. Los bisticianatos de metileno forman complejos con las impurezas de fierro.

## PARTE IV

### SISTEMA DE TRATAMIENTO DEL AGUA PARA CALDERAS Y TORRES DE ENFRIAMIENTO

#### XX.- ADMINISTRACION, USOS Y TRATAMIENTO DE AGUA.

Como ya mencionamos debido al gran número de impurezas que contiene el agua se le debe dar un tratamiento antes de utilizada, adaptándola a los diversos usos y consumos para los que se requiere.

En las plantas industriales el agua se utiliza para:

- 1) Como medio de enfriamiento
- 2) Como medio de producción de energía
- 3) Como medio de calentamiento
- 4) Como materia prima
- 5) Como solvente
- 6) Como medio de limpieza, etc.

Los problemas que se presentan para tener un suministro adecuado y confiable de agua son complicados además de que se incrementan conforme se requiere mayor calidad y cantidad de agua.

Por otro lado, los tratamientos de agua siempre producen residuos ó lodos los cuales no deben ser descargados directamente en la naturaleza, por lo que dichos lodos deberán ser tratados para desinfectarlos y reducir su volumen; por lo tanto, al tratamiento del agua deberá seguirle un tratamiento de lodos y drenajes.

Para tener una buena administración del agua, el primer paso es el localizar una fuente de abastecimiento confiable de la misma y desarrollar los procedimientos de captación, conducción y tratamiento para adaptarla al uso que se destine, los objetivos siguientes serán la conservación y reuso del agua para finalmente tratar las aguas de desecho para no contaminar las fuentes de suministro, de hecho esto es lo ideal para cualquier instalación industrial.

Para cada caso específico, pueden existir diversos arreglos del sistema de tratamiento de agua, los cuales pueden dar como resultado efluentes de calidades similares, sin embargo cada sistema variará sustancialmente en costos de operación, instalación e inversión.

El decidir el tipo de tratamiento que se le dará al agua, es labor del ingeniero de proceso; y ésta decisión deberá hacerse tomando en cuenta las necesidades actuales y futuras en lo que se refiere a:

- 1) Calidad y cantidad del agua requerida.
- 2) Calidad y cantidad del agua disponible.
- 3) Contaminación ambiental propiciada por los desechos efluentes de las instalaciones de tratamiento.

Para que el ingeniero de proceso pueda definir el sistema de tratamiento requiere:

- 1) Análisis químico del agua de suministro disponible.  
El análisis debe incluir mínimo los datos mostrados en la Tabla No. 4

- 2) Cantidad requerida y uso que se le dará al agua.  
En el presente trabajo nos limitaremos a los usos -- siguientes:

- 1) agua de repuesto en torres de enfriamiento (sistema evaporativo abierto)
- 2) agua para alimentación de calderas para generación de vapor.

#### AGUA DE REPUESTO EN TORRES DE ENFRIAMIENTO

En una planta, el agua de enfriamiento se utiliza para condensar vapor y para equipo de enfriamiento y es considerada como servicio en la mayoría de las plantas. La torre de enfriamiento realiza una operación unitaria que permite la recuperación de agua disminuyendo así los requerimientos de agua y energía. El agua es enfriada en una torre de enfriamiento por evaporación. La fuerza directiva de éste fenómeno es la diferencia de temperaturas entre la del agua caliente influente y la de bulbo húmedo del aire circundante.

#### OPERACION DE LAS TORRES DE ENFRIAMIENTO

Un sistema de enfriamiento tipo evaporativo puede -

manejar altas cargas de calor con un mínimo de pérdida de agua. Simultáneamente ésta capacidad también es la causa de muchos problemas asociados con tales sistemas de tratamiento. Cuando una porción de agua de enfriamiento es evaporada en la torre, su contenido de sólidos disueltos y suspendidos permanece en la porción retenida y por lo tanto conforme la evaporación procede, la concentración de sólidos totales en el agua de enfriamiento aumenta.

Debido a que las sales disueltas tienen un límite máximo de solubilidad si se permite que la concentración de la sal en el agua de enfriamiento aumente en forma desmedida puede depositarse la sal. En éstos casos, las sales menos solubles como los carbonatos de calcio y magnesio, sulfato o silicatos son los que precipitan primero cualquier materia suspendida que exista dentro de la torre se concentrará en forma similar que las sales disueltas.

La concentración de desperdicios arrastrados ya sea por el aire ó por el agua puede acelerar la sedimentación de los sólidos suspendidos provocando problemas serios de depósitos.

El efecto de "concentración" que hemos mencionado se puede evitar, removiendo una porción del agua concentrada de la torre y reemplazando con agua de repuesto menos concentrada. Este proceso llamado "mezclado" se lleva a cabo en la mayoría de las torres de enfriamiento. En la mayoría de los casos se debe adicionar suficiente agua para compensar las pérdidas por evaporación, arrastre del viento, salpiqueo y purga.

La variación de la purga controla al grado de concentración en la torre, misma que es medida en términos de "ciclos de concentración" la cual es la relación entre los sólidos totales disueltos (STD) en el agua de la torre de enfriamiento y los sólidos totales disueltos en el agua de repuesto para el sistema. Por ejemplo, un agua de torre de enfriamiento que contiene cuatro veces más sólidos totales disueltos que el agua de repuesto estará operando a cuatro ciclos de concentración. Una forma de medir los sólidos totales disueltos en el agua de enfriamiento y en el agua de repuesto para calcular los ciclos de concentración es medir un ión típicamente soluble como por ejemplo el cloruro. Los ciclos de concentración se definen como:

Ciclos de Concentración =  $\frac{\text{Cloruros en el agua de Enf. (ppm)}}{\text{Cloruros en el agua de Repuesto (ppm)}}$

La selección de los ciclos de concentración adecuados para un sistema con torre de enfriamiento está determinada por: su diseño, características del agua, parámetros de operación y programa de tratamiento.

A continuación utilizaremos la siguiente nomenclatura:

E = agua pérdida por evaporación, como por ciento del agua de recirculación.

W = agua pérdida por arrastre del aire y salpiqueo en galones por minuto.

B = agua pérdida por purga (y otras pérdidas al drenaje) en galones por minuto.

Q = agua de recirculación en galones por minuto.

V = volumen del sistema en galones.

M = agua de repuesto requerida como por ciento del agua -- de recirculación.

C = ciclos de concentración.

T = tiempo de residencia total, en minutos.

P = dosis requerida de tratamiento químico en partes por millón (ppm).

Como ya se mencionó el agua de repuesto debe compensar todas las pérdidas de agua, por lo tanto:

$$M = E + W + B$$

El agua de repuesto también compensa otras pérdidas indeseables de agua como son las fugas.

El agua de repuesto en galones por minuto se obtiene multiplicando el por ciento de agua de repuesto por el agua de recirculación del sistema (Q). La cantidad de agua de repuesto requerida está gobernada por los ciclos de concentración de la torre de enfriamiento. El balance de materia de la torre será:

$$B + W = \frac{E}{C-1}$$

Una torre de enfriamiento con pérdidas por evaporación y -



arrastre específicas puede ser regulada en tal forma que - la purga 6 el agua de repuesto sean función de los ciclos de concentración con los que opera la torre. Esto se muestra en la gráfica No. 16 en que las curvas muestran los requerimientos de agua de repuesto en función de los ciclos de concentración y para diferentes rangos de evaporación.

Estos datos fueron obtenidos suponiendo que las pérdidas - por arrastre del viento y salpiqueo son el 0.2% del agua - de recirculación, el cual es un valor típico promedio de - las torres de enfriamiento con tiro forzado (mecánico); en las unidades más nuevas llegan a ser tan bajas como 0.005%.

El aumento de ciclos de concentración en el rango de 1 a 5 pueden significar ahorros considerables de agua de repuesto y con esto ahorro de consumo de químicos para tratamiento. Sin embargo, una torre operando con 6 ciclos de concentración no conduce a grandes ahorros de agua en la planta.

El tiempo total de residencia en el sistema de enfriamiento de agua puede ser calculado con la fórmula.

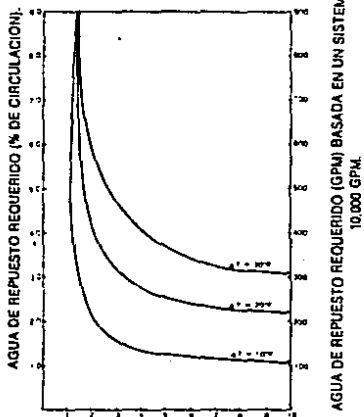
$$T = \frac{V}{W + B}$$

La cual establece que dividiendo en volumen total del sistema de agua entre sus pérdidas por arrastre, salpiqueo, - purga y fugas (si es el caso) se puede determinar el tiempo teórico que una gota de agua va a permanecer en el sistema. Es importante el tiempo de retención debido a que afecta -- el tiempo que un lote de tratamiento va a permanecer en el sistema y que también es función de los ciclos de concentración. La purga disminuye conforme los ciclos de concentración aumentan y a su vez una menor purga aumenta los tiempos de retención.

Los químicos para tratamiento se adicionan al sistema de -- agua de enfriamiento de dos formas:

Los inhibidores de corrosión y la mayoría de los antiensuciantes son alimentados al sistema en forma continua con -- flujos basados en los requerimientos de agua de repuesto. -- Sin embargo, los microbiocidas trabajan mejor cuando son -- adicionados al sistema por lotes causando rápidas reducciones en la población microbiana, la alimentación por lotes -- se determina por el volumen del sistema. Las ecuaciones -- utilizadas son:

GRAFICA No. 16



EFFECTO DE LOS CICLOS DE CONCENTRACION EN LOS REQUERIMIENTOS DE AGUA DE REPUESTO.

