

9
lej.

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**



Facultad de Estudios Superiores
" Cuautitlán "

**OPTIMIZACION DE LA DETERMINACION DE CAPACIDAD DE
INTERCAMBIO CATIONICO TOTAL PARA SUAVIZADORES
REGENERADOS CON SALMUERA**

T E S I S

Que para obtener el Título de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a

JOSE MANUEL GIL VALLE



Director de Tesis:
M.C. Francisco Delgado Reyes

1 9 8 8

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

INDICE

CAPITULO I : RESINAS INTERCAMBIADORAS.

A. Panorama Histórico	(3)
B. Que son, clasificación y usos.	(7)
C. Propiedades físicas y químicas.	(13)
D. Problemas más comunes en resinas de intercambio iónico.	(18)

CAPITULO II : SUAVIZACION.

A. El ciclo hidrológico y tipos de impureza en el agua.	(21)
B. Dureza en el agua: Depósitos minerales y corrosión localizada.	(26)
C. Técnicas de suavización.	(38)
D. Suavizadores industriales.	(48)

CAPITULO III : METODO Y FUNDAMENTO.

A. Introducción.	(51)
B. Bases teóricas.	(51)
C. Método y diseño experimental.	(53)

CAPITULO IV : PRESENTACION DE RESULTADOS.

A. Tabla de datos.	(56)
B. Tratamiento de datos.	(58)

CAPITULO V : CONCLUSIONES.

CAPITULO VI: BIBLIOGRAFIA.

APENDICES.

INTRODUCCION

La optimización de un proceso industrial es siempre de gran valor, dado que, al aumentar la eficiencia de éste habrá una utilidad mayor, ya sea, debido a la reducción en el tiempo de manufactura, costo de producción, costo de mantenimiento o en un momento dado en una mayor-aceptación del cliente hacia el producto.

Este trabajo está enfocado a contribuir en la optimización de un proceso usado en un gran número de industrias: La suavización o eliminación de dureza del agua, usando resinas intercambiadoras de cationes.

Este proceso, es de gran importancia en el área de servicios y de mantenimiento industrial, dado que de no eliminarse la dureza, formará depósitos minerales en las tuberías y equipos afectando la transferencia de calor, el área de flujo o taponamiento de la misma (lo que podría causar una explosión).

Así éste estudio tiende a proveer información que ayude en un momento dado, a hacer más eficiente la determinación de cada corrida (cálculo del tiempo que requerirá la resina para agotarse) , la cual deberá ser máxima, pero sin dejar pasar una cantidad de dureza que pudiera causar efectos negativos de consideración en el proceso.

Las fuentes autorizadas nos informan sobre la forma de determinar la capacidad de intercambio catiónico (3) , que es el fundamento para la determinación del intervalo de agotamiento de la resina, la cual está basada en la utilización de un regenerante ácido por lo que el efluente de la resina en condiciones de trabajo normal será ácido. Pero éste hecho no resulta práctico en un suavizador industrial ya que al haber desechos ácidos, habría corrosión en el equipo posterior al

suavizador, para evitar esto se usa como regenerante la salmuera (solución concentrada de cloruro de sodio). Es aquí donde se origina el cuestionamiento, ya que a través de la práctica, se sabe que a mayor número atómico y a mayor valencia, el potencial de intercambio aumenta (10), así comparando los potenciales de algunos regenerantes con el calcio se tiene:



Lo cual indica que los iones hidronio y sodio serán reemplazados por el calcio, así mismo se observa que el potencial de intercambio del ion sodio es mayor que el del hidronio.

En apoyo a lo anterior, hay que señalar que respecto a la acidez, el ión hidronio baja su potencial de intercambio a medida que se forman ácidos más fuertes con la resina (9), y sabiendo que para resinas catiónicas fuertemente ácidas tipo gel se tienen grupos funcionales del tipo:



El cual tiene un pKa correspondiente a un ácido fuerte, hace la hipótesis sobre la diferencia de potenciales y las consecuencias de éste hecho sobre el tiempo de corrida.

De acuerdo a lo anterior, si para una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida tipo gel, que se use en un suavizador se calcula su capacidad de intercambio catiónico (usando un regenerante ácido), éste dará un tiempo teórico de corrida en base a la concentración de dureza del influente, pero en realidad la capacidad de intercambio bien podría ser menor ya que el regenerante es una salmuera y por lo tanto la corrida sería de menor tiempo.

Así, son éstas las razones por las que se propone éste estudio experimental.

CAPITULO I

RESINAS INTERCAMBIADORAS

A. PANORAMA HISTORICO.

Los primeros trabajos sobre el intercambio iónico, se reportaron a mediados del siglo pasado en el área de la agricultura (1). Es bien conocido, que los fertilizantes cuando son aplicados al suelo se disuelven con la lluvia. La cuestión que inquietaba a los investigadores era como los nutrientes no se perdían después de una fuerte lluvia filtrándose a través del suelo. ¿ Como era que éstos nutrientes disueltos alcanzaban las raíces de las plantas ? .

Los químicos sospechaban que algunas sustancias que estaban presentes en el suelo reaccionaban con las sales sueltas y eran detenidas en reserva hasta que las raíces podían absorberlas. La primera demostración de tal reacción fue hecha por dos químicos ingleses; Thomson y Way (1), reportando que cuando una solución fertilizadora que contenía amoníaco era pasada a través de una columna de laboratorio empacada con tierra de cultivo, el suelo retenía al amoníaco intercambiándolo con calcio, el cual se encontró en los efluentes, ellos pensaban sin embargo que el intercambio procedía siempre en esa dirección y no en sentido inverso. Un químico alemán, Eichorn (11), en 1858 fue el primero en probar que las reacciones de intercambio eran reversibles, esto sugirió la posibilidad de "regenerar" la resina, lo cual es la restauración de un material de intercambio exhausto a su estado original por contacto con una sustancia química que lo regene-

nera.

El siguiente descubrimiento importante se efectuó en 1905, cuando se descubrió el proceso de suavización de agua con materiales de intercambio catiónico llamados zeolitas. El nombre de zeolita viene del griego *zein* y *lithos*, que significa piedra que hierve. Alrededor de dos siglos antes Cronell (1), un geólogo suizo usó por primera vez éste nombre para ciertos minerales silíceos los cuales se deshidrataban con calentamiento.

Eichorn (11) usó tales zeolitas naturales en su investigación de intercambio iónico, el nombre de zeolita fue adoptado por Guns (11) , para designar materiales de intercambio sintético, y continúa en uso actualmente en la suavización del agua y el término más general de intercambiador catiónico es más usado para desmineralización.

El primer material sintético que se usó para intercambio catiónico fue hecho por la fusión de caolín, soda y arena en un horno de vidrio típico pero no duraba mucho.

El método de fusión fue reemplazado por un proceso de precipitación en el cual un material de intercambio de base silicea fue producido a partir de soluciones de aluminato de sodio, silicato de sodio y sulfato de aluminio. El resultado fue un gel sólido el cual era parcialmente secado y después precipitado en agua para formar gránulos irregulares, produciéndose un aluminio silicato de sodio, de fórmula general $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\text{Si} \times \text{H}_2\text{O}$. Era una resina muy fácil de ser atacada por aguas agresivas que tuvieran un pH menor de 6.8. Así era usado solamente como un intercambiador de sodio para la suavización del agua.

Posteriormente fueron descubiertos depósitos naturales de arena silicea o glauconita con propiedades de intercambio iónico. Los cuales sometidos a una limpieza adecuada y una estabilización química probaron ser un material de intercambio satisfactorio, era también aluminosilicato de sodio, pero era menos sensitivo a las aguas agresivas. Este tipo de resinas ha sido reemplazado por resinas orgánicas no silíceas las cuales tienen una gran capacidad de intercambio

El proceso utilizando la zeolita de sodio, fue muy exitoso ya que tiene un gran número de importantes ventajas sobre el viejo método de suavización de cal - carbonato para el agua. La reacción de intercambio toma lugar automáticamente y sin necesidad de alimentar químicos al agua. No forma precipitados que requieran sedimentación o filtración consecuentemente no hay problema de lodos, además es rápido. El suavizado es mucho más completo, tanto que el efluente solo contiene trazas de dureza aproximadamente a lo que sería " cero dureza ". Finalmente el costo de las operaciones es muy bajo, como resultado, hay miles de unidades suavizadoras instaladas en industrias y plantas de potencia en los pasados 50 años (1).

El proceso de zeolita de sodio tiene ciertas limitaciones, ya que intercambia solo calcio y magnesio por sodio y deja los aniones sin cambiar. El agua suavizada de ésta forma, contiene alcalinidad por bicarbonatos, sulfatos, cloruros y silicio que están presentes en el agua madre. Estos aniones, particularmente el bicarbonato combinado con el catión sodio (NaHCO_3) causa dificultades en algunas aplicaciones industriales: cuando el agua suavizada así se usa en la manufactura del hielo, los bloques de hielo se rompen fácilmente. Cuando el agua suavizada en zeolitas se utiliza para alimentar calderas, el bicarbonato de sodio se descompone en sosa cáustica y ácido carbónico, lo cual originará corrosión en el equipo. Así también contendrá sílice extraído de la resina (zeolita), cuando las aguas madres con bajo contenido de sílice han sido tratadas. Estas dificultades llevaron a la investigación y desarrollo de una segunda clase de intercambiadores iónicos: El intercambiador de cationes de hidrógeno. El proceso, en donde el hidrógeno toma el lugar de sodio convierte todas las sales a sus ácidos correspondientes, así los bicarbonatos de sodio son cambiados a ácido carbónico, éste se disocia en CO_2 y agua. El dióxido de carbón siendo un gas es removido por aereación, de ésta manera la alcalinidad por bicarbonatos fue enteramente removida (8).

El regenerante del intercambiador sin embargo, ahora tendrá que ser un ácido y los intercambiadores de cationes en esos tiempos eran desafortunadamente solubles en ácido. Así un nuevo intercambiador tu-

vo que ser encontrado; uno que se adaptara al proceso de intercambio para cationes de hidrógeno.

El primer intercambiador exitoso fue producido por sulfonación selectiva con ácido sulfúrico fumante. La zeolita podía mantenerse en aguas de bajo pH y por lo tanto podían ser regeneradas con ácido (8).

Este fue el primer material no silicoso de intercambio iónico orgánico y se le conoce comúnmente como "zeolita" carbonosa. Así debido a su carácter no silicoso, evita que se incremente el contenido de sílice del agua suavizada. Es también usada en el ciclo de sodio para la suavización del agua cuando la alcalinidad en la misma no es demasiado alta, pero su principal aplicación radica en el ciclo hidrógeno para reducir tanto dureza como alcalinidad. Así pues, la alcalinidad pudo ser removida por intercambio iónico y la mayoría de las limitaciones arriba mencionadas del proceso de zeolitas de sodio terminaron

El efluente del intercambiador de cation hidrógeno fue ácido y la acidez tenía que ser neutralizada, éste hecho era por la adición de álcali o por el tratamiento del efluente ácido por intercambiador de sodios.

El proceso de intercambio de hidrógeno también tiene sus limitaciones, ya que sigue dejando el sulfato, cloruro y aniones de sílice en el agua tratada. Las presiones de ebullición han sido elevadas para disminuir el costo de combustible para la generación de potencia, éstas calderas son muy costosas y necesitan agua extremadamente pura, además de que si se forman depósitos en las calderas o en las turbinas se hacen paros muy costosos por limpieza. El sílice en particular llegó a ser el primer enemigo, debido a que forma depósitos vidriados muy difíciles de quitar los cuales reducen muy rápido la eficiencia de la turbina. Las plantas eléctricas comenzaron a instalar evaporadores costosos para el tratamiento de agua.

Los investigadores no tardaron en darse a la tarea de obtener una desmineralización económica para remover todos los cationes y aniones incluyendo el silicio por intercambio iónico.

Un equipo de químicos ingleses, Adams y Holmes (10), fueron los pioneros en éste trabajo cuando publicaron en 1935. Ellos notaron nuevos intercambiadores y predijeron que la completa desmineralización -

estaba en camino, sin embargo los primeros intercambiadores de aniones eran muy pobres de calidad y solamente débilmente básicos así que no podían remover el silicio.

El descubrimiento de resinas de intercambio aniónico y catiónico de gran capacidad usadas todavía en desmineralización fue estimulada por el trabajo de D' Alelio (1). La mayoría de las resinas modernas consisten en una matriz o centro polimérico las cuales son atacados en los grupos ionizables obteniéndose por éste proceso el nuevo material y es formado a partir de varios materiales orgánicos, tales como el estireno o un ácido acrílico el cual es copolimerizado con divinilbenceno, éste último presente en el copolímero en menor proporción, el tipo de grupos ionizables que ataca el centro de la resina, determina si la resina es débil o fuertemente ácida o débil o fuertemente básica. Así, si se desea un intercambiador fuertemente ácido la matriz será sometida a una sulfonación y a una clorometilación o aminación para la mayoría de intercambiadores aniónicos.

B. QUE SON, CLASIFICACION Y USOS.

B.1. QUE SON LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO ? .

Como se mencionó, los intercambiadores iónicos pueden ser de dos tipos: Naturales y artificiales.

B.1.1. Intercambiadores naturales: Son las llamadas zeolitas éstas son silicatos que tienen estructura abierta de $M_{x/n} (AlO_2)_x (SiO_2)_y H_2O$ donde 'n' es la carga del ión metálico, 'M' que generalmente es sodio potasio o calcio y H_2O que es el número de moles de agua de hidratación la cual es muy variable.

Las zeolitas son intercambiadores de cationes y fueron los primeros intercambiadores conocidos. Se utilizan como purificadores y adsorbentes selectivos, aunque actualmente están siendo reemplazados --

por resinas sintéticas (6).

B.1.2. Intercambiadores artificiales: Son polímeros de estireno co polimerizados con divinilbenceno, las resinas catiónicas tienen comunemente grupos sulfónicos y ocasionalmente grupos carboxílicos, fosfónicos, fosfínicos, etc.

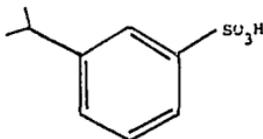


figura 1.1

Las resinas aniónicas poseen grupos cuaternarios de amonio y otros grupos amino.

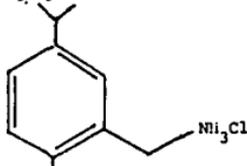


figura 1.2

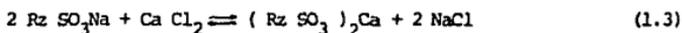
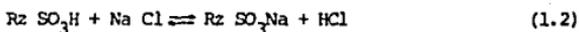
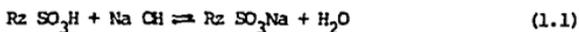
Las resinas se presentan comercialmente para su uso en pequeñas esferas porosas (0.5 - 0.35 mm) que en su estructura interna poseen una gran cantidad de enlaces entrecruzados los que le dan su estabilidad (6).

B.2. CLASIFICACION.

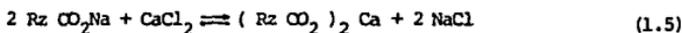
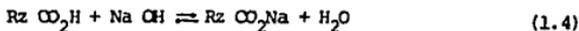
Hay cuatro clases fundamentales de material de intercambio iónico cada clase es esencialmente análoga al ácido o base que conforma y se comporta similar en sus reacciones. La diferencia principal, sin embargo, es que los materiales de intercambio iónico son insolubles y remueven los constituyentes de la solución por la formación de una sal-resinosa, mientras que los ácidos crean y las bases forman sales -- solubles en agua con los constituyentes presentes en la solución. Estos cuatro tipos y reacciones típicas se muestran a continuación. Representa la parte no móvil de la resina intercambiadora de iones.

B.2.1. Intercambiadores catiónicos fuertemente ácidos: Son anión -

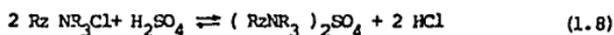
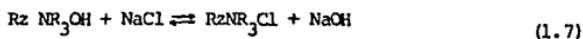
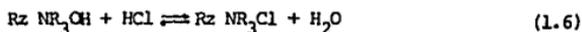
gos al ácido sulfúrico.



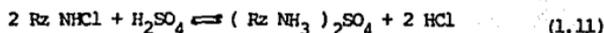
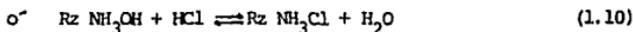
B.2.2. Intercambiadores catiónicos débilmente ácidos: Son análogos al ácido acético:



B.2.3. Intercambiadores aniónicos fuertemente básicos: Son análogos al hidróxido de sodio.



B.2.4. Intercambiadores aniónicos débilmente básicos: Son análogos al hidróxido de amonio.



Las reacciones de la (1.2) a la (1.11) representan las propiedades de partición de sales de resinas de intercambio catiónicas fuertemente ácidas y resinas aniónicas de intercambio fuertemente básicas (11)

Los intercambiadores débilmente ácidos y débilmente básicos no llegan a éstas reacciones.

Según su estructura interna, se pueden clasificar en 2 tipos: resinas tipo gel y resinas macrorreticulares.

B.2.5. Resinas tipo gel: Tienen matriz de estireno divinilbenceno-éstas resinas no poseen porosidad real. Así los iones se intercambian por difusión al través de la estructura gel a los sitios de intercambio. Las distancias intramoleculares que pueden provocar limitaciones en el intercambio debido al tamaño del ion, están referidas a la porosidad aparente. Estas resinas, aún en las que son bajas en enlaces entrecruzados, las aberturas no son mayores a 40 \AA .

Estas resinas son las más usadas en la industria debido a su economía y fueron las primeras resinas artificiales usadas en el mercado.

B.2.6. Resinas macrorreticulares: Estas resinas tienen porosidad real, el tamaño del poro no es mayor de 1300 \AA . Su matriz es semejante a las del tipo gel, con la diferencia de que el grado de entrecruzamiento es mayor. Estas resinas tienen ventajas sobre las de tipo gel, ya que el medio altamente poroso, permite que iones de alto peso molecular sean removidos eficientemente, tienen mayor resistencia a las de tipo gel, aunque su capacidad de intercambio es menor (6).

B.3. USOS Y APLICACIONES.

Existen cinco clases generales de aplicaciones para las resinas de intercambio iónico, éstas son:

B.3.1. Conversión: Una de las mayores aplicaciones de las resinas de intercambio iónico, es el reemplazo de un ión por otro quedando el ion de reemplazo en la resina (9). Este método de intercambio iónico puede evitar largas técnicas de precipitación, en algunos casos, el producto deseado puede no ser estable, y la preparación antes de su uso, se puede conseguir por un simple intercambio iónico, uno de los -

notables ejemplos de conversión por intercambio iónico, es la suavización del agua, durante el cual el calcio y el magnesio, así como otros iones divalentes, son reemplazados por el sodio usando resinas de intercambio catiónica; de esta manera dada esta situación, iones formados de depósitos son removidos y reemplazados por sodio, el cual no es depositado. En el capítulo siguiente veremos con mayor detalle este proceso.

Otras aplicaciones de esta técnica incluye el método analítico usado para la determinación de la concentración total de sales por conversión de todos los cationes a iones hidrógeno por una simple titulación, la cual permite una simple evaluación de el total de la concentración (13).

B.3.2. Concentración: Los materiales iónicos, los cuales existen a baja concentración pueden ser adsorbidos sobre una columna de intercambio iónico y después ser eluidos en formas mucho más concentradas. Esta técnica es útil para la recuperación de constituyentes iónicos de alto valor o como reductor de impurezas.

En varios esquemas analíticos, la preconcentración de soluciones -- conteniendo niveles muy bajos de iones específicos, es un primer paso muy conveniente.

Entre las varias aplicaciones que utilizan resinas de intercambio iónico para concentrar, la recuperación de metales es una muy importante, así la recuperación de cobre, cromo, uranio, oro y otros metales puede ser lograda con las técnicas de intercambio adecuadas. Un descubrimiento reciente es el tratamiento de desechos radiactivos, donde las resinas de intercambio son usadas para concentrar los elementos radiactivos. Tales soluciones concentradas son más fáciles de almacenar (10),

B.3.3. Purificación y deionización: Una remoción completa de iones de la solución puede ser alcanzada por intercambio iónico por el uso de una resina catiónica en la forma ión hidronio y de una resina aniónica en su forma de ion hidróxido. De esta manera, varias sustancias pueden ser convenientemente purificadas usando ambas resinas (catiónicas y aniónicas) así las soluciones pueden ser completamente deionizadas en éstos dos pasos por uso de resinas en un arreglo en se-

ries de columnas o en una técnica de monocara en la cual la resina es tá íntimamente mezclada , tales arreglos han hecho posible la impor - tante aplicación comercial de agua deionizada para la industria.

B.3.4. Fraccionamiento: La cromatografía de intercambio iónico, - puede ser usada para separar mezclas iónicas donde aún la más ligera - diferencia en selectividad de intercambio iónico pueda existir (7). El fraccionamiento es posible en resinas de intercambio iónico ya que el tamaño molecular o extensión de la ionización de cada especie química es diferente. Por ejemplo, grandes especies iónicas como el ácido sulfónico pueden ser separadas de especies de menor tamaño como ácidos minerales en resinas de intercambio iónico ,ya que hay preferen - cia para remover el ácido mineral. Similamente los ácidos fuerte o - débilmente disociados pueden ser separados con resinas de intercambio aniónico débilmente básicos, las cuales reaccionan preferencialmente con los ácidos fuertes. En ésta forma el ácido clorhídrico puede ser - separado del ácido acético ya que el segundo viaja a través de la co - luma más libremente. Existen dos métodos útiles para las separacio - nes que involucran la absorción y la elución cromatográfica. La adsor - ción cromatográfica, generalmente se aplica a la separación de solu - tos los cuales exhiben una selectividad razonablemente diferente por - una resina, tal como la separación de iones monovalentes de divalen - tes, y la cromatografía por elución en la cual un agente de elución se usa para separar varias especies adsorbidas. El gradiente de elu - ción se usa con frecuencia y consiste en el incremento progresivo de la concentración del agente eluyente. Por éste método varias separa - ciones técnicamente difíciles han podido llevarse a cabo. Algunos ejem - plos: La separación de aminoácidos y la separación de tierras ra - ras.

B.3.5. Catálisis : Varias reacciones orgánicas son catalizadas por ácidos minerales o bases fuertes (10). No es de sorprender que va - rios químicos orgánicos hayan considerado el uso de resinas de inter - cambio iónico como catalizadores. La ventaja de las resinas catalíti - cas sobre varios catalizadores homogéneos son:

- 1.- La resina puede ser removida de la mezcla de reacción por un -

simple filtrado.

2.- La resina se agrega a los reactores a través de la cual pasa - la mezcla reaccionante en un proceso continuo.

3.- Los problemas de corrosión originados por el uso de catalizadores homogéneos puede ser grandemente reducido, sino eliminado por el uso de resinas catalizadoras.

4.- La aparición de productos secundarios por el uso o reposición -- del catalizador homogéneo pueden ser evitados.

5.- La neutralización, precipitación, destilación y extracción las cuales usualmente acompañan el uso de catalizadores homogéneos pueden ser eliminados.

6.- La recuperación directa del catalizador permite su uso continuo.

Desde 1960 el uso de resinas de intercambio iónico como catalizadores para la epoxidación de aceites vegetales han sido grandemente usados (1). La gran mayoría de las compañías que producen plastificante a partir de aceite epoxidado usan el proceso de catálisis por resina de intercambio iónico.

Otros procesos en los cuales la resina de intercambio iónico cataliza, han sido estudiados, incluyendo la hidratación de olefinas, formación de ésteres, de acetales, condensación aldólica y varios más (9).

C. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.

A continuación se muestran las propiedades y capacidades de las tres resinas intercambiadoras de iones más usadas en la actualidad.-- (ver tabla 1).

La arena verde es silicosa y por lo tanto no debe de ser usada cuando exista un incremento de sílice en el agua (disolución de arena-verde por aguas madres bajas en silicio), tiene la mayor capacidad de los tres intercambiadores, y es usada principalmente para suavización de aguas de baja dureza.

El material carbonoso no silicoso, es usado para suavizar aguas de-

Tabla No. 1 : Propiedades de las tres principales zeolitas de sodio

Propiedades y limitaciones	Arena verde	Material carbonoso	Resinas de estireno
Capacidad (Kg / ft ³) [*]	2.8	7.0	2.6
Color	verde	negro	ocre
Malla	16 - 50	16 - 50	10 - 50
Tamaño efectivo	0.34	0.5	0.4 a 0.6
pH máximo	8.5	9.3	11.0
pH mínimo	6.2	no	no
ppm mínimo de Si	5.0	no	no
Temperatura max. (°F)	135	140	250
Peso húmedo	90 a 92	30 a 32	50 a 55

* Basada en el uso de 0.45 lb de sal por kg de dureza removida. Más o menos sal incrementa o decremanta ésta capacidad.

dureza moderada. Es sin embargo sensitiva al ataque por cloro, y el influente (flujo de agua que entra a la columna) debe de estar libre de cloro residual.

Las resinas de estireno tienen las mayores capacidades y son las más estables de los tres materiales. Ellas son por lo tanto las más frecuentemente usadas de las tres (11).

C.1. PROPIEDADES QUE SE DEBEN DE TOMAR EN CUENTA PARA SELECCIONAR UNA RESINA INTERCAMBIADORA DE IONES.

C.1.1. Funcionalidad: La selección de la resina apropiada, depende primordialmente de la naturaleza del sistema. La mayoría de las resinas intercambiadoras catiónicas tipo ácido sulfónico y las de intercambio aniónico tipo cuaternaria de amonio pueden ser usadas para adsorber o separar prácticamente todas las especies iónicas. Esto es debido a que son los tipos más fuertemente disociados. Sin embargo cuando se involucra eficiencia en la regeneración o en la estabilización de materiales de naturaleza biológica, los intercambiadores disociados débilmente como los de poliamina o carboxílicos son usualmente preferidos. Con las resinas intercambiadoras de aniones, la temperatura de operación puede ser un factor decisivo para escoger entre base tipo débil o base tipo fuerte.

C.1.2. Porosidad y grado de entrecruzamiento: Las resinas intercambiadoras las cuales son hechas generalmente a altos niveles de entrecruzamiento, son generalmente materiales algo porosos, éstas son usualmente empleadas para especies iónicas de bajo peso molecular y las resinas intercambiadoras iónicas con menor porosidad están reservadas para trabajo que involucran especies iónicas de alto peso molecular, el grado de entrecruzamiento afecta la selectividad de varios cationes y aniones.

C.1.3. Tamaño de partícula: El tamaño normal (malla 16 - 50) debe ser empleado usualmente para la separación de aniones de los cationes o especies iónicas de las no iónicas. Partículas más pequeñas son necesarias para separaciones más difíciles. Las separaciones de iones de igual carga y valencia son ejemplos donde se necesitan resinas finamente divididas. Los tamaños cromatográficos son los más útiles para aplicaciones de éste tipo y en general para la mayoría de fines analíticos que involucren pequeñas cantidades de material. Para trabajo operativo el material malla 16 a 50 es generalmente aceptado (6).

C.2. OTRAS PROPIEDADES QUE SE DEBEN TOMAR EN CUENTA PARA TRABAJAR
CON RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO.