Alimentación = Lbs/día =  
continua

$$= \frac{P}{c \times 120} \times \frac{M \times Q \times 1440}{1000}$$

Alimentación = Lbs/lote =  
por lotes

$$= \frac{P}{120} \times \frac{V}{1000}$$

Generalmente los químicos para tratamiento son continuamente alimentados en función de los ciclos de concentración del sistema como lo indica la ecuación o sea que las libras -- diarias requeridas de químicos para tener las dosis adecuadas disminuyen conforme los ciclos de concentración aumentan.

#### DETERMINACION DE LOS CICLOS DE CONCENTRACION.

La definición del número adecuado de ciclos de concentración necesarios para una operación óptima de la torre de enfriamiento involucra un análisis cuidadoso de diversos factores: diseño de todo el sistema de enfriamiento, máxima temperatura superficial, análisis y disponibilidad del agua de repuesto, contaminantes que arrastra el aire, tiempo de retención y limitaciones en el efluente.

La composición química del suministro de agua de repuesto que utiliza la planta marca la pauta para la selección de los ciclos de concentración, especialmente por lo que toca al control de incrustaciones. Los iones calcio, magnesio, sílice, carbonato, bicarbonato y sulfato son constituyentes típicos que deben ser controlados en la torre. Generalmente, los niveles de alcalinidad son regulados con la adición de ácido o alcali para alcanzar el ph deseado en el agua de recirculación. Casi invariablemente el calcio es controlado por los ciclos de concentración. Por ejemplo si un programa en particular establece una concentración máxima de calcio de 1000 ppm, los ciclos máximos de concentración a los que deberá operar la torre serán igual a dividir 1000 ppm entre el contenido de calcio del agua de repuesto.

En forma similar, usualmente los niveles de sílice son controlados en un rango máximo de 150 - 200 ppm. La tabla No. 43 muestra los efectos del ph y de los ciclos de concentración en el control de incrustaciones.

Los valores de ph que están entre parentesis son teóricos y están basados en la relación ph-alcalinidad que aparece en la gráfica No. 1 para propósitos de cálculo se consideró una concentración de dióxido de carbono libre total de 10 ppm.

El Índice de Langelier es una técnica para predecir si un agua tiende a disolver o a precipitar al carbonato de calcio. Si el agua precipita al carbonato de calcio puede formar incrustaciones. Si el agua disuelve al carbonato de calcio, tiene tendencia corrosiva. Para calcular al Índice de Langelier se requiere conocer el valor de ph del agua y al ph de saturación de Langelier (p<sub>hs</sub>). El valor de ph de saturación de Langelier (p<sub>hs</sub>) es determinado por la relación entre la dureza de calcio, la alcalinidad total, la concentración de sólidos disueltos y la temperatura del agua.

T A B L A No. 43

Características de Agua en función de la concentración. - (ppm)

CONSTITUYENTE QUIMICO	AGUA DE REPUESTO (60° F)	CICLOS DE CONCENTRACION AGUA ENF. (120° F)			
		2	3	4	4*
DUREZA TOTAL (CaCO <sub>3</sub> )	160	320	480	640	640
CALCIO (CaCO <sub>3</sub> )	120	240	360	480	480
MAGNESIO (CaCO <sub>3</sub> )	40	80	120	160	160
ALCALINIDAD TOTAL (CaCO <sub>3</sub> )	100	200	300	400	400
CLORUROS (Cl)	50	100	150	200	200
SULFATOS (SO <sub>4</sub> )	40	80	120	160	410
SILICE (SiO <sub>2</sub> )	25	50	75	100	100
PH	7.3	(7.6)	(7.7)	(7.9)	(7.4)
SOLIDOS TOTALES DISUELTOS	500	1000	1500	2000	2000
INDICE DE LANGELIER	-0.60	+0.81	+1.25	+1.68	+0.76

- \* Notar la alimentación de ácido sulfurico para controlar el ph y la alcalinidad.

Entonces el Índice de Langelier es determinado de la expresión ph-phs.

La Gráfica No. 17 se utiliza para determinar el Índice de Langelier.

La interpretación de resultados será:

ph-phs	tendencia del agua
valor positivo	formadora de incrustación
valor negativo	corrosiva
cero	ninguna de las dos

Es importante notar que la presencia de oxígeno no disuelto en el agua puede hacer que un agua con Índice de Langelier igual a "cero" sea corrosiva en lugar de neutra.

Se debe tener precaución al utilizar al Índice de Langelier para controlar la formación de depósitos y a la corrosión, ya que existen factores que hacen su uso inadecuado. Entre estos factores están las diferencias de temperatura dentro del sistema, cambio en las condiciones de operación y hasta el tratamiento químico del agua.

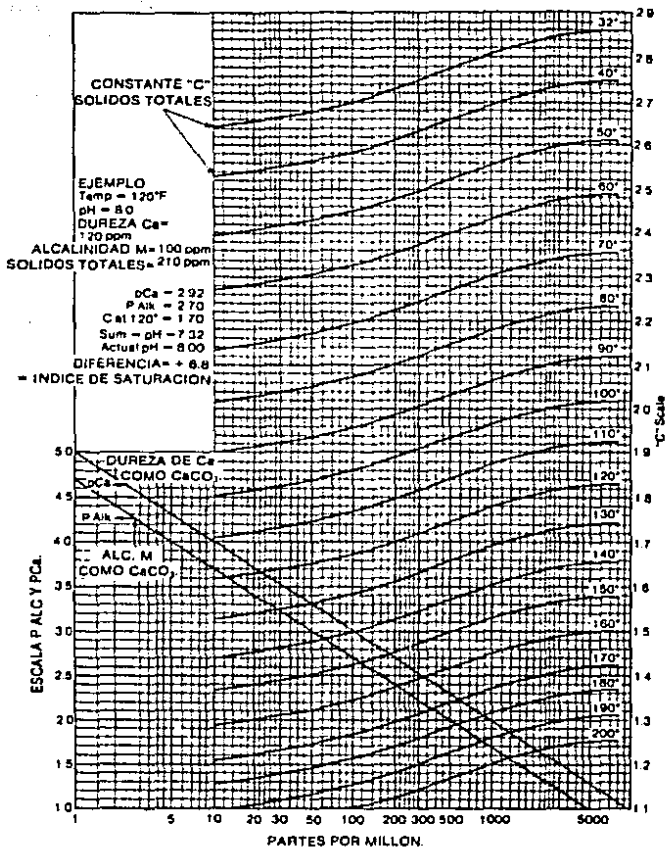
En la Tabla No.43 se puede observar que el suministro de agua de repuesto es ligeramente corrosivo, sin embargo, - el aumento de ciclos de concentración hace que disminuya su potencial corrosivo pero en su lugar aumenta su tendencia a formar incrustaciones.

En este caso, para controlar las incrustaciones de  $\text{CaCO}_3$  únicamente con los ciclos de concentración solo se podría operar en forma segura hasta con dos ciclos de concentración.

La última columna operando con cuatro ciclos de concentración y alimentación de ácido; nos muestra que la alcalinidad se reduce de 400 a 150 ppm aumentando la concentración de sulfatos como resultado de la adición del ácido sulfurico para disminuir el ph. Esta adición de ácido disminuye en forma sustancial la susceptibilidad de la torre a incrustarse si la comparamos con el caso en que no hay adición de ácido.

Cuando se adiciona ácido sulfurico para controlar al ph - se debe tener cuidado de no rebasar el límite de solubilidad del sulfato de calcio.

GRAFICA No. 17



INDICE DE SATURACION DE LANGELIER.

La Tabla No. 44 es un nomograma que se utiliza para el -- cálculo rapido de los ciclos de concentración permitidos basándose en la solubilidad del sulfato de calcio.

Los ciclos de concentración están basados en prácticas -- operativas aceptables. (Gráficas 18 y 19).

## TRATAMIENTO Y CONTROL

Cada sistema de agua de enfriamiento tiene una combinación específica de equipo, química del agua, purga y consideraciones de control. La selección adecuada de un programa -- de control requiere de una cantidad considerable de recopilación de información. Esto a veces resulta problemático debido a la complejidad del equipo mecánico involucrado y las variaciones que se tienen en las condiciones de operación. La Tabla No. 45 muestra un ejemplo del comportamiento de un sistema dividido en cinco conceptos.

- 1) Datos del sistema de enfriamiento
- 2) Química del agua de enfriamiento
- 3) Datos de transferencia de calor
- 4) Consideraciones de efluentes
- 5) Tratamiento actual y métodos de control

- 1) **DATOS DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO:** Esta sección -- identifica los aspectos físicos del sistema como -- son cantidad y tipo de cambiadores de calor, materiales de construcción de los cambiadores de calor y tuberías, tipo de torre, temperaturas máximas del agua y del proceso, temperaturas de operación de -- la torre y características del sistema como son velocidad, agua de repuesto, purga e índice de tiempo de residencia. Esta sección debe estar complementada con los diagramas de flujo así como con las especificaciones de los intercambiadores críticos.
- 2) **QUÍMICA DEL AGUA DE ENFRIAMIENTO:** Esta sección identifica al medio químico del sistema. La información se divide en la química del agua de repuesto y en la del agua de recirculación incluyendo una -- descripción de los procesos de pretratamiento y -- fuentes y tipos de contaminación en el agua de recirculación. Deben ser cuidadosamente examinadas -- las causas de una pobre calidad en el agua de repuesto y la persistencia de las causas de contaminación ya que son críticas para el programa de tratamiento, por lo que su corrección es decisiva para la

TABLA No. 44 MAXIMOS CICLOS BASADOS EN YESO.