C.2.1. Pretratamiento: La forma iónica de un material de intercambio afecta tanto a su masa equivalente como al contenido de agua en equilibrio. Y será de influencia en los valores numéricos obtenidos en las determinaciones de capacidad de intercambio, en medidas de densidad y en el tamaño de las partículas. Para tener una muestra de comparación la muestra debe ser convertida a una forma iónica conocida antes de efectuar el análisis. Este procedimiento proveerá la conversión de materiales de intercambio aniónico a la forma cloro y materiales de intercambio catiónico a la forma sodio antes de analizarse. Estas formas son escogidas a conveniencia, ya que permiten que las muestras sean pesadas y secadas sin alteración por contaminación de aire o su descomposición. Si otras formas iónicas son usadas se deberá de indicar en los resultados (3).

C.2.2. Capacidad de retención de agua: La capacidad de retención de agua de un material de intercambio iónico es proporcional al volumen del poro. Para materiales nuevos de la misma funcionalidad y clase de polímeros, altos valores, indican una eficiencia baja o poco entrecruzamiento entre las cadenas de la resina, un incremento de los materiales usados, comparados con los valores de un material nuevo, sirven como un indicador del grado de desenlace polimérico, un decremento puede indicar pérdida de funcionalidad o envenenamiento del material de intercambio iónico, debido a que el valor numérico es directamente dependiente de la forma iónica del material. Un cuidadoso preacondicionamiento de los materiales originales y usados deberá ser hecho, ya que es esencial cuando se realizan tales comparaciones.

C.2.3. Densidad de retrólavado y sedimentación: Esta determinación en una cama que ha sido clasificada hidráulicamente y sedimentada fue descubierta para correlacionar con la densidad de materiales de intercambio iónico en unidades que están operando, los resultados obtenidos por esta prueba en una columna de 1 pulgada de diámetro se puede esperar que estén de acuerdo con aquellas obtenidas en unidades de -

diámetro mayor, dentro de los límites de precisión de la prueba.

C.2.4. Distribución de tamaño de partícula: La distribución del tamaño de partícula de materiales de intercambio iónico está determinado en el estado de mayor hidratación y en la forma iónica que se conoce para proveer una base reproducible para comparación de cambios en tamaño debido a rompimientos de partícula por el uso.

C.2.5. Contenido de cloruros, carbonatos y de sulfatos en resinas - intercambiadoras aniónicas: Estas determinaciones son importantes debido al uso que se le da a la resina, así en la determinación de cloruros por ejemplo es importante su determinación cuando el contenido de cloruros en el agua tratada tiene principal importancia para el análisis de carbonatos, la concentración del ion residual carbonato, es usada como parte del proceso analítico para el monitoreo del grado de conversión de la forma hidróxido.

C.2.6. Porcentajes de regeneración de resinas de intercambio catiónico en su forma hidrógeno y porcentaje de regeneración de resinas de intercambio aniónico en su forma hidróxido: En el primer caso, esto nos sirve para la evaluación de resinas cuando se ha usado ácido como regenerante, o puede ser usada como una medida de eficiencia del proceso de regeneración. En ambos casos se toma como una medida de la eficiencia de regeneración por el porcentaje relativo de grupos funcionales, en la forma hidróxido y base libre así como formas salinas. Este método provee una distinción entre los grupos de partición de sales - los cuales como el hidróxido debe de ser eluido con un cloruro de sodio neutral y grupos de menor basicidad, los cuales no intercambian hidróxido por cloruro pero los cuales son capaces de absorber ácidos - minerales libres (12).

C.2.7. Capacidad de intercambio: Una de las más importantes características de las resinas de intercambio iónico es la capacidad de intercambio total. Dado que la capacidad de intercambio total es una constante para una resina dada y debe de ser diferenciada de las capacidades de la columna la cual define solamente el potencial de la resina para mover iones específicos bajo condiciones de uso con un valor dado de entrecruzamiento.

Esta capacidad se expresa en término de miliequivalentes por gramo de resina , a continuación nombramos las más importantes:

- Capacidad de partición de sales de resinas de intercambio catiónico.
- Capacidad total de resinas de intercambio catiónico.
- Capacidad total y de partición de sales de resinas de intercambio aniónico (3).

D. PROBLEMAS MAS COMUNES EN RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO.

D.1. PROBLEMAS PROVOCADOS POR LA MALA OPERACION DEL EQUIPO.

D.1.1. Flujo excesivo del influente: Provoca atrición en la resina aumento en la presión de gota, formación de valles y colinas en los lechos. (atrición: fractura o resquebrajamiento de la resina).

D.1.2. Retrolavado defectuoso: Si es violento causa crestas y va- lles en los lechos o bien pérdida de la resina. Si es insuficiente no se eliminan los finos y la suciedad, causando baja en la capacidad de intercambio. (finos: fragmentos de resina).

D.1.3. Mal control o defectos en el equipo: Pueden provocar los -- problemas antes mencionados y otros como los causados por un mal control en el ciclo de regeneraciones (12).

D.2. PROBLEMAS QUE PROVOCAN LA DEGRADACION DE LA RESINA.

Las resinas de intercambio iónico por el uso, sufren tanto ataques químicos como físicos. El resultado del desgaste reduce en la pérdida de la capacidad de intercambio .Esto ocasiona baja en la eficiencia del proceso con el encarecimiento del mismo.

Los problemas más comunes son cuatro: fracturas, incremento de humedad, contaminación y pérdida de funcionalidad química, aunque nunca se presentan aislados, de hecho las resinas tienen comunmente al menos dos de éstos problemas.

D.2.1. Fracturas: Este fenómeno es el rompimiento de la resina, los pedazos de ella se conocen como finos. Los finos tienen baja capacidad de intercambio debido a la pérdida física de sitios activos. Además — tienden a formar una fase compacta en la parte superior del lecho.

Estos fenómenos provocan un efecto de émbolo que aplasta las esferas completas convirtiéndolas en finos, por lo mismo, los finos deben eliminarse en el retrolavado dando como resultado la pérdida física de la resina.

Las fracturas son provocadas por diferentes usos, problemas mecánicos principalmente por un mal manejo de resinas, por choque osmóticos — al usar regenerante sobrecalentado, por reacción de oxidación química — de la resina como en el caso del ataque por cloro molecular, choques — térmicos y uso de regenerante caliente entre otros.

D.2.2. Incremento de humedad: La humedad de las resinas es una medida de la cantidad de sólidos, en otras palabras, de la cantidad de — materia activa. El incremento de humedad involucra pérdida de sitios ac — tivos (6).

Se considera que el aumento de la proporción de humedad es provocada por el rompimiento de enlaces entrecruzados. La humedad se incrementa en función del desgaste que sufra la resina. Se considera que un in — cremento del 3% sobre la especificación es alto.

D.2.3. Contaminación: Se considera como contaminación a aquel fenómeno causado por especies químicas que evitan el funcionamiento de las resinas.

La contaminación de las resinas puede ser superficial o provocada — por iones que se fijan irreversiblemente a ellas, o aquellos que de — gradan o catalizan las reacciones de las resinas. Se pueden subdividir en tres casos: ensuciamiento, azolvamiento y envenenamiento.

1.- Ensuciamiento: es un fenómeno superficial, en el cual se deposi — tan sobre la superficie de la resina compuestos suspendidos en el agua (materia orgánica, arena, floculos, etc.) , afecta a la resina en cuanto a que no permite que el agua entre en contacto efectivo con la totalidad de la superficie de la resina.

2.- Azolvamiento: Es un fenómeno de ensuciamiento localizado en los

huecos que existen entre las esferas de la resina. Esto provoca la modificación de las características hidráulicas del lecho intercambiador, propiciando el deterioro de las esferas.

3.- Envenenamiento: Es un fenómeno en el cual las especies químicas reaccionan irreversiblemente con los sitios activos de la resina. También es la precipitación en el interior de la resina de ciertos hidróxidos o sales de metales y especies químicas, suspendidas o disueltas en el agua (12).

D.2.4. Pérdida de funcionalidad química: Este problema es provocado por alteraciones que sufre la resina en sus centros activos. Estos problemas se consideran causados por el envejecimiento del material de intercambio por las alteraciones físicas que produce su uso y también por la combinación de los tres problemas mencionados.

CAPITULO I I

SUAVIZACION

A. EL CICLO HIDROLOGICO Y TIPOS DE IMPUREZAS EN EL AGUA.

Casi toda la industria necesita agua en alguno de sus procesos ya sea para enfriar, para calentar o bien para el proceso en sí. Como se sabe el agua cubre las 3/4 partes de la superficie de la tierra, pero si se usara tal como se encuentra en la naturaleza se tendrían innumerables deterioros y daños en el proceso y los equipos que la utilizan. ¿Por qué éste fenómeno?, porque tiene en su seno ya sea en forma de suspensión o solubilizadas en ella, sustancias y elementos que dadas las condiciones propicias pueden interferir en el proceso, atascar el equipo o formar tapones en los ductos.

Estas impurezas se van agregando al agua que cae a la superficie en forma de lluvia. Esta lluvia es agua que ha sido evaporada por el sol, principalmente de los mares, la cual resulta de excelente calidad pero que al precipitarse, se combina con gases y material orgánico y con sales de la tierra, hecho que propicia los problemas mencionados.

Así una vez que cae a la tierra, el excedente retorna al mar por medio de ríos, arroyos, cascadas, etc. y de nuevo se repite el ciclo (ciclo hidrológico).

Si se efectúa un análisis de impurezas de éstas aguas se vería que las aguas de los ríos tienen un porcentaje elevado de turbidez y de

materia orgánica suspendida comparada con las aguas que provienen de pozos y rios subterráneos, aunque éstas últimas tienen un mayor contenido de sales ya que el agua subterránea o de manantiales es agua que se ha ido filtrando a través de capas de tierra roca en sales inorgánicas solubles, mientras que la fluvial actúa como un acarreador de impurezas de la superficie (8).

Estas impurezas pueden ser clasificadas como solubles (aniónicas y catiónicas), en suspensión y gases.

Así para poder tener un tipo de agua que se adecúe a nuestros propósitos es necesario tratarla para disminuir o eliminar por completo las impurezas antes mencionadas.

A continuación se presenta una tabla donde se muestra la clasificación de impurezas más comunes que se encuentran en el agua.

Tabla No. 2 : Impurezas más comunes en el agua

<u>iónicas y solubles</u>		<u>no iónicas e insolubles</u>	<u>gases</u>
<u>catiónicas</u>	<u>aniónicas</u>		
calcio	bicarbonato	turbidez, lodos	CO ₂
magnesio	carbonato	materia suspendida	H ₂ S
sodio	hidróxidos	materia orgánica*	NH ₃
potasio	sulfatos	sílice coloidal	CH ₄
amonio	cloruros	microorganismos	O ₂
fierro	nitratos	bacterias	Cl ₂
manganeso	fosfatos	aceites	
	sílice	productos de corrosión	
	materia orgánica		

* La materia orgánica aparece en ambas columnas ya que hay muchas clases, algunas disueltas y iónicas, tal como los humatos y otras coloidales no iónicas como las taninas. Así también hay tipos de materia orgánica que se disuelve, y es no iónica, que no se enuncia arriba (1).

En las tablas 3,4 y 5 se muestran métodos comúnmente utilizados para remover dichas impurezas.

Estos métodos llevan siempre una secuencia, la cual es más o menos siempre la misma y la cual podemos visualizar en la figura 1.

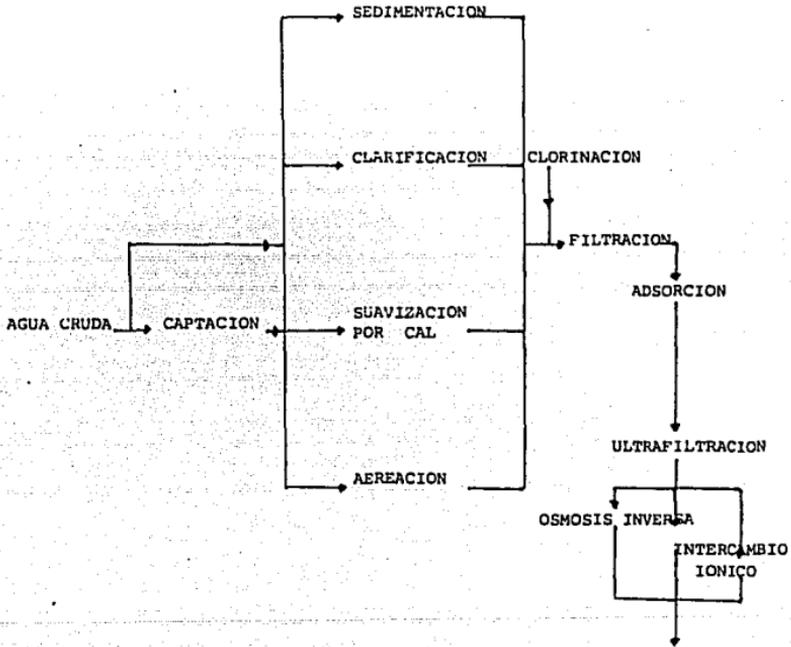


figura 2.1
Secuencia de operaciones comunes para el pretratamiento del agua.