30		40	30
40		30	40
50		25	50
60		20	60
70			70
80		15	80
90			90
100			100
		10	
150		9.0	150
		8.0	
200		7.0	200
		6.0	
250		5.0	250
		4.0	
300			300
		3.0	
400			400
		2.5	
500			500
		2.0	
600			600

Ca COMO PPM  $CaCO_3$

MAXIMOS CICLOS PERMISIBLES

$SO_4$  COMO PPM  $SO_4$



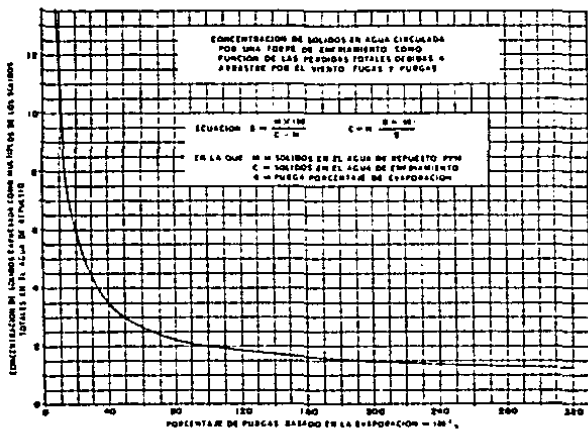


Fig. 18 Concentración de sólidos en agua circulada por una torre de enfriamiento, como función de las pérdidas totales debidas a arrastre por el viento, fugas y purgas.

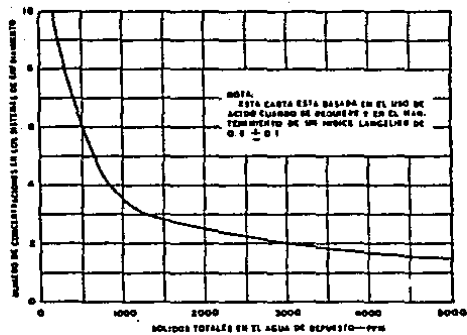


Fig. 10. Concentración permisible estimada del agua de repuesto en sistemas de enfriamiento para varias cantidades de sólidos totales en el agua de reposta.

1 COOLING SYSTEM DATA		2 CONDENSER WATER CHARACTERISTICS		3 HEAT TRANSFER DATA	
Flow	CS 130	Flow	110 1400	Temp	110 1400
Temp	CS 5A	Temp	71 88	Pressure	102 940
Temp	CS	Temp	102 940	Pressure	102 940
Temp	2.5	Temp	80 170	Pressure	110 40
Temp	7	Temp	110 40	Pressure	118 470
Temp	1.0	Temp	0.4 2.0	Pressure	0.4 2.0
Temp	120W	Temp	0.4 1.0	Pressure	7-10 10-10
Temp	120W	Temp	0.1 0.4	Pressure	0.1 0.4
Temp	35	Temp	0.1 0.4	Pressure	0.1 0.4
Temp		Temp	0.4 2.0	Pressure	0.4 2.0
Temp		Temp	0.4 1.8	Pressure	0.4 1.8
Temp		Temp	7.1 7.1	Pressure	7.1 7.1
Temp	44,999	Temp		Pressure	
Temp	400,000	Temp		Pressure	
Temp	1137	Temp		Pressure	
Temp	150	Temp		Pressure	
Temp	100	Temp		Pressure	
Temp	3.7	Temp		Pressure	
Temp	25.9	Temp		Pressure	
Temp	139	Temp		Pressure	
Temp	1076	Temp		Pressure	
4 PRESENT TREATMENT AND CONTROL METHODS		5 PLANT EFFLUENT CHARACTERISTICS		6 PLANT EFFLUENT CHARACTERISTICS	
Flow	460	Flow	110	Flow	110
Temp	110	Temp	110	Temp	110
Temp	5-7	Temp	40-45	Temp	5-7
Temp	5-8	Temp	20-30	Temp	5-8
Temp	110	Temp	100	Temp	110
Temp	110	Temp	100	Temp	110

TABLE No. 45

selección del programa.

3) **DATOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR:** Esta sección esta dividida en cuatro partes:

- a) Resultados medidos; la cual define como está evaluada la transferencia de calor incluyendo el uso de testigos de corrosión y de pruebas a intercambiadores de calor que permiten calcular y medir las velocidades de transferencia de calor.
- b) Métodos de control; la cual indica como se controla la transferencia de calor. Por ejemplo en la mayoría de las plantas se controla estrangulando la entrada de agua de enfriamiento a algunos intercambiadores de calor durante el invierno evitando el sobreenfriamiento del proceso. Sin embargo, el estrangulamiento reduce las velocidades y promueve el ensuciamiento lo cual provoca una pérdida en la transferencia de calor la cual no siempre puede ser recuperada reabriendo la válvula que fue estrangulada. Otros métodos de control pueden ser tomados en cuenta en lugar de cerrar la válvula de flujo de agua como son la recirculación de agua o bypass de la corriente de proceso.
- c) Condiciones actuales, la cual define las condiciones del equipo de transferencia de calor inspeccionado durante la operación complementadas con el análisis de depósitos significativos. Esta información proporciona una base para hacer recomendaciones de limpieza, precondicionamiento de superficies metálicas y aplicación de químicos para un mantenimiento adecuado del sistema.
- d) Procedimiento de limpieza, este incluye los procedimientos comunmente utilizados para la limpieza química y mecánica.

4) **CONSIDERACION DE EFLUENTES.** Algunos sistemas de enfriamiento son purgados directamente a la corriente receptora, otras son descargadas a diversos procesos de tratamiento de desechos y algunos otros son descargados en el sistema de drenaje municipal. Cada uno de estos casos también debe ser considerado al seleccionar y aplicar el programa de tratamiento químico.

5) **NEDICION DEL CONTROL Y SEGUIMIENTO.** El control quími

co, medición de resultados y acciones correctivas - son requerimientos para tener un programa de tratamiento de agua de enfriamiento efectivo. Existen - disponibles una amplia variedad de herramientas analíticas y accesorios de medición los cuáles permitirán desarrollar y mantener el programa químico que permitirá una operación eficiente.

La finalidad de los análisis y medidas es la identificación de problemas potenciales antes de que - - ocurran. Las principales herramientas de diagnóstico son:

- a) Análisis de agua (local y en laboratorio)
- b) Análisis de depósitos (orgánicos, inorgánicos - y microbiales)
- c) Accesorios para medición de corrosión y depósitos.
- d) Análisis metalográficos.
- e) Análisis microbiales

Ver Tablas 46, 47 y 48

#### T A B L A No. 46

Variables importantes del agua de enfriamiento.

<u>VARIABLE</u>	<u>EFFECTOS</u>
Ca, Mg	Definen la tendencia incrustante del agua.
M,ph, T	Definen la concentración de carbonato, bicarbonato y la solubilidad del carbonato de calcio.
Sólidos suspendidos	Provocan ensuciamiento, requieren -- dispersantes.
Contaminantes: hidrocarburos, glicoles, NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> S	Provocan ensuciamiento y crecimiento microbial, alta demanda de cloro y - precipitan a los químicos del tratamiento.
SO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub>	Deben ser controlados para evitar in - crustaciones de sulfato y silicatos.

T A B L A No. 47

Componentes químicos de los tratamientos de agua de enfriamiento.

TRATAMIENTOS QUIMICOS	PROBLEMAS			
	CORROSION	INCRUSTACION	ENSUCIA- MIENTO	MICROBIOS
CROMATOS	X			
ZINC	X			
MOLIBDATOS	X			
SILICATOS	X			
POLIFOSFATOS	X	X		
ESTERES POLIOL		X	X	
FOSFONATOS		X	X	
ORGANICOS NATURALES		X	X	
POLIACRILATOS		X	X	
BIOCIDOS NO OXIDANTES			X	X
COLORO				X
OZONO				X

T A B L A No. 48

Fuentes de depósitos ensuciantes

Agua cruda	del aire	agua recirculación
Orgánicos coloidales	polvo	incrustación: $\text{CaCO}_3$ , $\text{CaSO}_4$ , $\text{MgSiO}_3$
Paluza, Polvo	gases reactivos $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{SO}_2$ , $\text{NH}_3$	Productos de corrosión $\text{Fe}_2\text{O}_3$
Hierro soluble		fugas de proceso hidrocarburos, sulfitos
Contaminación microbiana	contaminación microbiana	Depósitos microbiales

2) Agua para alimentación de calderas para generación de vapor.

El continuo aumento de requerimientos de energía de la industria ha resaltado la importancia del vapor de agua como medio básico de transferencia de energía. Por otro lado las variaciones de precio del petróleo y las continuas amenazas de su racionamiento han servido para enfatizar la importancia que tienen los aumentos de eficiencia en la generación de vapor siempre que sean posibles.

Algunas de estas continuas mejoras han sido el aprovechamiento del "calor de desecho" y el retorno de condensado. En forma similar un pretratamiento más completo y el pulido de agua de alimentación y del condensado también han mejorado la eficiencia del sistema, sobre todo si se completan con programas de tratamiento químico interno.

## COMPONENTES DEL SISTEMA DE GENERACION DE VAPOR

### CALENTADORES DEAREADORES DEL AGUA DE ALIMENTACION

En un sistema de generación de vapor, éstos calentadores deareadores tienen dos propósitos: el aumentar la temperatura del agua de alimentación poniéndola en contacto directo con el vapor de escape de baja presión y remover a la mayoría de los gases disueltos indeseables. (ver el capítulo XIII).

Los primeros diseños sólo alcanzaban reducciones de oxígeno de hasta 0.3 cc/lit en el mejor de los casos, mientras que los actuales llegan a reducir el contenido de oxígeno hasta menos de 0.005 cc/lit. La mayoría de los deareadores operan a una presión positiva de 3 psig ó más.