Tabla No. 3: Métodos para remover impurezas iónicas

<u>impurezas</u>	<u>métodos</u>
<u>cationes</u>	
1.- Calcio y magnesio	a.- Proceso de cal carbonato en tibio, frío y caliente. b.- Intercambio iónico.
2.- Sodio, potasio y amonio.	a.- Intercambio catiónico (hidrógeno), si el bicarbonato presente excede la dureza total. b.- Desmineralización.
3.- Hierro y manganeso	a.- Oxidación, precipitación y filtración. b.- Filtración a través de zeolita de manganeso. c.- Intercambio iónico.
<u>aniones</u>	
4.- Alcalinidad	a.- Proceso de cal como en la, pero sin carbonato de sodio.
5.- Sulfatos, cloruros, nitratos y fosfatos.	a.- Desmineralización.
6.- Silice	a.- Absorción por hidróxido férrico, precipitado por adición de sulfato de fierro, sedimentado y filtrado de nuevo. b.- Desmineralización.
7.- Materia orgánica y color	ver tabla No. 4

Tabla No. 4: Métodos para remover impurezas no iónicas

<u>IMPUREZA</u>	<u>MÉTODOS</u>
1.- Turbidez y materia suspendida	a).- Filtración. b.- Coagulación, filtración y clorinación.
2.- Color	a.- Igual que en 1 b
3.- Materia orgánica	a.- Igual que en 1 b b.- Adición de agentes oxidantes (cloro) c.- Absorción por intercambiadores aniónicos.
4.- Sílice coloidal	a.- Igual que en 1 b
5.- Bacterias y placton	a.- Igual que en 1 b b.- Supercloración

Tabla No. 5: Métodos para remover impurezas gaseosas

<u>IMPUREZA</u>	<u>MÉTODOS</u>
1.- Dióxido de carbón	a.- aereación, desaereador de vacío
2.- Acido sulfhídrico	a.- Cloración
3.- Amoniaco	a.- Intercambio catiónico con hidrógeno.
4.- Metano	a.- Aereación como en la
5.- Oxígeno	a.- Aereación de vacío, adición de hidrazina.

Es necesario resaltar la importancia de ésta secuencia ya que enfocarla al presente trabajo involucra la suavización, así el agua nos llegará con cierto grado de pretratamiento por lo que se necesitarán efectuar los ajustes que se requieran para contrarrestar el efecto que éstos tengan sobre las aguas (8).

Este pretratamiento está destinado a eliminar la materia coloidal - suspensión ya que ésta puede depositarse sobre y dentro de la resina - de intercambio iónico y envenenarla. Así muchos proyectos para desmineralizar el agua normalmente incluyen tales pretratamientos o tratamientos ordinarios.

En el pretratamiento, varios agentes químicos como el cloro, el floculante y los álcalis son adicionados. Ellos alteran significativamente las cantidades de varios constituyentes, particularmente aniones en el agua. En los cálculos para el diseño técnico de los desmineralizadores después del pretratamiento se debe realizar un análisis.

B. DUREZA EN EL AGUA: DEPOSITOS MINERALES Y CORROSION LOCALIZADA.

B.1. REMOSION DE CALCIO Y MAGNESIO.

La dureza en el agua se debe principalmente a la presencia de calcio y magnesio. En la mayoría de las aguas naturales, el calcio excede al magnesio (generalmente es el doble), siendo responsable de los depósitos o incrustaciones. La remoción de dureza con el propósito de evitar éstas dificultades se llama "suavización".

Así, la reducción de la capacidad de flujo, impedancia en la transferencia de calor, ataque por corrosión localizada, incremento en costos de operación debido a ineficiencias, pérdida de tiempo en mantenimientos, son los efectos cardinales de la incrustación mineral y otros depósitos. En la mayoría de los casos la prevención, control y tratamiento de la incrustación mineral son los principales objetivos de la suavización del agua (18).

B.2. DEPOSITOS MINERALES.

Entre los depósitos minerales, el carbonato de calcio es el más común, otros minerales que se depositan son el sulfato de calcio, el sulfato de bario y el silicio los cuales pueden provocar problemas especiales.

El problema de las incrustaciones minerales no es nuevo. Hace 1900 años los romanos tenían problemas de depósitos de carbonato de calcio en sus acueductos y canales (5). El problema existe aún, en la actualidad se sabe que la incrustación derivada del agua no es completamente dependiente del agua misma, o de los iones disueltos que están en el agua. Los depósitos minerales son dependientes también de el grado de supersaturación del agua, la velocidad del cambio de temperatura, el grado de agitación del agua mineralizada durante la formación de cristales, del número y tamaño de los cristales usados para la siembra (orgánicos o inorgánicos), presencia de impurezas, cambio en el pH de la solución y cambios en la presión.

Así en donde quiera que los fluidos (particularmente agua) sean usados se debe esperar que haya problemas de incrustación, éste problema es complicado por varios factores ya que los sistemas varían grandemente (de una sola vía, con recirculación, etc.), algunos están a la atmósfera y otros a presión, otros son dinámicos o relativamente lentos, temperaturas, impurezas, aditivos, velocidades de flujo y pH son variables. Las modificaciones están presentes a su vez, en los equipos, tiempo de retención, material de construcción, flujo de calor etc. Dado que los procesos biológicos son factores importantes en algunos depósitos no siempre es posible reflejar el problema o su solución en ecuaciones químicas precisas, términos matemáticos adecuados y pérdidas económicas con detalles o aún soluciones garantizadas (8).

El problema de la incrustación causa pérdidas por reducción de la transferencia de calor, pero más frecuentemente situaciones de emergencia y otras situaciones graves. La vida del equipo puede ser acortada, los costos variables pueden incrementarse por la necesidad de limpieza de equipos y bombas.

La severidad de incrustación en los equipos varía ya que, en algunos casos, tomará meses o años para que se forme un depósito. En otros casos es posible que algunos depósitos (muy peligrosos) se formen en horas o en días, restringiendo las operaciones y provocando un paro, - grandes cantidades de depósitos pueden ser tolerados en algunos casos - pero en otros pueden ser desastrosos.

En aguas de enfriamiento la mayor causa del problema de incrustación es la evaporación, la cual causa concentración de sólidos, cambios de temperatura y caídas de presión. La mayor causa de tales depósitos en generadores y calentadores de vapor son: factores de concentración e incrementos en la temperatura. Estos factores junto con las caídas de presión y cambios de pH, cambios de temperatura, son la mayor causa de la incrustación (16).

Uno de los principales problemas causados por la incrustación mineral en varias industrias es la reducción drástica en velocidades de transferencia de calor en equipos tales como calentadores, generadores de vapor, intercambiadores, evaporadores, intercambiadores, reactores encaquetados, etc. La conductividad térmica de la mayoría de los depósitos es considerablemente menor que la del acero y en consecuencia, - tales depósitos ocasionan aislamiento.

Así en el objetivo para transferir un número dado de BTU's a través de la superficie de intercambio de calor, en un tiempo dado, es necesario mantener cierta temperatura diferencial, cuando hay depósito el diferencial será mayor en orden de compensar los efectos de aislamiento. Así aparte de reducir la eficiencia aumenta el consumo de combustible (2).

Otro problema es la reducción en las capas de acarreo en tuberías - debido al decremento de los diámetros efectivos, fig. 2,. El decremento de diámetro efectivo de la tubería es más pronunciado con pequeñas cantidades de incrustación en tubos de diámetro pequeño.

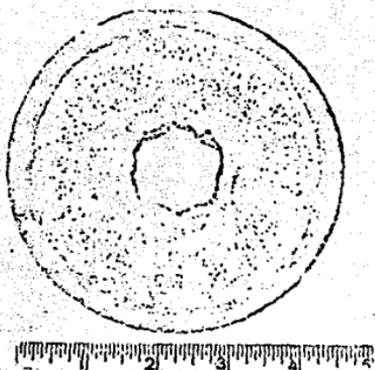


figura 2.2
Depósito de carbonato de calcio de alta pureza en
una línea de agua de 4.5" ID

Existe aún, una controversia considerable sobre la pérdida de calor exacta debido a la incrustación. Sin embargo, la incrustación representa un incremento significativo en costos y cuidados, particularmente en operaciones de ebullición. Capas delgadas de depósitos pueden alterar seriamente la producción de vapor en los generadores y provocar accidentes (5).

Los depósitos de mayor problema son los causados por agua usada para generar energía eléctrica. Las plantas modernas dependen de las turbinas de vapor para generación de potencia eléctrica. Estas unidades requieren esencialmente agua libre de sólidos para operaciones eficientes. Dado que es casi imposible mantener el agua por un período sustancial de tiempo sin problemas, se presentan problemas por la incrustación.

Las operaciones de desalinización están constantemente buscando mejores maneras para procesar las salmueras y el agua de mar pero el problema de la corrosión y la formación de depósitos en la desalinización

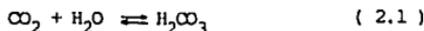
es aún inevitable.

Las operaciones de petróleo son problemáticas por incrustaciones en la refinación, los depósitos aparecen en los cabezales, líneas de flujo, tanques de almacenamiento, sistemas de reposo, etc. (7).

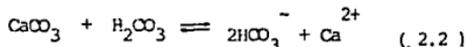
F.2.1. Depósitos de carbonato de calcio: Los hechos más importantes acerca del carbonato de calcio que se relacionan con las incrustaciones son:

- 1.- Que existe en grandes depósitos geológicos.
- 2.- Es muy usado por plantas y animales.
- 3.- Los depósitos pueden ser disueltos transportados y redepositados por el agua.
- 4.- El dióxido de carbono y el agua son los factores más importantes en su disolución transporte y ciclo de redeposición.
- 5.- Las incrustaciones de carbonato de calcio son las más comunes y las más extensas de todos los depósitos.
- 6.- El depósito de calcio es el más fácil de controlar.

Cualquier depósito de carbonato de calcio puede ser disuelto por agua y CO_2 gaseoso esto es importante en el ciclo del carbonato de calcio (15). El agua en contacto con el aire absorberá CO_2 el cual, bajo las condiciones adecuadas se convertirá en ácido carbónico.



Este ácido débil puede disolver ciertos materiales como el carbonato de calcio para formar bicarbonato de calcio soluble



Esta reacción permite que el carbonato de calcio sea disuelto, transportados y bajo ciertas condiciones redepositado en algunos puntos como carbonato de calcio nuevamente. Aunque el agua puede absorber CO_2 a partir del contacto con el aire, es claro que la mayor porción de CO_2 en el agua viene del contacto del agua con la materia que está en el suelo.

El problema de la incrustación de carbonato de calcio es de importancia industrial que aunque es una de las mas fáciles de manejar, — puede ser la que presente mayores problemas operacionales (2).



figura 2.3

La figura 3 muestra depósitos de incrustación severos de carbonatos de calcio de una línea en un molino de cobre, donde las condiciones de operación previene el uso de ácidos o control de pH necesitándose otros métodos de control.

Excluyendo el mineral de silicio, el carbonato de calcio es el compuesto que se encuentra comunmente en los depósitos sedimentarios (16).

Los carbonatos de los metales alcalino - terreos en particular ,calcio y el magnesio exhiben una solubilidad muy limitada en agua. La adición de ácidos sin embargo, forma el ión carbonato ácido, ésta reacción puede ocurrir con ácido carbónico débil.

Existen 2 grupos de minerales de carbonato de calcio que aparecen — como depósito, el grupo de la calcita y el de la aragonita.

El grupo de la calcita el cual forma un cristal hexagonal incluye:

- calcita
- dolomita
- magnesita
- siderita

Mientras la dolomita, magnesita y siderita raramente se encuentran como depósito sus miembros iónicos son frecuentemente encontrados en la calcita.

El grupo de la aragonita cristaliza en el sistema ortorómbico o incluye:

aragonita
estroncita
witerita

La calcita es generalmente formada a una temperatura menor que la aragonita. Los dos ocurren frecuentemente como mezclas.

Todos los minerales de carbonato se disuelven en ácido liberando CO_2 con efervescencia. No todos los carbonatos reaccionan con igual vigor. Algunos deben de ser pulverizados y otros se deben de calentar en ácido (4).

Con el vinagre, que es un ácido débil reacciona aún. Esta prueba es la más frecuente para determinar si un depósito es de carbonato aunque puede no ser la mejor ya que el carbonato puede estar recubierto por una capa de aceite y mostrar poca o ninguna reactividad, evitando la selección del mejor pretratamiento (5).

La forma y estructura de el carbonato de calcio se altera debido a las sustancias presentes en solución. El CaCO_3 precipita de una solución de bicarbonato de calcio y cristaliza como calcita abajo de 30°C y como aragonita arriba de esa temperatura. Cristales más grandes se precipitan, en presencia de KCl o NaCl.

La forma y tamaño del cristal pueden ser intencionalmente modificada por el uso de aditivos químicos. Forzando el crecimiento o forma en una dirección particular, (aragonita a la menos adherente calcita) que es una aplicación comercial del proceso natural.

A continuación se indican algunos experimentos o reglas que muestran la influencia de varios iones inorgánicos sobre las formas polimórficas generadas.

1.- La adición de cloruro de metal alcalino a el licor madre resulta en la formación de calcita y en una inhibición de la aragonita.

2.- Cuando el pH de la solución madre que contiene sales inorgánicas de varias concentraciones se incrementa con NaOH solo se forma —

calcita.

3.- Un incremento en la concentración de sulfato de sodio favorece la formación de aragonita así como lo hacen los iones magnesio.

4.- El estroncio y el bario junto con el CaCO_3 precipitado y a altas concentraciones forman aragonita y witerita.

B.2.2. Depósitos de sulfato de calcio: El $(\text{CaSO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es el depósito de sulfato que más ocurre en la industria del petróleo y gas. Cuando se mezcla con agua toma una consistencia pétreo, éste fenómeno es de tangencial importancia en cualquier investigación de sulfato de calcio incrustada. El yeso y la anhidrita son compuestos de sulfato de calcio, el primero tiene agua y el segundo es anhidro, los dos materiales se encuentran como roca sedimentaria y como depósitos. Ambos son reversibles bajo ciertas condiciones. La anhidrita es mas dura y pesada que el yeso, su formación depende de la temperatura, salinidad, presión e impurezas presentes (5).

Yeso es el nombre genérico para el sulfato de calcio hidratado, su composición es de 32.5% CaO , 46.6% SO_3 , y 20.9% de agua. Su importancia reposa en que pierde 3/4 partes de agua entre 250 y 400°F para formar el hemidrato. Una característica adicional, es su habilidad para regresar a su estado original después de la adición del agua.

La anhidrita, es soluble y está compuesta de 41.2% CaO y 58.8% de SO_3 , también se le llama segundo sedimento, en cualquiera de sus formas se disuelve en agua pero es prácticamente insoluble en la mayoría de líquidos orgánicos, lo cual puede afectar las reacciones por remoción de agua.

B.3. CORROSION LOCALIZADA.

La corrosión es la destrucción de metales por interacción con el medio ambiente, es parte del ciclo natural de eventos en los cuales los metales tienden a regresar al estado de donde ellos proceden. Los metales

les se extraen generalmente de sus óxidos, así debido a el fenómeno de la corrosión ellos regresan a su estado estable, la corrosión de metales en el agua es una reacción química acompañada por la circulación de corriente eléctrica. Existe una diferencia de potencial, entre una parte de la estructura y otra fig. 2.4

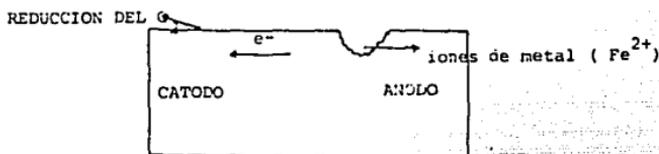


figura 2.4
Bateria de Corrosión

El metal se disuelve en el ánodo, la región de bajo potencial, para formar iones ferrosos:



Los electrones emigran a través del metal a el cátodo, la región de potencial más alto. Aquí ellos llegan a ser parte de la reacción de reducción de iones u oxígeno. Así el circuito se completa por la migración iónica en el agua. Los iones cargados positivamente (H⁺, Na⁺) migran hacia el cátodo y los aniones (OH⁻, Cl⁻, SO₄²⁻) hacia el ánodo (4).

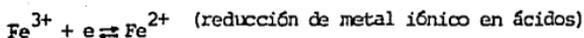
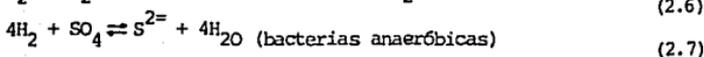
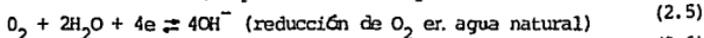
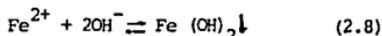


figura 2.5
Reducción en el cátodo

La reacción (2.5) reducción de oxígeno, es la responsable de corrosión en metales en aguas naturales la cual tiene un pH de 6 a 8. En estas reacciones se forman productos sólidos en los electrodos (cátodo - y ánodo).



Así cuando el metal está en contacto con el agua y ésta contiene metales del ión, la corrosión ocurre donde el ión se encuentra en menor concentración. Esto sucede cuando una alta velocidad de flujo mueve - los iones de una sección a otra. Iones agresivos como el Cl^- son de - cuidado cuando hay variación de pH.

B.3.1. Intensidad del ataque: Existen otros factores que determinan la velocidad de ataque.

Polarización. Cuando tenemos una zona catódica y una zona anódica se presenta un circuito cerrado y el potencial está definido. Cuando los potenciales son iguales la corrosión se detiene. Si el proceso anódico (disolución de metal) se detiene se dice que hay un control anódico. Si se detienen las reacciones catódicas se llama control catódico (2).

La corrosión puede ser detenida por otros métodos. Si se controla la velocidad en la superficie del metal se llama activación. Si se controla la migración de materiales a la interfase líquido metal se llama control por difusión.

Conductividad. Para complementar efectivamente el circuito la solución debe ser conductora, en general la velocidad de corrosión variará con la conductividad. Así el agua de mar estimulará más la corrosión - que el agua dulce (2).

Áreas relativas. Las áreas relativas entre ánodos y cátodos, siempre deben de considerarse. En aguas no conductoras (destiladas), esto no es importante, pero en aguas conductoras sí lo es.

En una placa de acero-cobre, la velocidad de ataque sobre el acero - será proporcional al área de cobre expuesta. Así donde haya un par, el metal más noble (según la serie galvánica), debe ser puesto en una situación donde la menor área se exponga (2).

Composición del agua. pH, sales disueltas, gases disueltos, etc.

pH.- Los efectos del pH varían dependiendo de el metal que se involucra como se muestra en la fig.16

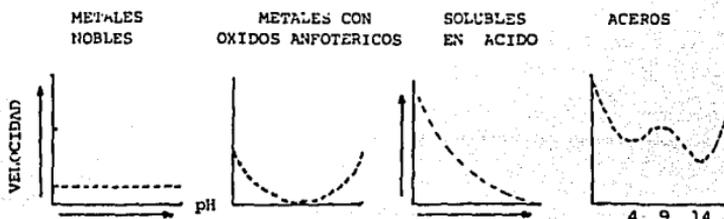


figura 2.6

efectos de ph sobre la velocidad de corrosión

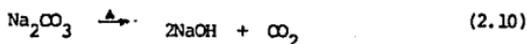
De la figura anterior se observa que para metales nobles no afecta el pH, el Zn y el Al son atacados en ácidos y bases (sus óxidos son anfotéricos). Las velocidades mínimas son para el aluminio pH 6.5, para el plomo pH 8.0, para el latón pH 8.5 y 11.5 para el Zinc. Metales como el cobre, níquel, cromo, son solubles en ácido, el acero es similar con un nivel de pH de 4 a 9 y un mínimo en 12. Así el acero es el intermediario entre dos tipos de metal.

Sales disueltas.- Los iones cloruro y sulfato son agresivos. Los carbonatos, bicarbonatos y la dureza tienen propiedades inhibitorias. Estos iones agresivos rompen los filmes protectores los cuales forman los iones inhibidores.

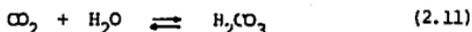
Gases disueltos.- El oxígeno juega un rol doble. Es un depolarizador catódico y un polarizador anódico ya que si reacciona con el hidrógeno formado en el cátodo causará corrosión, por la remoción de hidrógeno y prevendrá la corrosión por mantener un óxido protector sobre el metal pasivado en forma de filme.

Gases como el ácido sulfhídrico, son corrosivos debido a la acidez que presentan, también las sales formadas debido a la corrosión (sulfuro de Cu y Fe) son insolubles y precipitan sobre el metal en un depósito que no inhibe, así la corrosión se intensificará bajo el depó-

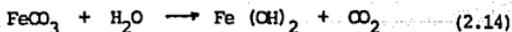
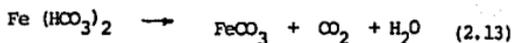
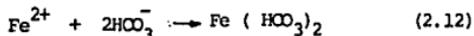
sito. El dióxido de carbón, como el oxígeno causará daños principal - mente en la sección posterior al calentamiento en la caldera. El -- principal origen es el vapor de alimentación de los evaporadores. Los carbonatos y bicarbonatos en los evaporadores que se alimentan con -- agua de mar se pirolisan.



El dióxido de carbón forma ácidos carbónicos en el condensado como sigue:



El ácido carbónico corroe al acero, de acuerdo a la siguiente ec - cuación.



Las reacciones con cobre son similares (4).

C. TECNICAS DE SUAVIZACION.

En las páginas anteriores se ha hablado sobre tipos de impurezas que tiene el agua sobre todo las que forman dureza, así también de los problemas que puede provocar, de ésta forma el siguiente paso será revisar las formas de remoción de dureza y solución de problemas de incrustación.

Los dos métodos generales para suavizar el agua son precipitación con cal y soda ash (carbonato de sodio).

C.1. SUAVIZACION QUIMICA.

C1.1. Proceso cal-carbonato en frío. La dureza puede ser temporal o permanente. La dureza temporal se refiere al carbonato o preferentemente a la dureza de bicarbonato.

El carácter transitorio de esta dureza se observa cuando el agua es calentada. El bicarbonato de calcio se descompone en carbonato de calcio el cual es insoluble y precipita. El término permanente se refiere a la dureza que no se debe a carbonatos, (sulfatos y cloruros), éste remanente que ha sido calentado no precipita (5).

A partir del análisis de agua madre, las cantidades de dureza temporal y permanente puede calcularse como sigue:

Si H es la dureza total (Ca + Mg) como CaCO_3 y A es la alcalinidad como CaCO_3 , la cual consiste en el anión bicarbonato presente en la mayoría del agua natural.

Así cuando $H > A$

La dureza temporal o por bicarbonatos es igual a A

La dureza permanente o la que no es con carbonato $H - A$

Cuando $H = A$

La dureza por bicarbonatos es igual a H o A

La dureza de no carbonatos es cero.

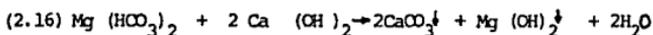
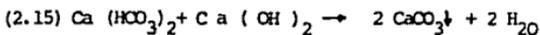
Cuando $H < A$

La dureza de bicarbonatos es igual a H

La de no carbonatos es cero

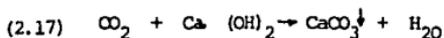
Hay bicarbonato de sodio presente igual a A- H

Cl.2. Reacciones químicas: La cal reacciona con la dureza de bicarbonatos, para precipitar el carbonato de calcio y el hidróxido de magnesio. La soda ash reacciona con la dureza de no carbonatos para formar productos insolubles. Estos precipitados se sedimentan y el agua reposada se filtra. Las ecuaciones moleculares para la adición de cal son como siguen:



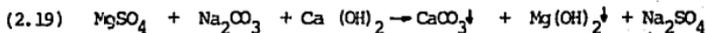
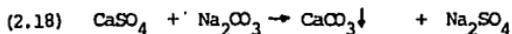
Hay que notar que el bicarbonato de magnesio en (2), requiere el doble de cal que el bicarbonato de calcio (1). Nótese también que la dureza de bicarbonato se remueve, sin la formación de compuestos disueltos del lado derecho de la ecuación. Así, el tratamiento por cal reduce el total de sólidos disueltos. De ésta manera difiere del de soda ash y del de intercambio iónico.

Cualquier dióxido de carbono presente que este libre debe ser removido por adición de suficiente cal, para elevar el pH a un valor óptimo requerido para el proceso. La remoción de dióxido de carbono por cal debe de ser escrito como sigue:



Si la cantidad de dióxido de carbono libre presente es alta se puede remover parcialmente por aereación, antes del tratamiento de cal lo cual reduce costos.

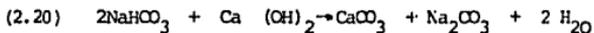
Las reacciones entre la soda ash y la dureza de sulfatos no carbonatados son:



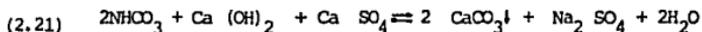
Ecuaciones similares a las (2.18) y (2.19) pueden escribirse para la ecuación de cloruro de calcio.

Nótese que el sulfato de sodio aparece en el lado derecho de éstas ecuaciones en cantidades equivalentes al sulfato de calcio y de magnesio, originalmente presente. El total de sólidos no decrece con la soda ash, como en el caso de las reacciones con cal ac. (2.15 y 2.16)

Si se encuentra presente el bicarbonato de sodio, debe de ser convertido a la forma carbonato por la cal. Esto es necesario, para asegurar un alto y suficiente pH para una máxima precipitación de carbonato de calcio e hidróxido de magnesio. Así se debe de agregar suficiente cal para que reaccione con la mayor parte de bicarbonato de sodio.



Así el bicarbonato de sodio se convierte en carbonato de sodio. Si la cantidad de carbonato resultante no se puede tolerar puede ser disminuida agregándose yeso con cal como sigue:



C.1.3. Químicos usados: La cal que se usa generalmente es cal hidratada o hidróxido de calcio más que la cal viva (CaO). Si esta última es local y se consigue a más bajo costo generalmente se hidrata con agua a grandes concentraciones, antes de que sea adicionada en forma diluida al agua, sin embargo, se han reportado algunos éxitos con el uso de cal viva pulverizada. (1)

El carbonato de calcio o hidróxido de magnesio precipitados, son generalmente muy finos para sedimentar rápido. Así que en el proceso en frío coagulantes como el sulfato de fierro son adicionados para coagular los precipitados en grandes masas para ayudar a que se depositen rápidamente. Así los coagulantes son necesarios para ayudar a remover cantidades apreciables de materia orgánica y suspendida originalmente presente en el agua madre.

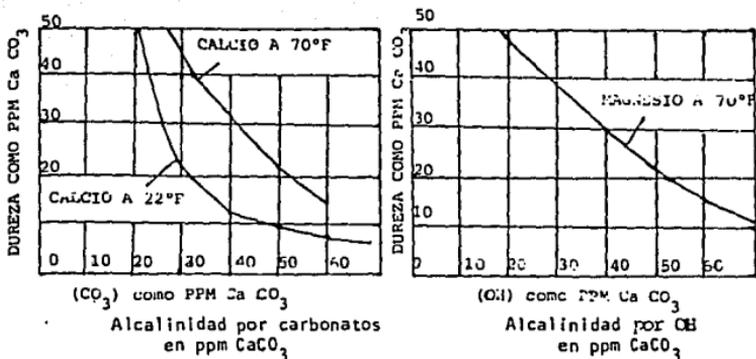
Si la materia orgánica es mucha en cantidad, una precipitación con cloro se puede necesitar debido a que los compuestos orgánicos inhiben la precipitación. (1).

La adición de los coagulantes y otros químicos alterará el análisis de agua los que se deberán de tomar en cuenta para cálculos posteriores.

C.1.4. Dureza residual en los efluentes: Las ecuaciones simplificadas del proceso cal-carbonato en frío (1 a 5), indican completa precipitación de la dureza. Estas reacciones no se completan totalmente y alguna dureza residual queda siempre en solución. Estos residuos pueden decrecer por dosis de cal y soda ash en exceso. El exceso incrementa la cantidad de carbonato disuelto y de los aniones hidróxido en el agua suavizada, proveyendo el efecto del ión común que baja la solubilidad del carbonato de calcio y del hidróxido de magnesio.