### ECONOMIZADORES

Los gases de desecho que escapan por la chimenea provocan grandes pérdidas de calor en el sistema de generación de vapor. Un economizador consiste simplemente en un intercambiador de calor que va colocado en el pasaje de gas entre la caldera y la chimenea, y está específicamente diseñado para recuperar el calor de desecho de los productos de combustión. Generalmente por cada 10-11° F que se au-

mente la temperatura del agua de alimentación, el aumento de eficiencia es del 1%. Cuando un sistema cuenta con -- economizador, debe ser más cuidadoso el tratamiento del -- agua de alimentación para evitar problemas de tendencia -- del agua a formar incrustaciones ó a corroer con el aumen-- to de temperatura. Muchas plantas hacen pruebas a la en-- trada del economizador con objeto de comprobar la presen-- cia de 1-2 ppm de sulfito ó trazas de hidracina residual (0.01 a 0.05 ppm). (ver capítulos XVI y XVIII)

#### SISTEMAS DE PURGA

La purga del sistema es la remoción de una pequeña por-- ción de agua de calderas concentrada con el fin de mante-- ner un nivel máximo de sólidos disueltos y suspendidos en el sistema.

En la tecnología de las calderas, los ciclos de concentra-- ción se refieren al número de veces que ya sea el agua de repuesto ó el agua de alimentación se concentra en la cal-- dera.

Los ciclos de concentración se definen como el número de veces que se concentran los sólidos de un volumen dado de agua.

Por ejemplo, si un agua con 100 ppm de sólidos disueltos fuera evaporada hasta la mitad de volumen original, la -- concentración de sólidos disueltos sería 200 ppm y si éste volumen fuera una vez más evaporado hasta la mitad, la con-- centración de sólidos disueltos sería 400 ppm. Así que -- la concentración aumenta debido a que el peso del agua -- disminuye y el peso de los sólidos permanece constante.

Los ciclos de concentración son regulados por la veloci-- dad de purga; para reducir los ciclos de concentración -- debemos de aumentar la purga. Matematicamente.

$$\text{lbs de purga} = \frac{\text{lbs de agua repuesto}}{\text{ciclos de agua repuesto}}$$

o bien

$$\text{lbs de purga} = \frac{\text{lbs de agua alimentación}}{\text{ciclos de agua alimentación}}$$



Los ciclos de concentración de la caldera generalmente son determinados ya sea por los sólidos suspendidos, por los sólidos totales disueltos, por la alcalinidad total ó por el sílice. La máxima concentración permisible de cada uno de ellos esta establecida ya sea por guías estandar de la ABMA ó de ASME o bien por la experiencia.

Los ciclos de concentración pueden ser determinados midiendo las concentraciones de cloruros tanto en el agua de re- puesto (ó agua de alimentación) como en el agua de la cal- dera.

La purga puede ser continua, cerca de la superficie del -- agua en el domo de vapor ó intermitente, realizada en for- ma manual del domo de lodos. La purga superficial conti- nua tiene como fin mantener controlados los sólidos disuel- tos en el agua de caldera. La purga intermitente removerá los sólidos suspendidos de domo de lodo, donde los lodos -- se acumulan debido al diseño de los patrones de circula- -- ción. Con estos procedimientos se remueven tanto sólidos disueltos como lodos.

Sin lugar a dudas, la purga continua superficial represen- ta el control más económico y consistente de los sólidos - totales disueltos.

La purga manual generalmente es necesaria aún cuando se -- utilice la purga continua para controlar los ciclos de con- centración.

La purga de cualquier caldera es un fluido caliente y pre- surizado por lo que se deben tomar provisiones para su - - descarga segura y eficiente a la atmósfera.

## CALDERAS

Una caldera es un recipiente en el que continuamente se va poriza agua para formar vapor utilizando calor.

La gran variedad de diseños que existen de generadores de vapor se puede decir que no tienen limite.

El principal objetivo del diseño de las calderas es el de obtener la máxima eficiencia de absorción de calor. Otros objetivos son la producción de vapor puro adecuado para -- operación.

Los diversos diseños están basados en numerosos factores -

que involucran la selección y operación del generador de vapor; entre los que se incluyen la capacidad, tipo de combustible disponible, diseño de quemadores, condiciones de presión y temperatura, calidad del agua de alimentación, variaciones de carga y espacio disponible para la instalación.

## SOBRECALENTADORES

El vapor saturado que sale de los domos generalmente es enviado a los sobrecalentadores antes de que salga de la caldera. El sobrecalentador calienta al vapor por encima de la temperatura de saturación a la presión de operación de la caldera.

El vapor sobrecalentado contiene más BTU/lb que el vapor saturado y por lo tanto puede proporcionar mayor energía con menor consumo de combustible.

El agua de alimentación a calderas puede contener contaminantes que pueden causar depósitos, corrosión y arrastre.

Los depósitos afectan directamente a la transferencia de calor reduciéndola, lo cual aumenta el consumo de gas combustible, aumenta las temperaturas de pared y con el tiempo daños. Aunque los depósitos más peligrosos se dan en la caldera, también pueden causar problemas en las secciones que están antes y después de la caldera.

La corrosión no solo provoca daños en los puntos que ataca sino también produce niveles peligrosos de contaminación con óxidos metálicos los cuales a su vez forman depósitos en cualquier lugar.

Al igual que en cualquier sistema que maneje agua los problemas de formación de depósitos y corrosión están tan íntimamente relacionados que ambos deben ser corregidos ó prevenidos en forma efectiva si es que se desea obtener resultados satisfactorios.

Los arrastres dan como resultado problemas de depósitos, corrosión y/o erosión en el sobrecalentador, en las turbinas y en el sistema de condensado. Aún niveles extremadamente bajos de arrastre pueden causar daños y fallas al sistema.

En base a lo anterior, los tres principales objetivos del tratamiento de agua de calderas son:

- a) Evitar la formación de depósitos.
- b) Reducir la corrosión de los metales.
- c) Evitar el arrastre.

En un sistema agua-vapor todas las partes son interdependientes es por esto que al decir el tipo de tratamiento a usarse deberá considerarse al sistema como un todo.

Para mantener bajo control los principales problemas se cuenta con tres medios básicos.

- 1) Tratamiento externo del agua (de repuesto, condensado ó ambos) antes de que entre a la caldera para reducir ó eliminar sustancias químicas (como dureza y silice), gases ó sólidos.
- 2) Tratamiento interno del agua de alimentación a la caldera, del vapor ó de condensado con reactivos químicos adecuados.
- 3) Purga. Control de la concentración de sólidos en el agua de la caldera tirando ó purgando una porción de la misma.

#### 1) TRATAMIENTO EXTERNO

La mayoría de las operaciones unitarias para el tratamiento de agua (ver Tabla No. 49) pueden ser utilizadas en forma individual ó combinadas con otras con objeto de adaptar a cualquier suministro de agua para utilizarse en cualquier caldera.

Lo adecuado ó no de cada proceso de tratamiento disponible es juzgado por los resultados obtenidos y los costos que involucren.

#### Notas a la Tabla No. 49

- 1) Adición directa es la aplicación de sustancias químicas directamente al agua, permaneciendo los subproductos en solución.
- 2) En el proceso de precipitación, se puede reducir la dureza a una cantidad controlada de acuerdo con la dosis de hidróxido de calcio. Cuando se realiza suaviza

Y A B L A No. 49 PROCESOS DE TRATAMIENTO PARA AGUA DE REPUESTO A CALDERAS

IMPUREZA A REMOVER	ADICION	COAGULACION/ FLOCULACION	SEPARACION SOLIDOS/ LIQUIDOS	PRECIPITACION	ADSORCION	INTERCAMBIO IONICO	EVAPORACION	DESGASIFICACION	SEPARACION MEMBRANA
SOLIDOS SUSPENDIDOS	Na	10 mg/l	1mg/lit	10mg/lit	ESTOS PROCESOS REQUIEREN DE PRETRATAMIENTO PARA REMOSION DE SOLIDOS SUSPENDIDOS				
DUREZA	Na	Na	Na	REMOSION PAR-- CIAL NOTA 2	Na	D-21 NOTA 3		NOTA 5	
ALCALINIDAD	Puede ser dig minuida hasta cero o aumen- tada segun se requiera	NOTA 7	Na	REMOSION PAR-- CIAL NOTA 2	Na	NOTA 8		Na	
SILICE	Na	LIGERA REMO- SION	LIGERA RE- MOISION	REMOSION PAR-- CIAL NOTA 9	REMOSION - PARCIAL - NOTA 9	NOTA 10	NOTA 4	Na	
SOLIDOS DISUELTOS (SDT)	PUEDEN AUMEN- TAR NOTA 11	Na	Na	REMOSION PAR-- CIAL NOTA 2	Na	NOTA 12		Na	NOTA 6
ORGANICOS	NOTA 13	REMOSION -- PARCIAL NOTA 13	Na	REMOSION PAR-- CIAL NOTA 13	5 - 10%	REMOSION PARCIAL NOTA 14		Na	
CASES	PUEDEN DISMI- NUIR A CERO	PUEDE AUMEN- TAR NOTA 8	Na	NOTA 15	NOTA 16	NOTA 8		NOTA 17	

ción parcial con hidroxido de calcio unicamente se -  
remueve calcio, lo cual se logra adicionando suficien-  
te  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para que reaccione con la alcalini-  
dad del bicarbonato así como con el bioxido de carbo-  
no libre.