La figura 7 muestra el catión calcio residual disuelto, para varias cantidades de carbonato disuelto, en agua suavizada en el proceso caliente y frío. La figura 8 nos da los mismos datos para el proceso frío del magnesio residual y de hidroxilo. Los dos diagramas ayudan en la selección de la dosis de exceso de cal y de soda ash que se necesitan para la dureza residual deseada y en la predicción de los análisis de agua suavizada.

C.1.5. Prevención de reacciones posteriores: A bajas temperaturas las reacciones que no se completan perfectamente en el tanque de sedimentación y continúan, reciben el nombre de reacciones posteriores, entre el exceso de cal y la dureza residual en el agua de sedimentación dando lugar a la formación de post-precipitados, los cuales se pueden depositar en las paredes de los tanques de almacenamiento, tuberías, camas filtrantes y camas de intercambio iónico.



Hay dos formas de evitar las reacciones dichas adicionando reactivo ácido el cual neutraliza el exceso de cal y reduce el pH de 10 a 8.5-9 y añadiendo polifosfatos los cuales inhiben las reacciones secundarias.

En las plantas industriales, los inhibidores de polifosfatos son preferidos ya que su alimentación es simple y barata, y la cantidad de polifosfatos requeridos son en partes por millón.

Los costos de operación son por lo tanto muy bajos. Las dosis excesivas deben de ser evitadas ya que inhiben las reacciones de intercambio iónico en los desmineralizadores (1).

C.1.6. Cal carbonato en caliente: En éste proceso el agua es precalentada con vapor, antes que se adicionen los químicos, el calor acelera la reacción y produce efluentes suavizados. Por ésta reacción éste proceso ha sido usado en calderas de mediana presión (8).

En el proceso de cal - carbonato en caliente se reduce la dureza residual a alrededor de 17 a 25 ppm (1.0 a 1.5 gr/gal) como CaCO₃ con poco exceso de químicos, también se reduce el exceso de oxígeno y el silicio a menos de 1 ppm (como SiO₂) con los reactivos propios para disolver. Además, el agua suavizada es muy estable así que las -

reacciones secundarias.

Las plantas con cal-carbonato en caliente pueden tratar aguas de turbidez moderada, debido a que los precipitados tienen poderes coagulantes. Para aguas de una mayor turbidez coagulantes tales como el aluminato de sodio y el sulfato férrico pueden ser agregados con cal en soluciones acuosas. Los coagulantes polielectrolíticos en lugar de los coagulantes normales han sido mejores para clarificar el agua.

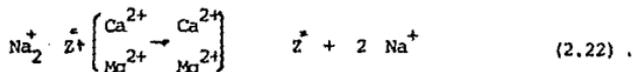
Las reacciones son idénticas que el proceso cal-carbonato en frío.

C.2. INTERCAMBIO CATIONICO CON SODIO.

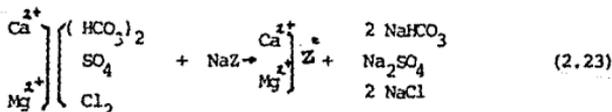
Como se indicó anteriormente, el proceso de suavización de agua a base de zeolita, fue la primera operación comercial para la conversión de agua dura a agua suavizada. En éste proceso no hay adición de químicos al agua y no se forman precipitados, así se realiza una suavización casi completa, aún cuando las aguas madres varíen en dureza (7).

C.2.1. Reacciones químicas: Las resinas convierten las sales de calcio y magnesio en el agua dura, a sales de sodio las cuales son suaves y no consumen jabón además de no formar incrustación. Los iones de calcio y de magnesio del agua son tomados por la resina en intercambio por los iones sodio liberados de la misma resina (12)

La reacción química de la suavización escrita en forma iónica es:

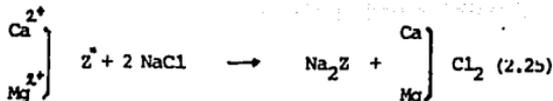


Donde Z representa la parte aniónica del intercambiador. Si la reacción de suavización es escrita en forma simplificada,



Así el agua dura continuará siendo suavizada automáticamente cuando pase a través de la cámara de resina , hasta que no pueda producir un efluente con la suavidad deseada, entonces se considerará exhausta entonces. La cantidad de agua suavizada depende de la dureza del agua y de la capacidad de la cama de la resina.

La resina es entonces regenerada con salmuera (Na Cl) según se muestra a la siguiente reacción escrita en forma iónica y molecular.



Estas reacciones de regeneración son la inversa de las ecuaciones de agotamiento (2.22,2.23) El intercambiador da normalmente sodio en lugar de calcio y magnesio en la fase de agotamiento del ciclo de agotamiento del ciclo, por eso para ayudar a la reacción de regeneración se tiene que agregar un exceso de concentración de NaCl (5 a 10 %), así los cationes de sodio entran nuevamente a la resina en intercambio por el calcio y magnesio previamente renovados, el sobrante es descargado dentro de los desechos que deja la cama de zeolita, la resina no se disuelve y puede ser usada por años (12).

C.2.2. Regeneración. El reuso de una resina intercambiadora de iones después del paso de exhaustividad o para convertirla a otra forma iónica para un experimento diferente necesita una técnica de regeneración adecuada (7). La columna que se usa en el ciclo de agotamiento puede ser utilizada para regeneración. La resina iónica debe de ser retrolavada perfectamente antes de que se aplique el regenerante. Hay que hacer notar que el volumen de la primera cama de agua

de enjuague, se debe de aplicar a la velocidad de flujo de regeneración ya que ésta es el complemento de la misma. En general las concentraciones para enjuagar se usan al 1.0 normal, del 4 al 10% en porcentaje. Aplicadas a la velocidad de flujo citado, tales concentraciones permitirán el tiempo de contacto necesario si el volumen adecuado de regenerante es usado.

El volumen correcto de un regenerante depende de la misma resina de intercambio iónico en cuestión, es conveniente expresar tal volumen en términos del volumen de una resina, esto puede ser calculado de lo siguiente.

$$\text{Volumen de cama del regenerante} = \text{Capacidad volumétrica de la resina} \times \text{Requerimiento de regenerante}$$

Normalidad del regenerante.

El " requerimiento del regenerante " puede ser determinado de la tabla 6 para varios tipos de resina y de formas iónicas. La capacidad volumétrica de la resina intercambiadora iónica en particular debe ser expresada como miliequivalentes por mililitro de resina o al gún otro término equivalente (3).

El trabajo de laboratorio de naturaleza analítica requiere de un alto grado de regeneración, tanto como sea posible. Niveles de regeneración calculados se diseñan , para asegurar que la regeneración sea total.

Los niveles más moderados comúnmente se usan en las operaciones comerciales o donde la regeneración cuantitativa no es necesaria.

Por las mismas razones se sugiere que los regenerantes para trabajo de laboratorio deben de ser hechos usando reactivos grado químico y usando agua deionizada. Esto puede ser especialmente importante para la regeneración de resinas de intercambio aniónico fuertemente básicas debido a que tienen alta afinidad por sustancias como carbonato muy frecuentes en la sosa caústica impura (16).

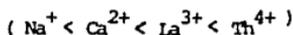
Tabla No. 6: Niveles de regeneración sugeridos. (12).

RESINA INTERCAMBIADORA DE IONES	FORMA IONICA	REGENERANTE	REQUERIMIENTO (Meq Reg. / Meq Resina)
Catiónica fuertemente ácida	H ⁺	H Cl	3 - 5
	Na ⁺	H ₂ SO ₄ Na Cl	3 - 5
Catiónica débilmente ácida	H ⁺	H Cl / H ₂ SO ₄	1.5 - 2
	Na ⁺	Na OH	1.5 - 2
Aniónica I fuertemente básica	OH ⁻	Na OH	4 - 5
	Cl ⁻	Na Cl / H Cl	4 - 5
	SO ₄ ⁻	Na SO ₄ / H ₂ SO ₄	4 - 5
Aniónica II fuertemente básica	OH ⁻	Na OH	3 - 4
Aniónica débilmente básica	Cl ⁻	NaOH / NH ₄ OH	1.5 - 2
	SO ₄ ⁻	H Cl / H ₂ SO ₄	1.5 - 2

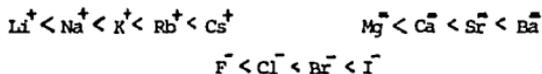
Cuando se requiere regenerar resinas de intercambio iónico débilmente disociadas se deben de usar los ácidos apropiados para convertir resinas intercambiadoras aniónicas débilmente básicas de la forma base libre a la forma salina debiéndose usar las bases adecuadas, para regenerar las resinas de intercambio catiónico débilmente ácidas de la forma hidrógeno a la forma salina. En ambos casos el agua de enjuague se hidrolizará parcialmente. En el caso del amoníaco para la regeneración de resinas intercambiadoras aniónicas a la forma base libre es usualmente más fácil que en el caso de la sosa cáustica (4).

C.2.3. Reglas de selectividad en el intercambio iónico: Las siguientes reglas son empíricas, para ayudar a entender la selectividad relativa, pero no se cumplen estrictamente en todos los casos.

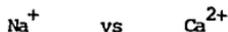
1.- A bajas concentraciones (acuosas) y temperaturas ordinarias la extensión de intercambio o potencial de intercambio se incrementa con el incremento de valencia del ión que se intercambia.



2.- A bajas concentraciones (acuosas) y temperaturas ordinarias así como una valencia constante, el potencial de intercambio se incrementa con el incremento del número atómico.



3.- A altas concentraciones la diferencia en potenciales de intercambio de iones o valencias diferentes disminuye y en algunos casos del ión de menor valencia tiene el mayor potencial de intercambio



4.- A altas temperaturas o en medio no acuoso, o altas concentraciones el potencial de intercambio de los iones de valencia similar no se incrementan con el número atómico pero son muy similares y aún más llegan a decrecer.

5.- Los potenciales de intercambio de varios iones se pueden, — aproximar a sus coeficientes de actividad. El coeficiente de actividad mayor corresponderá al del potencial mayor.

6.- El potencial de intercambio del hidronio o del hidroxilo depende de la fuerza del ácido o base formado entre el grupo funcional con el hidronio y el hidroxilo. El ácido o base más fuerte será el de menor potencial.

7.- Iones orgánicos o de alto peso molecular y aniones metálicos complejos exhibirán usualmente altos potenciales de intercambio.

8.- Cuando el grado de entrecruzamiento o de la concentración de iones fijados de cualquier resina de intercambio es bajo, el equilibrio de intercambio del coeficiente de selectividad se aproxima a la unidad (13).

Las tablas 7 y 8 muestran coeficientes de selectividad para resinas sulfónicas catiónicas y de resinas aniónicas cuaternarias de NH_4^+ las cuales son las más usadas (19)

D. OPERACION Y EQUIPO DE SUAVIZACION.

D.1 OPERACION

Existen cuatro pasos básicos en la operación de un suavizador :

1.- Retrolavado. Durante el paso del agua madre en el proceso de suavización la cama de resina , ha renovado materia en suspensión del agua. El retrolavado y el flujo ascendente expande la cama y quita la suciedad de tal manera que puede ser deshechada. Esto limpia la cama y separa las partículas (las grandes de las pequeñas - llevando gránulos pequeños hacia la parte de arriba lo cual ayuda a la distribución de la salmuera a través de la cama).

2.- Inyección de salmuera y desplazamiento. La salmuera regeneradora es inyectada dentro del espacio de agua sobre la cama, fluye corriente abajo a través de la cama y es seguida por agua en flujo de baja velocidad el cual desplaza la salmuera hacia abajo y enjuaga lentamente la salmuera.

Tabla No. 7: Coeficientes de selectividad relativa de resinas sulfónicas catiónicas.

CATION	% PORCENTAJE DE DIVINILBENCENO		
	4	8	10
Li	1.00	1.00	1.00
H	1.30	1.26	1.45
Na	1.49	1.68	2.23
NH ₄	1.75	2.22	3.07
K	2.09	2.63	4.15
Rb	2.22	2.84	4.19
Cs	2.37	2.91	4.15
Ag	4.00	7.36	19.40
Tl	5.20	9.66	22.20

ver ref. (12)

Tabla No. 8: Coeficientes de selectividad relativa de resinas aniónicas cuaternarias de NH⁺.

ANION	COEFICIENTE
F ⁻	0.09
OH ⁻	0.09
Cl ⁻	1.00
Br ⁻	2.80
NO ₃ ⁻	3.80
I ⁻	8.70
ClO ₄ ⁻	10.00

ver ref. (12)

3.- Enjuague rápido. El agua a altas velocidades de flujo, fluye y enjuaga la salmuera que se adherió a la cama, eluyendo también — los iones de calcio y magnesio .

4.- Corrida de servicio. El agua cruda se pasa nuevamente hacia abajo a través de la cama para la siguiente corrida o proceso de suavización (16).

D.2. EQUIPO DE SUAVIZACION.

Un suavizador completo de zeolita consiste en una coraza de acero a presión, con distribuidores internos, zeolita y material de soporte, tubería externa, nido de válvulas individuales o una sola válvula de control, medidores y equipo de regeneración. La regeneración — puede ser totalmente automática.

La figura 9 muestra un suavizador de zeolita con una válvula automática de control hidromático.