Al final del tratamiento, el contenido del agua cru-  
da será de:

- 1) Para el proceso en frio
  - a) Cuando alcalinidad mayor que contenido cal-  
cio.  
 $\text{Ca}^{2+} \approx .35 \text{ ppm}$
  - b) Cuando alcalinidad menor que contenido cal-  
cio.  
 $\text{CO}_3^{2-} \approx 35 \text{ ppm}$
  
- 2) Para el proceso en caliente.
  - a) Cuando alcalinidad mayor que contenido cal-  
cio.  
 $\text{Ca}^{2+} \approx 15 \text{ a } 20 \text{ ppm}$
  - b) Cuando alcalinidad menor que contenido cal-  
cio.  
 $\text{CO}_3^{2-} \approx 15 \text{ a } 20 \text{ ppm}$

La reducción de calcio es igual a la de carbonato debido  
a que se producen por la precipitación de  $\text{CaCO}_3$ .

Una mayor reducción de dureza requiere de la adición de -  
suficiente  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para que además reaccione con el mag-  
nesio, con la alcalinidad de bicarbonato y con el  $\text{CO}_2$  li-  
bre.

En este caso, al final del tratamiento

- 1) Para el proceso en frio:
  - a) Cuando la alcalinidad mayor que contenido -  
de dureza total.  
 $\text{Ca}^{2+} \approx 35 \text{ ppm}$

- b) Cuando la alcalinidad menor que contenido de dureza total
- $$\text{CO}_3^{2-} \approx 35 \text{ ppm}$$
- 2) Para el proceso en caliente.
- a) Cuando la alcalinidad mayor que contenido de dureza total
- $$\text{Ca}^{2+} \approx 15 \text{ a } 20 \text{ ppm}$$
- b) Cuando la alcalinidad menor que contenido de dureza total
- $$\text{CO}_3^{2-} \approx 15 \text{ a } 20 \text{ ppm}$$
- Cuando se adiciona  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  suficiente para obtener una alcalinidad de hidroxido de 10 ppm; el magnesio residual es de aproximadamente 30 ppm en el proceso en frío y de 2 a 3 ppm en el proceso en caliente.
- La reducción de sólidos totales es igual a la reducción de dureza además de una reducción que coincida con la reducción de sílice y materia orgánica.
- 3) Los residuos después del intercambio iónico varían con el análisis del agua, la dosis de regenerante y el método de aplicación del regenerante así como del arreglo de las unidades del sistema.
- 4) El agua de repuesto para un evaporador generalmente es tratada ya sea antes del evaporador o en el cuerpo del evaporador, el agua concentrada es similar a la de una caldera y el programa de tratamiento químico es similar al de una caldera.
- 5) Si el agua es desgasificada para remover al  $\text{CO}_2$  el balance químico puede ser alterado y puede precipitar la dureza en el desgasificador.
- 6) En los procesos a base de membrana, los sólidos que entran al sistema permanecen en la corriente salina a menos que hayan sido removidos en un pretratamiento. El grado de purificación varía con

el análisis de agua y características de la membrana como su selectividad iónica.

- 7) La alcalinidad puede ser reducida por coagulación con alumbre ó con sales de hierro; puede -- ser incrementada con aluminato ó puede perman-- cer constante si las dosis de alumbre y alumina-- to son balanceadas.
- 8) La alcalinidad es reducida mezclando los efluen-- tes de las unidades con zeolita de sodio y de hí drógeno (tratamiento de corriente dividida). -- Puede ser reducida hasta obtener cualquier resi-- dual deseado. La reducción de alcalinidad produ-- ce una concentración equivalente de CO<sub>2</sub> gaseoso el cual puede ser desalojado hasta un contenido de 5 a 10 ppm a temperatura ambiente o bien has-- ta cero ppm a temperatura de 100° C (212° F)
- 9) El silice residual puede ser predcuido del análi-- sis del agua y de la dosis de adsorbente aplica-- da durante el proceso de tratamiento. El rango de residuos va desde el 90% en el proceso en - - frío hasta tan pequeño como 5% en el proceso en caliente, dependiendo del adsorbente adicionado ó del magnesio precipitado por suavización con - Ca(OH)<sub>2</sub>.
- 10) En intercambio iónico, el silice es removido uni-- camente por las resinas aniónicas fuertes regenera-- das con caústico. Si la resina aniónica va a continuacion de una resina ciclo sodio, el sili-- ce residual puede ser 10% del alimentado; en caso de que la unidad aniónica sea parte de un dos-- mineralizador, se pueden obtener residuos tan ba-- jos como 0.01 ppm.
- 11) Algunas reacciones como las que se da entre el - sulfito de sodio y el oxígeno producen un subpro-- ducto soluble (sulfato de sodio) lo cual aumenta a los sólidos totales disueltos.
- 12) La reducción de sólidos disueltos por intercam-- bio iónico varía con los diversos procesos de in-- tercambio catiónico y aniónico. Cuando el trata-- miento es con resina ciclo sodio, no se modifi-- can los sólidos disueltos totales expresados - - como CaCO<sub>3</sub>, cuando el tratamiento es con zeolita ciclo hidrogeno, la reducción de sólidos totales es igual a la reducción de alcalinidad; cuando - el tratamiento es desmineralización, la reduc-- ción de sólidos totales es esencialmente completa

y los residuos dependen de la combinación de unidades del sistema de desmineralización.

- 13) La materia orgánica es reducida ya sea por coagulación como por suavización con  $\text{Ca(OH)}_2$ . Cuando se tienen más de 50 ppm de color orgánico, éste interfiere con la suavización con  $\text{Ca(OH)}_2$  a menos que sea contrarrestado por adsorción en carbón o por oxidación química. Es usual obtener aproximadamente un 30% de remoción de materia orgánica durante la clarificación o suavización con  $\text{Ca(OH)}_2$  en frío y del 50% en el proceso de precipitación en caliente. Estas eficiencias varían de acuerdo con los coagulantes seleccionados, el cloro, el permanganato o el carbón activado.

- 14) Resinas de intercambio iónico especiales pueden ser utilizadas para remover al color en forma similar al carbón activado, sin embargo, debido a que la materia orgánica tiende a acumularse en forma irreversible en las resinas aniónicas, se presentan serios problemas de operación.

La materia orgánica debe ser removida antes de que el agua entre a un sistema de desmineralización. La materia orgánica también interfiere con los procesos de membrana.

- 15) El dióxido de carbono es removido por el  $\text{Ca(OH)}_2$  en los suavizadores en frío y por desgasificación en la sección de esparcido de los suavizadores en caliente, el cual también reduce al contenido de oxígeno disuelto hasta un residuo de aproximadamente 0.5 ppm. El  $\text{H}_2\text{S}$  puede ser removido adicionando un metal pesado precipitante como son las sales de hierro y zinc.
- 16) Los gases de producen olor y sabor pueden ser removidos con carbón activado. El carbón activado también remueve al cloro residual a través de una reacción química.
- 17) Los desgasificadores utilizan aire para reducir al  $\text{CO}_2$  y al  $\text{H}_2\text{S}$  en un 90-95% por agotamiento, cuando el pH se mantiene por abajo de 7.0. Los deareadores a vacío hacen lo mismo con el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{S}$  pero también reducen al  $\text{O}_2$  a menos de 1.0 ppm. Los deareadores calentados con vapor remueven a todo el  $\text{CO}_2$  libre y reducen al  $\text{O}_2$  disuelto hasta 0.005 ppm.

El tratamiento de agua de caldera tiene como objetivo el control de una amplia gama de impurezas -



las cuales podemos clasificar en: sólidos suspen-  
didos, dureza, alcalinidad, silice, sólidos tota-  
les disueltos (STD), materia orgánica y gases. --  
La aplicabilidad de cada uno de los procesos unita-  
rios al acondicionamiento del agua de alimenta-  
ción a la caldera ya ha sido descrita.

#### SOLIDOS SUSPENDIDOS:

La remoción de sólidos suspendidos se lleva a cabo --  
por coagulación/floculación, filtración o precipita-  
ción; los otros procesos unitarios a excepción de la  
reacción directa requieren una previa remoción de sól-  
dos.

Por ejemplo, el agua que va a ser sometida a intercam-  
bio iónico debe contener menos de 10mg/l de sólidos -  
suspendidos para evitar el ensuciamiento del intercam-  
biador y problemas de operación.

#### DUREZA:

Varias operaciones unitarias remueven al calcio y al  
magnesio del agua (Tabla No. 49). El intercambia- --  
dor en ciclo sodio unicamente remueve dureza; otros -  
procesos proporcionan beneficios adicionales.

Cualquier selección entre el intercambio iónico y la  
precipitación química para operaciones de suaviza-  
ción en gran escala debe estar basada principalmente  
en consideraciones económicas.

Las condiciones del agua cruda y factores de opera-  
ción que favorecen el uso de intercambio iónico ciclo  
sodio son:

- 1) Niveles bajos de color y turbidez en el agua cruda.
- 2) Mucha dureza no asociada con la alcalinidad de --  
carbonato.
- 3) Dureza del agua cruda variable.
- 4) Equipo simple de operar, que no requiere mucha --  
atención.
- 5) No hay problemas de disposición de lodos.

Los factores que favorecen el uso de precipitación química son:

- 1) Que de cualquier manera el agua requiera clarificación.
- 2) Mucha dureza balanceada con la alcalinidad de carbonato.

**ALCALINIDAD:**

Es deseable tener algo de alcalinidad en el agua de caldera, de tal forma que rara vez se lleva a cabo la completa remoción de la alcalinidad del agua de repuesto a excepción del caso en que se desmineralice el agua.

También se requiere algo de alcalinidad para tener un ph óptimo en el agua de alimentación para evitar la corrosión de la tubería y equipo. El grado de reducción de alcalinidad requerida depende de los límites de control del agua de la caldera y de la calidad deseada del vapor.

**T A B L A No. 50**

Resumen de Procesos de Suavización de Agua.

PROCESO	Residuales mg/lt			
	DUREZA	ALCALINIDAD	SILICE	SDT
AGUA ORIGINAL	160	135	10	275
INTERCAMBIO CICLO SODIO	NO APRECIABLE	135	10	290
INTERCAMBIO CICLO SODIO E HIDROGENO	NO APRECIABLE	20	10	290
CORRIENTE DIVIDIDA	NO APRECIABLE	20	10	170
PARCIAL CON Ca(OH) <sub>2</sub> FRIO	75	50	9	190
CON Ca(OH) <sub>2</sub> EN CALIENTE-ZEOLITA	NO APRECIABLE	30	1	155

T A B L A No. 51

Procesos de reducción de alcalinidad.

PROCESO	Residuales mg/l			
	ALCALINIDAD	DUREZA	SILICE	SDT
AGUA ORIGINAL	135	160	10	275
ADICION DIRECTA DE ACIDO	20	160	10	290
CORRIENTE DIVIDIDA	20	NO APREC.	10	170
Na <sub>2</sub> X Y ANION (Cl)	20	NO APREC.	10	290
SUAVIZACION EN FRIO	50	75	9	190
SUAVIZACION EN CALIENTE	30	NO APREC.	1	155

- SILICE:

La concentración de sílice permisible en el agua de calderas depende de la presión de operación de las mismas (ver Tabla No. 52). No siempre es necesaria la reducción de sílice, especialmente si no hay turbinas a condensación total. Algunas veces, bajas -- concentraciones de sílice pueden producir en las calderas de baja presión con tratamiento de fosfatos, -- un lodo pegajoso. Se puede seleccionar un proceso -- de tratamiento para el agua de repuesto que proporcione la reducción de sílice requerido por el sistema de vapor. (Tabla No. 53)

T A B L A No. 52

Concentración de sílice en el agua de caldera.

PRESION DEL DOMO, PSIG.	Concentración de sílice, mg/lt (LIMITES RECOMENDADOS)
0 - 300	150
301 - 450	90
451 - 600	40
601 - 750	30
751 - 900	20
901 -1000	8

T A B L A No. 53

Proceso para reducción de sílice

PROCESO	Residuos mg/lit			
	SILICE	DUREZA	ALCALINIDAD	SDT
AGUA ORIGINAL	10	160	135	275
CAL EN FRIO Y SALES DE HIERRO	6	110	35	225
CAL-CARBONATO EN FRIO	7-8	65	65	210
CAL-CARBONATO EN CALIENTE	1	17	40	145
Na <sub>2</sub> X - INTERCAMBIADOR ANIONICO	1	NO APREC.	20	290
DESMINERALIZACION	0.05	NO APREC.	1-2	1-2

- SOLIDOS TOTALES DISUELTOS:

Algunos procesos de tratamiento aumentan los sólidos disueltos adicionándole al agua subproductos solubles. La suavización con zeolita ciclo sodio aumenta los sólidos en virtud que sustituye iones calcio y magnesio (pesos equivalentes 20 y 12.2) por iones sodio (peso equivalente 23). Los procesos que reducen a los sólidos disueltos tienen diversos grados de eficiencia. Generalmente, la reducción de sólidos disueltos es realizada a través de la reducción de varios contaminantes. Ver Tabla No. 54.

T A B L A No. 54

Reducción de sólidos totales disueltos.

PROCESO	Residuos mg/l			
	SDT	DUREZA	ALCALINIDAD	SILICE
AGUA ORIGINAL	275	160	135	10
CORRIENTE DIVIDIDA	170	NO APREC.	20	10
SUAVIZACION CON CAL EN FRIO	190	75	50	9
CAL-CARBONATO EN CALIENTE	145	17	40	1
CAL CARBONATO-ZEOLITA	155	NO APREC.	30	1
DESMINERALIZACION	1-2	NO APREC.	1-2	0.05

## MATERIA ORGANICA

En general, la clasificación materia orgánica solo es un término cualitativo e incluye a una amplia variedad de compuestos los cuales rara vez son analizados como materiales específicos. Los problemas en los sistemas de las calderas que se atribuyen a la materia orgánica, casi siempre se deben a materia orgánica arrastrada por el retorno de condensado más que a contaminantes en el agua de repuesto.

## GASES DISUELTOS

Generalmente se utilizan desgasificadores mecánicos más que métodos químicos para remover los gases del agua. Los desgasificadores con ventilador son los más utilizados para remover el  $\text{CO}_2$  a temperatura ambiente siguiéndole las unidades de intercambio iónico ciclo hidrógeno. Los desgasificadores a vacío producen la misma remoción de  $\text{CO}_2$  pero además reducen el  $\text{O}_2$  a menos de 0.5 a 1.0 mg/lit lo cual da protección contra la corrosión, especialmente cuando el desgasificador a vacío es parte de un sistema de desmineralización. Los desgasificadores con vapor de "lavado" también llamados deareadores generalmente producen un efluente libre de  $\text{CO}_2$  y con concentraciones de 0.005 a 0.01 mg/l de  $\text{O}_2$  y la reacción directa de éste pequeño residuo con sulfito catalizado o hidracina elimina completamente al  $\text{O}_2$  y evita la corrosión en la sección precaldera.

Además del tratamiento al agua de repuesto para la caldera, un agua de alimentación de calidad aceptable puede requerir de limpiar al condensado para proteger al sistema de la caldera especialmente si el condensado contiene aceite.

Las calderas que necesitan agua desmineralizada de alta calidad también requieren de condensado de alta calidad.

En algunas plantas operan calderas tanto de alta como de baja presión, entonces toda el agua para la caldera de alta presión puede ser alimentada después de desmineralizada y el condensado de baja calidad puede ser segregado para ser alimentado a la caldera de baja presión.

Usualmente para tratamiento de condensado aceitoso se utilizan filtros septum y los filtros de antracita con precapa y floculo producido por alumbre y alumina

to de sodio también son efectivos. Sin embargo el ph del condensado debe ser controlado en el rango de 7 a 8 para evitar que se solubilice el flóculo de alumina. El condensado contaminado con productos de corrosión y fugas internas de agua dura es limpiado pasandolo a través de intercambiadores ciclo sodio de alta velocidad especialmente diseñados, los cuales se utilizan para tratar condensado con temperaturas de hasta - - 300° F (149° C)

Los condensados muy contaminados de proceso como los que se producen en la industria del papel de pulpa y en las refinerías petroleras, tienen problemas especiales para utilizarlos como agua de alimentación a calderas ya que generalmente su composición es variable y pueden contener compuestos orgánicos complejos y iones poco comunes como cianuros, tiocianatos y sulfatos.

#### - TRATAMIENTO INTERNO

Como ya se mencionó antes, la formación de incrustaciones dentro de la caldera puede ser controlada a través de cualquiera de los siguientes programas: - coagulación (carbonato, fosfato residual, quelación ó fosfato coordinado)

#### - PROGRAMA DE COAGULACION

En este proceso, carbonato de sodio, hidroxido de sodio o ambos son adicionados al agua de la caldera para completar la alcalinidad del agua de repuesto la cual no haya sido suavizada. El carbonato causa la deliberada precipitación del carbonato de calcio bajo condiciones controladas y favorables, evitando que se deposite en otros puntos en forma de incrustación. Este tratamiento unicamente se utiliza en calderas que son alimentadas con agua de alto contenido de dureza y con presión de operación menor a 250 psi.

#### - PROGRAMA FOSFATO

Cuando la presión de operación de la caldera es mayor a 250 psi, no es deseable tener altas concentraciones de lodo. En estas calderas, la dureza del agua de alimentación debe limitarse a 60 mg/l y se -

prefiere utilizar al programa fosfato. El programa fosfato también se utiliza en calderas con presiones menores a 250 psi alimentadas con agua de re-  
puesto suavizada.

#### PROGRAMA QUELANTE

Un quelante es una molécula con bajo peso molecular y solubles en agua; la ventaja de este tratamiento es que minimiza la purga; sin embargo su alto costo comparado con el de los fosfatos generalmente limita su uso de los quelantes a aguas de alimentación con baja dureza. Además su uso se limita a calderas con presiones menores a 1500 psi debido a que a altas temperaturas se corre el peligro de que la molécula se rompa y aumente el peligro de corrosión.

La adición de polimeros como agentes de control para incrustación aumenta la efectividad de los programas quelantes.

También se puede reducir el potencial de corrosión disminuyendo la dosis de quelante por debajo de los requerimientos teóricos de tal forma que no exista quelante residual en el agua de la caldera.

#### PROGRAMA FOSFATO COORDINADO

En calderas de alta presión, con altas velocidades de transferencia de calor, el programa de tratamiento interno debe no contribuir o contribuir con pocos sólidos. Además conforme aumenta la presión de operación de la caldera aumenta el potencial de ataque caústico al metal de la caldera de tal forma -- que debe ser disminuida la alcalinidad caústica libre. Cuando se tienen estas condiciones se selecciona un programa fosfato coordinado. Este programa difiere del programa fosfato estandar en que el fosfato es adicionado para obtener un ph dentro de un rango controlado así como para reaccionar con el calcio si llegara a entrar dureza en la caldera.

Para obtener un control eficiente con el programa fosfato coordinado, el agua de alimentación debe -- ser extremadamente pura y de calidad consistente.

Además de controlar incrustaciones y depósitos, el tratamiento interno debe controlar también los -- arrastres y ya que un alto porcentaje de arrastre -

es causado por el espumamiento, por lo que comunmente este problema es resuelto por la adición de anti-espumante al agua de alimentación a calderas.