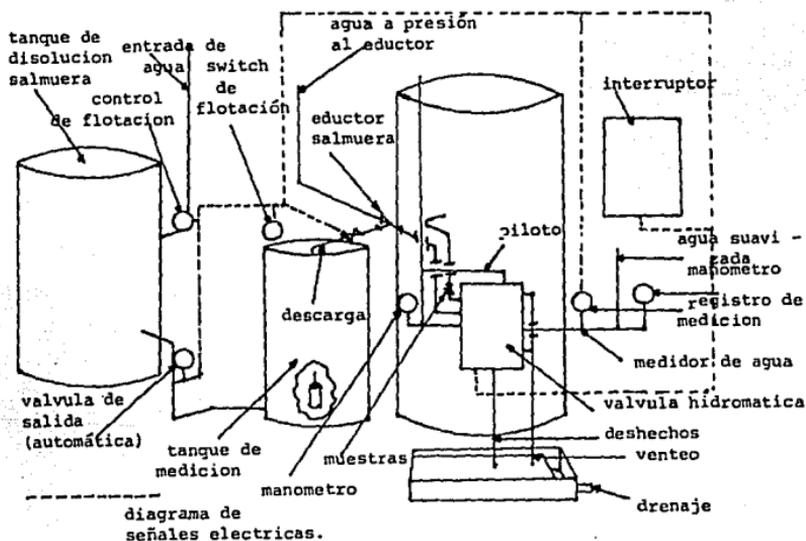


figura 2.9

Suavizador de zeolita con válvula automática de control hidromático.

CAPITULO I I I

METODO Y FUNDAMENTO

A. INTRODUCCION.

Como se mencionó antes se observa que el método de suavización por medio de resinas de intercambio catiónico es uno de los más eficientes y prácticos, aunque éste, puede ser mejorado de la forma propuesta a continuación

Dado que todos los suavizadores son regenerados por medio de sal -- miera surge el cuestionamiento enunciado al principio del estudio referente a la hipótesis sobre la diferencia entre los valores de capacidad de intercambio para resinas de intercambio catiónicas según el método ASTM (usando como regenerante HCl) y el valor obtenido cuando se regenera con salmuera (pag. 2).

B. BASES TEORICAS.

Así para determinar la duración de la corrida se requiere de la siguiente información:

- 1.- Concentración de dureza.
- 2.- Capacidad de intercambio catiónico de la resina.

La concentración de dureza en el influente se determina mediante un análisis de agua apropiado, un análisis típico estará constituido por las siguientes determinaciones:

- a).- pH
- b). Alcalinidad a la fenoftaleina

Alcalinidad debida a OH^-

Alcalinidad total

c).-Cloruro y sulfatos.

e).- Sílice

f).- Fosfatos

Ortofosfatos

Polifosfatos

Fosfatos totales

g).- Propiedades físicas

Turbidez

Color

Olor

Sabor

La capacidad de intercambio catiónico de la resina se determina según el método ASTM D2187 E, por medio del cual se calcula el número de miliequivalentes de hidrógeno intercambiable en una resina de intercambio catiónico lo suficientemente ácida para partir sales.

- Miliequivalentes de capacidad catiónica por partición de sales por gramo de resina húmeda.

- Miliequivalentes de capacidad catiónica por partición de sales por gramo de resina seca.

-Miliequivalentes de capacidad catiónica por partición de sales por gramo de cama sedimentada.

De manera general el método presenta la siguiente secuencia.

a).- Obtención de la muestra de resina saturada con dureza y preparación de la misma según método ASTM 2187 A (apéndice 1).

b).- Regeneración de la muestra con iones H^+ (HCl)

c). Desplazamiento de los iones H^+ por medio de salmuera.

d).- Titulación del H^+ desplazado con una base fuerte (Na OH)

e).- Determinación de la capacidad de intercambio.

Se ha observado, en forma general, que una vez regenerado el suavizador con salmuera, la capacidad de intercambio disminuye notablemente, hasta el presente, no se han realizado estudios sistemáticos en los cuales se indique realmente el -- porque de ésta disminución, pero todo hace pensar que se debe a la mayor selectividad del calcio con respecto a la del sodio. Para verificar tal aseveración se ha propuesto el siguiente método experimental.

C. METODO Y DISEÑO EXPERIMENTAL.

El experimento a realizar será la comparación de dos métodos para confrontar los resultados de los mismos, uno es el método ASTM D2187 E (apéndice 2) y el segundo es un método propuesto a base de regeneración con CaCl_2 después de preparar la muestra, estos serán aplicados a diversas resinas cuyo tiempo de uso varía entre 1 y 5 años, las cuales son de diferentes partes del país, tratando aguas de diferentes calidades y contenidos en suavizadores operados por distinto personal.

C.1. METODO ASTM D 2187 E.

Para poder llevar a cabo ésta determinación es necesario preparar la muestra de acuerdo al método ASTM D 2187 A en su forma sodio (apéndice 1). Una vez preparada aplicar dicho método (apéndice 2).

C.2. METODO A BASE DE CaCl_2 .

C.2.1. Pesar aproximadamente, en vasos de precipitado de 100 ml 3 muestras representativas de 10.0 gr de material las cuales deberán recibir el pretratamiento ASTM D 2187 - A.

C.2.2. Enjuagar las muestras que se hayan pesado, con agua destilada, dentro de los tubos de filtrado. Llenar el matraz de separación con 1 lt

de solución de CaCl_2 1.2 N removiendo las burbujas de aire. Sujete la boquilla del tubo al matraz con un tapón, pasar la solución de CaCl_2 a través de la muestra a una velocidad de 20 a 25 ml/min., manteniendo la muestra cubierta con solución todo el tiempo. Drenar el líquido a el nivel - de la misma. Descargar el efluente.

C.2.3. Enjuagar el matraz separador con agua destilada, haciéndola correr a una velocidad de 20 a 25 ml/min., hasta que el efluente sea azul al eriocromo negro - T o cero dureza a un pH de 11.5, drenar al nivel de la resina y descargar el agua del efluente.

C.2.4. Colocar un matraz volumétrico de 1 lt libre de calcio bajo el tubo, de filtrado. Llenar el matraz de separación con 1 lt de NaCl en solución (50 gr/lt). Pasar la solución de cloruro de sodio a través de la muestra a una velocidad de 20 a 25 ml/min., mantener cubierta la muestra con solución todo el tiempo. Colectar el afluente en un matraz volumétrico, desviar el flujo cuando se colecte 1 lt.

C.2.5. Agitar vigorosamente el efluente de CaCl_2 pipetear alcuotas de 100 ml de cada muestra de efluente, tamponar a un pH de 11.5 y agregar .2 gr de eriocromo negro - T, titular con EDTA 0.01108 N hasta que el color azul aparezca, registrar el volumen de solución de EDTA usado para cada titulación hasta 0.01 ml, usar el promedio de las tres titulaciones para cada muestra E. Ver (fig. 10).

C.2.6. Cálculos

$$\frac{\text{Miliequivalentes (Capacidad de intercambio) }}{\text{gramo de resina húmeda}} =$$

$$= \frac{E N 10}{W}$$

Donde:

E = Promedio de mililitros de solución requerida para la titulación en

C.2.5.

W = Gramos de la muestra de resina húmeda .

N = Normalidad de la solución de EDTA.

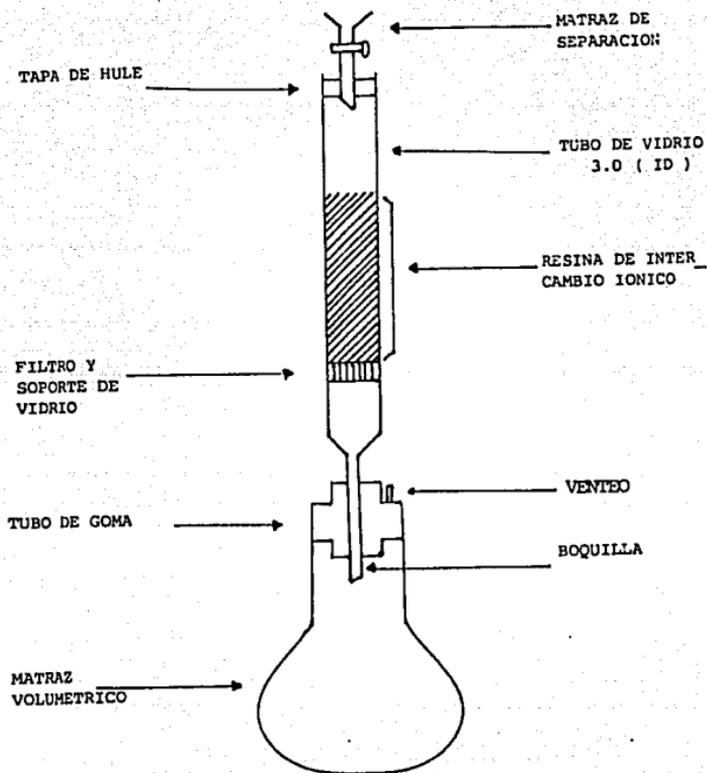


figura 3,1

Columna de intercambio iónico

CAPITULO I V

PRESENTACION DE RESULTADOS

A. TABLA DE DATOS.

A continuación se presentan los datos obtenidos en las pruebas efectuadas en las cuales se aplicaron los dos métodos, éstas pruebas como ya se mencionó, se efectuaron en resinas que tienen más de un año y menos de cinco, las cuales se obtuyeron, de procesos de suavización de diferentes partes del país, en esta tabla se anexan también el porcentaje de finos y el porcentaje de sólidos, (ver página 15).

TARIFA DE DATOS

DETERMINACION	CAPACIDAD SEGUH METODO PROPUESTO (CNP: Merq/gr)	CAPACIDAD MP CAPAC. TEORICA x100	CAPACIDAD SEGUH METODO ASTM ** (CASTM: Merq/gr)	CAPACIDAD ASTM CAPAC. TEORICA x 100	% SOLIDOS (56 - 52)	% FINOS	CASIM - CNP CAPAC. TEORICA x 100
1	2.12	48.18	3.66	83.18	54.74	3.15	35.01
2	2.46	55.91	3.00	68.18	56.53	0.10	12.27
3	2.03	46.14	2.72	61.82	58.54*	0.30	15.48
4	2.84	64.54	3.33	75.68	53.22	0.12	11.14
5	1.20	27.27	3.75	85.22	54.31	7.08	57.95
6	1.12	25.45	3.66	83.18	54.71	2.90	57.73
7	1.19	27.27	3.70	84.09	55.88	3.23	56.82
8	2.12	48.18	4.33	98.41	42.58*	0.43	50.23
9	2.06	46.82	3.36	76.36	37.98*	1.97	29.54
10	3.39	77.04	3.60	81.82	44.35*	1.56	4.78
11	1.96	44.54	3.56	80.91	55.05	0.20	26.34
12	1.15	26.14	3.54	80.45	52.47	4.70	54.31
13	2.02	45.91	2.58	58.64	54.42	2.50	12.73
14	1.83	41.59	2.74	62.50	47.68*	2.17	20.91
15	1.91	43.06	2.72	61.82	50.62*	2.67	17.56
16	1.54	35.00	3.42	77.73	51.51*	2.85	42.73
17	1.53	34.77	4.12	93.64	52.67	1.77	58.87
18	1.43	32.50	4.29	97.50	53.00	1.44	65.00
19	4.14	94.09	4.33	78.41	49.82*	4.60	4.32
20	4.06	92.27	4.37	79.32	41.23*	3.47	7.05
21	3.36	76.36	3.99	90.68	49.63*	0.90	14.32
22	3.15	71.59	3.98	83.64	50.31*	0.83	12.05

* FUERA DE ESPECIFICACION

** METODO ASTM D2187-82L

B. TRATAMIENTO DE DATOS.

De ésta manera con los datos obtenidos, se procederá a demostrar si existe alguna diferencia -estadísticamente hablando- entre los métodos, para ésto se aplicó una prueba de diferencia de medias, con el fin de saber si el método propuesto proporciona valores menores que el normalizado. Como el tamaño de muestra es de 22, la prueba se aplica en base a la distribución de Student definiendo tres niveles de significancia ($t_{1\%}$, $t_{.5\%}$, $t_{.05\%}$).

Las hipótesis a confrontar son:

$H_0 : t_0 \leq t_{\alpha} X_D = 0$ por lo tanto: No hay diferencia entre métodos.

$H_a : t_0 > t_{\alpha} X_D \neq 0$ por lo tanto: Hay diferencia entre métodos.

TABLA DE DIFERENCIAS

<u>DETERMINACION</u>	<u>X_{CMP}</u>	<u>X_{CASTH}</u>	<u>D</u>	<u>MEDIAS (X_{CASTH} - X_{CMP})</u>
1	2.12	3.66		1.54
2	2.46	3.00		0.54
3	2.03	2.72		0.69
4	2.84	3.33		0.49
5	1.20	3.75		2.55
6	1.12	3.66		2.54
7	1.19	3.70		2.51
8	2.12	4.33		2.21
9	2.06	3.36		1.30
10	3.39	3.60		0.21
11	1.96	3.56		1.60
12	1.15	3.54		2.39
13	2.02	2.58		0.56
14	1.83	2.74		0.91
15	1.93	2.72		0.79

DETERMINACION	X_{CMP}	X_{CASTM}	D MEDIAS $(X_{\text{CASTM}} - X_{\text{CMP}})$
16	1.54	3.42	1.88
17	1.53	4.12	2.59
18	1.43	4.29	2.86
19	4.14	4.33	0.19
20	4.06	4.37	0.31
21	3.36	3.99	0.63
22	3.15	3.98	0.83

Cálculos:

$$n = 22$$

$$S = 0.896781$$

$$\bar{X}_D = 1.369090$$

$$t_0 = \frac{\bar{X}}{S/\sqrt{n}} = \frac{1.369090}{.896781/\sqrt{22}} = 7.160737$$

$$G.L. = 21$$

$$t_{1\%} = 2.518$$

$$t_0 = 7.16 > t_{.05\%} = 2.831$$

$$t_{.05\%} = 3.819$$

En los cálculos anteriores se observa que la t calculada es mayor que la t de tablas, por lo que se rechaza la hipótesis nula, en favor de la alternativa, esto es que el método propuesto da un valor de capacidad de intercambio menor que el normalizado.