En las calderas, los lodos pueden asentarse formando depósitos, los cuáles son un serio problema de incrustación. Para éstos depósitos se utilizan químicos como almidones, lignitas y taninos para acondicionar a las partículas que contiene el agua para que no formen grandes cristales que pueden precipitar sino que permanezcan pequeñas y dispersas.

A presiones intermedias también se utilizan como dispersantes efectivos a polimeros termicamente estables como los carboxilatos aniónicos. Generalmente un medio alcalino aumenta la efectividad de todos los dispersantes.

Algo relacionado con los arrastres es que afectan a la calidad del vapor ya que es contaminado en la caldera. Para propósitos prácticos, la reducción de sílice con tratamiento externo y la purga son los únicos medios para evitar el  $\text{SiO}_2$  excesivo que puede afectar a los alabes de las turbinas.

La alcalinidad de hidróxido ayuda a reducir la alcalinidad de sílice.

El oxígeno es el principal responsable de la corrosión en los sistemas de calderas y aunque la deaeración lo reduce a una baja concentración no lo elimina. Después de la deaeración se debe aplicar hidracina ó sulfito para secuestrar al  $\text{O}_2$  y mantenerlo así en el agua de caldera.

#### PURGA

Independientemente del tipo de tratamiento utilizado para procesar al agua de repuesto, el agua de alimentación a la caldera todavía contiene concentraciones medibles de impurezas; además el tratamiento interno químico del agua de la caldera también le añade sólidos. El resultado neto de las impurezas que continuamente están siendo adicionadas al agua y de la salinidad de agua pura, es que constantemente aumenta el nivel de sólidos disueltos en el agua de la caldera. Existe una concentración límite para cada componente del agua de la caldera. Para evitar el exceder dichos límites el agua de caldera es sacada como purga y descargada al drenaje. Tablas No. 55, 56 y 57.



T A B L A No. 55

Limites de control en Agua de Caldera \*

Calderas tipo domo utilizando agua de alimentación (no deionizada).

	PRESION (PSI)					
	150	300	600	900	1200	1500
SDT (MAX)	4000	3500	3000	2000	500	300
POSFATO (COMO PO <sub>4</sub> ) +	30-60	30-60	20-40	15-20	10-15	5-10
HIDROXICO (COMO CaCO <sub>3</sub> )	300-400	250-300	150-200	120-150	100-120	80-100
SULFITO	30-60	30-40	20-30	15-20	10-15	5-10
SILICE (COMO SiO <sub>2</sub> ) MAX ‡	100	50	30	10	5	3
FIERRO TOTAL (COMO Fe) MAX	10	5	3	2	2	1
ORGANICOS	70-100	70-100	70-100	50-70	50-70	50-70

\* Calor desprendido menor a 150 000 Btu/HR/pie<sup>2</sup>

+ Cuando las condiciones lo permitan, los quelantes (EDTA 6 NTA) - - pueden ser utilizados en lugar de los fosfatos para obtener un -- efecto solubilizante y no precipitante de la dureza.

En algunos programas, se utilizan juntos el fosfato y el Quelante. Cuando se debe tener Quelante residual en la caldera, los limites de control recomendados son: 1) para calderas con presión menor a 400 psi: 4 a 8 mg/lit, 2) para 401 a 600 psi: 3 a 6 mg/lit; 3) para 601 a 1000 psi: 3 a 5 mg/lit (todos los residuales son como CaCO<sub>3</sub>).

‡ Ver la Tabla No. 52

T A B L A No. 56

Límites de control en el agua de caldera \*

Calderas tipo domo con agua de alimentación de alta pureza (deionizada).

	PRESION (PSI)					
	HASTA 600	900	1200 <sup>†</sup>	1500	1800	2400
SDT (MAX)	UTILIZAR	500	300	200	100	50
POSFATO (COMO PO <sub>4</sub> )	LOS MISMOS	15-25	15-25	5-10	5-10	5-10
PH	QUE TABLA	9.8-10.2	9.8-10.2	9.4-9.7	9.4-9.7	9.4-9.7
SILICE (COMO SiO <sub>3</sub> )	No. 55	10	5	2	1	0.25
FIERRO TOTAL (COMO Fe)		2	2	1	0.5	0.2
HID RACINA (COMO N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )		0.04-0.06‡	0.04-0.06‡	0.04-0.06‡	0.04-0.06‡	0.04-0.06‡

\* Calor desprendido menor a 150 000 BTU/HR/pie<sup>2</sup>

‡ Residuos de hidracina en el agua de alimentación justo antes de la caldera, por ejemplo a la entrada del economizador.

T A B L A No. 57

Resumen de controles

(Todas las concentraciones en mg/lt)

FACTOR	AGUA	AGUA	LIMITE	CICLOS	MAX
	REPUES TO	ALIM.	CALDERA *	AGUA ALIM.	
STD	150	75	2000	26.7	
SiO <sub>2</sub>	3	1.5	10	6.7	
ALCALINIDAD	20	10	150+	15	

\* De la Tabla 55

+ Suponiendo que el 90% de la alcalinidad es hidroxido, una alcalinidad de hidroxido promedio de 135 mg/lt corresponde a una alcalinidad total promedio de 150 mg/lt. Ya que el silice es controlado, la purga es:

PURGA: 100 = 15% DEL AGUA ALIMENTA  
CICLOS CONCENTRACION DA

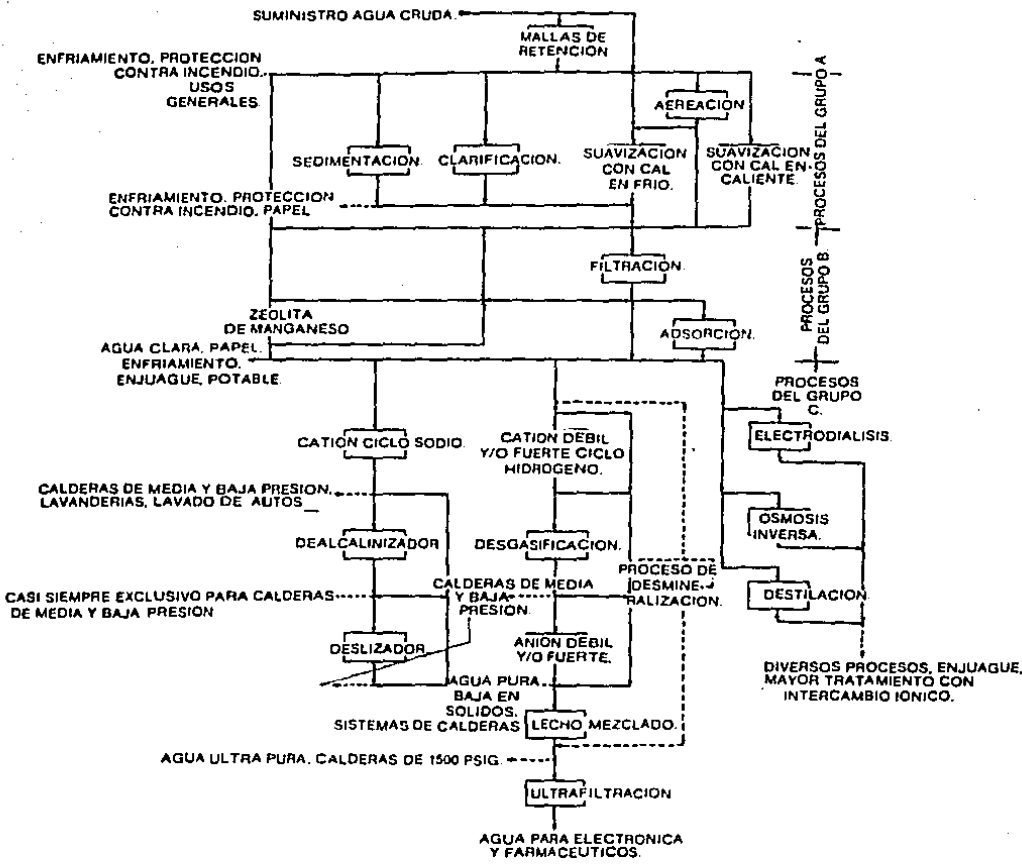


FIGURA NO. 74: PROCESOS DE TRATAMIENTO EXTERNO DE AGUA.

T A B L A No. 58

IMPUREZAS A REMOVER	SOLIDOS SUSPENDIDOS			SOLIDOS DISUELTOS					
	MAYORES A 100 MICRAS	ENTRE 100 Y 10 MICRAS	MENORES A 10 MICRAS	CALCIO Y MAGNESIO	SODIO	CLORUROS Y SULFATOS	CARBONATOS	BICARBONATOS	SILICE
MALLAS RETENEDORAS	APLICA	N.A.	N.A.	-	-	-	-	-	-
SEDIMENTACION	R.T.P.	R.T.P.	N.A.	-	-	-	-	-	-
CLARIFICACION (COAGULACION, FLOCULACION)	R.T.P.	R.T.P.	APLICA	-	-	-	-	-	-
FILTRACION	R.T.P.	INFLUENTE c/5 a 50ppm	N.A.	-	-	-	-	-	-
ULTRAFILTRACION	R.T.P.	R.T.P.	MAYORES - DE 0.1 MICRAS	-	-	-	-	-	-
ADSORCION	R.T.P.	R.T.P.	OLOR, COLOR Y SABOR	-	-	-	-	-	-
SUAUZACION CAL-CARBONATO (EN FRIO)	-	-	-	EFLUENTE 5ppmCa <sup>2+</sup>	AUMEN- TA	NA	EFLUENTE 5ppmCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	APLICA	APLICA
SUAUZACION CAL-CARBONATO (EN CALIENTE)	-	-	-	EFLUENTE 15-20ppm Ca <sup>2+</sup>	AUMEN- TA	NA	EFLUENTE 15-20ppm CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	APLICA	APLICA
RESINA CATIONICA FUERTE (CICLO SODIO)	-	-	-	APLICA	AUMEN- TA	NA	NA	NA	NA
RESINA CATIONICA FUERTE (CICLO HIDROGENO)	-	-	-	APLICA	APLICA	NA	NA	NA	NA
RESINA ANIONICA DEBIL	-	-	-	R.T.P.	R.T.P.	APLICA	NA	NA	NA
RESINA ANIONICA FUERTE (CICLO HIDROXIDO)	-	-	-	R.T.P.	R.T.P.	APLICA	APLICA	APLICA	APLICA



## T A B L A No. 59

	A	B
CALCIO ppm Ca CO <sub>3</sub>	126	106
MAGNESIO ppm Ca CO <sub>3</sub>	171	51
SODIO ppm CaCO <sub>3</sub>	80	72
TOTAL CATIONES ppm CaCO <sub>3</sub>	377	229
BICARBONATOS ppm CaCO <sub>3</sub>	187	132
CARBONATOS ppm CaCO <sub>3</sub>	-	-
CLORUROS ppm CaCO <sub>3</sub>	54	57
SULFATOS ppm CaCO <sub>3</sub>	136	40
TOTAL ANIONES ppm CaCO <sub>3</sub>	377	229
DUREZA TOTAL ppm CaCO <sub>3</sub>	297	157
ALCALINIDAD A ppm CaCO <sub>3</sub>	187	132
ALCALINIDAD B ppm CaCO <sub>3</sub>	-	-
DUREZA NO CARBONATADA	110	25
BIOXIDO DE CARBONO ppm CO <sub>2</sub>	12	15
SILICE ppm SiO <sub>2</sub>	25	15

A Agua de pozo

B Agua superficial

T A B L A No. 60

Límites recomendados para el agua de alimentación a Caldera independiente de la presión (un solo paso)

Sólidos totales disueltos:	0.10 ppm max
Sólidos suspendidos	Cero
Dureza	Cero
Caústico libre	Cero
Oxígeno disuelto	Cero
Dióxido de carbono	Mínimo, preferible cero
Silice total (como SiO <sub>2</sub> )	0.01 ppm max
Hierro total (como Fe)	0.01 ppm max
Cobre total (como Cu)	0.005 ppm max

Valor pH-Ajustarlo para obtener máximo 0.01 ppm de Fe. normalmente - se requiere valores de pH entre 8.5 y 9.5 medidos a 77° F

Fuente: Steam. The Babcock & Wilcox Co. 1963  
Concentraciones del agua de Calderas

(ABMA ESTANDAR)

PRESION OPERACION (psig)	SOLIDOS TOTALES (ppm)	ALCALINIDAD TOTAL (ppm)	SOLIDOS (ppm) SUSPENDIDOS
0-300	3500	700	300
301-450	3000	600	250
451-600	2500	500	150
601-750	2000	400	100
751-900	1500	300	60
901-1000	1250	250	40
1001-1500	1000	200	20
1501-2000	750	150	10
2001 y mayor	500	100	5

Fuente: C-E Fuel Burning and Steam Generating Handbook 1979  
Reporte B & W Calderas 1500 #g.

	AGUA ALIM.	AGUA CALD.
pH 77°	7.-9.5	10.5-11
alcal (ppm Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	10-30*	100-300
dureza (ppm CaCO <sub>3</sub> )	0	0
Oxígeno (ppm)	0.02	0
Sólidos totales (ppm)	87 max *	500
Silice (ppm)	0.8	8
Fosfatos (ppm como PO <sub>4</sub> )	0	5-10
Sulfito de Sodio	15 *	5-15



	AGUA ALIM.	AGUA CALD.
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ppm)	0.05 *	0.5
Aceite	0	0
Fe total	0	0
Cu total	0	0
Al total	0	0
Conductividad /cm A 25° C	0.25	2.5

Tolerancia de Sílice en el agua de alimentación contra presión para calderas con domo produciendo vapor con menos de 0.002 pm de SiO<sub>2</sub>.

Presión (psig)	SiO <sub>2</sub> en agua caldera conc. ppm	SiO <sub>2</sub> en agua alim. 5% purga y 20 conc.
600	35 A 50	1.7 A 2.5
800	15 A 20	0.8 A 1.0
1000	5 A 8	0.3 A 0.4
1500	2 A 3	0.1 A 0.15
2000	0.8 A 1.2	0.04 A 0.06
2500	0.2 A 0.4	0.02 A 0.04
3000	0.1 A 0.2	0.005 A 0.01

Fuente: "Demineralization By ion Exchange" Applebaum 1968.

Tolerancias sugeridas en el agua de Caldera  
Contra presión para Calderas de Domo (ABMA)

PRESION CALDERA (psig)	SOLIDOS TOTALES (ppm)	ALCALINIDAD CaCO <sub>3</sub> ppm	SILICE SiO <sub>2</sub> ppm
0 A 300	3500	700	50 A 75
301 A 450	3000	600	40 A 50
451 A 600	2500	500	35 A 45
601 A 750	2000	400	25 A 35
751 A 900	1500	300	8 A 20
900 A 1000	1250	250	5 A 10
1001 A 1500	1000	200	2 A 5
1501 A 2000	750	150	0.8 A 3
2001 Y MAS	500	100	0.1 A 1.2

Sílice (10 conc.)

Calderas 1500 psig, 850 psig, 650 psig.

P.op.  
psig.

650  
850  
1500

REQUERIDO

3.5 ppm  
2.0 ppm  
0.08 ppm

AGUA DESM.

0.1 ppm  
0.1 ppm  
0.1 ppm

AGUA PULIDA

0.01 ppm  
0.01 ppm  
0.01 ppm

**XXI. ESQUEMA GENERAL DE SELECCION DE UN SISTEMA DE TRATAMIENTO DE AGUA PARA USO INDUSTRIAL**

La Figura No. 74 muestra un esquema resumido de las -- operaciones unitarias que se han descrito así como de las diversas secuencias ó trayectorias que se pueden -- seguir para acondicionar al suministro de agua según -- el uso final que se le de.

El esquema presentado; junto con los temas desarrollados no son exhaustivos, sin embargo, pueden ser de -- gran utilidad para que el ingeniero de proyecto pueda tener una idea bien definida acerca de:

- a) Los parámetros que rigen el comportamiento del -- agua en los sistemas de agua de enfriamiento y de generación de vapor y sus repercusiones.
- b) Los posibles tratamientos para los problemas que -- se presentan en dichos sistemas y
- c) Los parámetros que rigen el comportamiento de cada tratamiento.

## XXII. CONCLUSIONES

A través del trabajo desarrollado podemos concluir lo siguiente:

- a) Cada día son más estrictos los requerimientos de ca lidad para las aguas de alimentación tanto a sistemas de enfriamiento de agua como de generación de vapor.
- b) Cada día es más difícil encontrar un suministro natural de agua cuya calidad se apege a dichos requerimientos.
- c) El acondicionamiento de los suministros de agua puede ser llevado a cabo de diversas formas obteniendo se al final la misma calidad de agua.
- d) La selección del sistema de tratamiento no sólo debe contemplar la calidad disponible y la requerida del agua sino también otros conceptos como son reactivos y servicios de operación y manejo de efluentes o desechos.
- e) Considero que siendo el tratamiento del agua una -- parte tan importante en la generación de servicios y fuerza de las instalaciones industriales, es necesario que el ingeniero de proyecto tenga una visión general del mismo con objeto de ser adecuadamente -- proyectada esta sección.
- f) Finalmente es importante no olvidar que toda selección de tratamiento no sólo debe estar basada en -- una selección técnica sino también y principalmente en una evaluación económica.

- 1 Drew Chemical Corporation  
"Principles of Industrial Water Treatment"  
USA. 1979 3a. Edición
- 2 Sheppard T. Powell  
"Acondicionamiento de Aguas para la Industria"  
LIMUSA  
México 1974 1a. Edición
- 3 Sánchez P. y Asociados Consultores  
Curso Básico sobre Tratamiento de Aguas -  
Nuevas para Uso Industrial  
México 1986
- 4 Samuel B. Applebaum  
"Deminerlization by Ion Exchange"  
Academic Press  
1968
- 5 Alfonso Zavala Deussage  
Curso de Tratamiento de Agua  
Petróleos Mexicanos  
1980
- 6 Rodolfo R. Reyes Zavala  
Criterios de Diseño de Sistemas de Pretra-  
tamiento y Tratamiento de Agua  
IMIQ  
1981
- 7 Pfaudler Permutit  
Seminario de Tratamiento de Agua
- 8 Bufete Industrial  
Curso de Tratamiento de Agua
- 9 Petróleos Mexicanos  
Normalización de Tratamiento de Agua  
S.P.C.O.

- 10 **Nalco**  
**Principios Básicos del Tratamiento de Agua**  
**para Calderas**  
**Nalco de México, S. A. de C. V.**
  
- 11 **Nalco Chemical Co.**  
**The Nalco Water Handbook**  
**Mc Graw-Hill Book Company**  
**1979**
  
- 12 **Walter J. Weber, Jr.**  
**"Physicochemical Processes for Water Quality**  
**Control"**  
**Wiley-Interscience**  
**1972**
  
- 13 **Cochrane Water Conditioning, Limited**  
**"Cochrane Technical Training Manual"**  
**EUA**
  
- 14 **Rohm and Haas Company**  
**"Engineering Manual for the Amberlite Ion**  
**Exchange Resins"**