Para verificar la existencia de una relación entre los métodos, se aplicó un análisis de correlación el cual se realizó de acuerdo al siguiente esquema:

DETERMIN.	CMP.	CASIM	(CMP)	(CASIM)	(CMP) ²	(CASIM) ²
1	2.12	3.66	7.7592	4.4944	13.3956	
2	2.46	3.00	7.3800	6.0516	9.0000	
3	2.03	2.72	5.5216	4.1209	7.3984	
4	2.84	3.33	9.4572	8.0656	11.0889	
5	1.20	3.75	4.5000	1.4400	14.0625	
6	1.12	3.66	4.0992	1.2544	13.3956	
7	1.19	3.70	4.4030	1.4161	13.6900	
8	2.12	4.33	9.1796	4.4944	18.7489	
9	2.06	3.36	6.9216	4.2436	11.2896	
10	3.39	3.60	12.2040	11.4921	12.9600	
11	1.96	3.56	6.9776	3.8416	12.6736	
12	1.15	3.54	4.0710	1.3225	12.5316	
13	2.02	2.58	5.2116	4.0804	6.6564	
14	1.83	2.74	5.0142	3.3489	7.5076	
15	1.93	2.72	5.2496	3.7249	7.3984	
16	1.54	3.42	5.2668	2.3716	11.6964	
17	1.53	4.12	6.3036	2.3409	16.9744	
18	1.43	4.29	6.1347	2.0449	18.4041	
19	4.14	4.33	17.9262	17.1396	18.7489	
20	4.06	4.37	17.7422	16.4836	19.0969	
21	3.36	3.99	13.4064	11.2896	15.9201	
22	3.15	3.98	12.5370	9.9225	15.8404	

Cálculos:

$$\begin{aligned} \sum (CMP) &= 48.63 & \sum (CMP)^2 &= 124.9841 \\ \sum (CASIM) &= 78.75 & \sum (CASIM)^2 &= 288.4783 \\ \sum (CMP) (CASIM) &= 177.2663 \end{aligned}$$

$$r = \frac{n \sum (CMP) (CASIM) - \sum (CMP) \sum (CASIM)}{\sqrt{(n \sum (CMP)^2 - [\sum (CMP)]^2) (n \sum (CASIM)^2 - [\sum (CASIM)]^2)}}$$

$$r = 0.2974$$

Aplicando la prueba de hipótesis para r (niveles de significancia;
 $t_{2\%}$, $t_{1\%}$, $t_{0.1\%}$)

H_0 : Si $t_o > t_{\alpha} \Rightarrow r \neq 0$ por lo tanto; hay correlación

H_a : Si $t_o < t_{\alpha} \Rightarrow r = 0$ por lo tanto; no hay correlación

$$t_o = \frac{r}{\sqrt{1 - r^2}}$$
$$n - 2$$

$$t_o = 0.13154 <$$

$$t_{2\%} = 2.528$$

$$t_{1\%} = 2.845$$

$$t_{0.1\%} = 3.850$$

De lo anterior se observa que no existe correlación entre los 2 métodos.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

A). Como se mostró en el análisis de datos, el método propuesto evalúa en una forma siempre menor la capacidad de intercambio catiónico para una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida, tipo gel, esto es, para muestras de la misma resina proveniente de suavizadores regenerados con salmuera.

B). De lo anterior se observa que los tiempos de cada prueba, calcula dos en base al método propuesto, pudieran ser más eficientes ya que es tos estarán basados en la cantidad de sitios activos que pueden ser - ocupados verdaderamente y por consecuencia el criterio de tiempo de co rrida estará más apegado a la realidad.

C). Como conclusión principal de éste trabajo, se propone utilizar éste método cuando se quiera determinar la capacidad de intercambio ca tiónico en resinas de intercambio utilizadas en suavizadores y sean re generadas con salmuera, ya que de ésta forma estarémos optimizando el proceso, evitando fuga de dureza al equipo, la cual pudiera afectar el funcionamiento normal del proceso.

D). Analizando la dependencia funcional entre ambos métodos, se ob serva que aparentemente no hay correlación entre los mismos, pero para poder afinarlo en forma definitiva habría que fijar las siguientes va riables.:

- 1) Tiempo de uso de la resina
- 2) Porcentaje de sólidos

- 3) Temperatura
- 4) Operador del suavizador
- 5) Concentración del influente
- 6) Tipo de equipo
- 7) Contaminación de la resina

Los cuales son factores sobre los que no se tuvo control e influyen en la capacidad de intercambio de la resina, ya que por ejemplo, el tiempo de uso de la resina fluctuaba entre 1 y 5 años, lo que desde luego afecta el número de sitios activos disponibles, hecho que se ve reflejado por la variación de los porcentajes de sólidos.

Referente a la temperatura, operador, equipos y concentración de influentes, es el mismo caso ya que son muestras al azar.

E), Aunque el hecho de tener datos al azar proporciona una base para afirmar que el método es repetitivo, lo cual es primordial para que pueda ser propuesto.

F). Como conclusión final hay que hacer notar la necesidad de continuar el estudio manteniendo constante las variables anteriores para poder investigar si existe o no una relación funcional entre ambos métodos.

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA

1. Applebaum S., "Desmineralization by ion exchange".
Academic Press, N.Y. 1968.
2. Barnstead Co., "Barnstead basic book of water".
Barnstead Co., Boston 1972.
3. Código ASTM : Sección D 2187 - 82.
4. Cotton F. A. y G. Wilkinson., "Química inorgánica avanzada".
Ed. Limusa, México, D.F. 1978.
5. Cowan Wittirt, "Water formed scales deposit".
Ed. GPC 1976.
6. Gersenowies R. S. "Determinación semicuantitativa de los contaminantes más comunes en resinas de intercambio catiónico fuertemente ácidas tipo gel"
Tesis FESC - UNAM México, D.F. 1986.
7. Heftmann E., "Chromatography".
Reinhold Publishing Corp. N.Y. 1960.
8. "Ingeniería sanitaria y de aguas residuales Vol. II"
Ed. Limusa, 1967.
9. Kunin R., "Elements of ion exchange".
Reinhold Publishing Corp., N.Y. 1960.
10. Kunin R., "Ion exchange resins".
Wiley N.Y. 2nd. Ed. 1958.
11. Marinky J., "Ion exchange" Vol. 1 y 2.
Dekker N.Y. 1966 y 1969

12. Pelosi P.F. & John W. McCarthy., "Operation and maintaince pre -
venting fouling of ion exchange resins".
13. Rienen W. y Walton H., "Ion exchange in analitical chemistry".
Academic Press N.Y. 1970.
14. Schefler W.C. "Bioestadística".
Fondo educativo americano, 1981.
15. Snedecor G. "Métodos estadísticos"
C.E.C.S.A. México, D.F. 1978.
16. Wolf F.J. "Separation Methods in organic chemistry".
Peryamen Press N.Y. 1970.

APENDICE I

PREPARACION DE LA MUESTRA
METODO ASTM D 2187 - 82 A SECC.10

1. Ajustar la temperatura del agua y de todas las soluciones que se vayan a usar en el procedimiento a $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ y manténgase ésta temperatura a través de la prueba.

2. Transferir la muestra entera como se recibe, a un vaso de precipitado de 2 Lt., usando agua destilada, enjuagar el exterior del vaso. Ajuste el nivel de agua al nivel de la muestra. Dejar reposar 1 hr. - al menos. Mezclar vigorosamente y transferir una muestra representativa para llenar un vaso de precipitado de 400 ml.

3. Llenar la columna de pretratamiento hasta la mitad con agua, - transfiera el contenido entero del vaso de 400 ml. a la columna, usando agua adicional si es necesario.

4. Retrolavar con agua usando una velocidad de flujo que mantenga un 50% de expansión de la cama. Ajustar el tubo de salida de retrolavado a una altura arriba de la cama igual al 75% de la altura de la cama, continuar el retrolavado por un mínimo de 10 minutos o hasta que - el efluente esté claro.

5. Permitir que la resina sedimente, drenar hasta que el nivel del líquido sea de 20 a 30 mm por arriba de la resina y estimar su volumen. Pasar la solución de NaCl (100 gr/lit) a través de la muestra a la velocidad de 0.133 ml/min. por ml de muestra aproximadamente durante 1 hr. Discontinuar el flujo de la solución de NaCl. Retrolavar - con agua por 10 minutos a una velocidad de flujo suficiente para mante

ner un 50% de expansión de cama. Discontinuar el flujo de agua.

6. Permitir que la cama sedimente y después drenar el agua a una velocidad de aproximadamente 100 ml/min hasta que el nivel de agua sea de 20 a 30 mm arriba de lo alto de la cama. Estimar el volumen de la resina de intercambio en ml.

7. Determinar la cantidad de reactivo y la velocidad de flujo requerido para el pretratamiento inicial de la tabla A, usando el volumen determinado con 6.

8. Pasar el volumen especificado del reactivo a través de la cama a la velocidad especificada hasta que solamente queden 20 ó 30 mm de líquido arriba de la cama. Enjuagar la cama con 2 volúmenes de agua (volumen de la muestra) a la misma velocidad.

9. Determinar la cantidad de reactivo y velocidad requerida para el segundo pretratamiento de la tabla B, usando el volumen de muestra determinado en 6.

10. Pasar el volumen especificado de reactivo a través de la cama, a la velocidad especificada hasta que quede una capa de 20 ó 30 mm de agua sobre la cama. Enjuagar la cama con 1 volumen de la muestra de agua. Incrementar la velocidad de enjuague a 100 ml/min. Enjuagar a 100 ml/min. Enjuagar por 15 minutos, probar el efluente de las resinas de intercambio catiónico agregando 2 gotas de tropaeolín 0. Continuar enjuagando hasta que una porción de 100 ml. de los efluentes queden amarillos (pH 11.0) sobre la adición del indicador.

11. Remover la resina de intercambio iónico de la columna de pretratamiento eliminando cualquier material extraño que haya sido acumulado en el fondo de la cama. Transferir la resina al embudo Buchner del aparato de secado, el cual ha sido cubierto con papel filtro de porosidad media. Drenar el agua hasta la parte superior de la muestra, usando succión si es requerida. Tapar el embudo con una cubierta para alto vacío, a la cual se le ha fijado una entrada para aire de la torre humidificadora. Aplicar succión suficiente para mantener una presión diferencial de 40 ± 5 mmHg abajo de la presión atmosférica. Continuar

pasando aire humidificado a través de la muestra durante 10 min.

12. Transferir la muestra entera y drenada a una botella seca y limpia de 1 Lt., boca ancha con tapa a prueba de vapor.

TABLA A

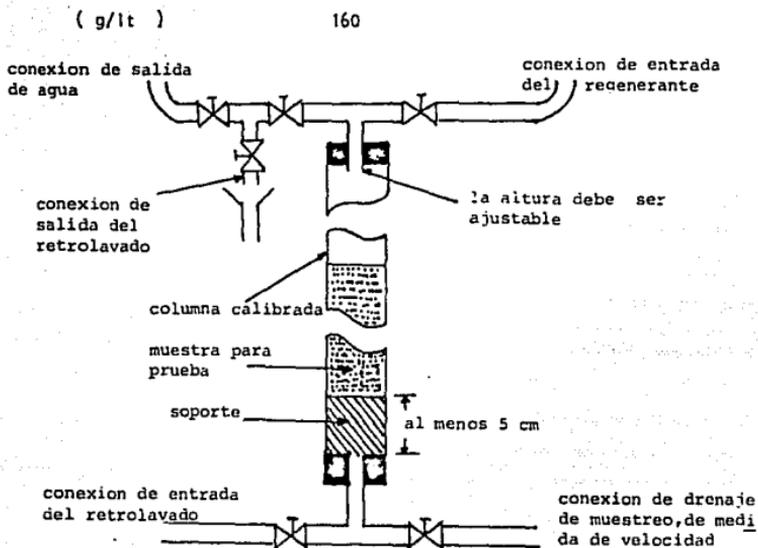
Requerimientos para tratamiento inicial (Resina de intercambio catiónico).

Reactivo	HCl
Concentración	1 + 4
Volúmen requerido	8 volúmenes de muestra
Tiempo de contacto	1 Hr.
Velocidad de flujo, (ml/min - ml de muestra)	0.133
Nivel de regeneración:	
(lb/ft ³)	42.5
(g/lit)	680

TABLA B

Requerimientos para el segundo pretratamiento (Resina de intercambio catiónico).

Reactivo	Na OH
Concentración	40 g/l
Volúmen requerido	4 volúmenes de muestra
Tiempo de contacto	0.5 Hr.
Velocidad de flujo (ml/min - ml de muestra)	0.133
Nivel de regeneración:	
(lb/ft ³)	10.0



Arreglo típico de un aparato para pretratamiento de resinas.

APENDICE II

DETERMINACION DE CAPACIDAD DE PARTICION DE
SALES DE RESINAS DE INTERCAMBIO CATIONICO

METODO ASIM D 2187 - 82 E SECCION 38

1. Pesar aproximadamente en vasos de precipitados de 100 ml., 3 - muestras representativas de 100 gr. de material que haya recibido pretratamiento (Método D - 2187 Sección 10).

2. Enjuagar las muestras que se han pesado con agua, dentro de tubos de filtrado. Llenar el matríz de separación con un litro de HCl - (1 + 9) y llenar el tubo de muestras con ácido, golpetear para remover las burbujas de aire. Sujetar la boquilla del tubo al matríz con un tapón. Pasar el ácido a través de la muestra a la velocidad de 20 a 25 ml/min, mantener la muestra cubierta con ácido todo el tiempo, - drenar el líquido al nivel de la misma. Descargar el efluente.

3. Enjuagar el matríz separador con agua. Hacer correr agua a la velocidad de 20 a 25 ml/min, hasta que el efluente sea amarillo al naranja de metilo o tenga un pH arriba de 3.9. Drenar al nivel de la resina y descargar el efluente.

4. Colocar un matríz volumétrico libre de ácido de 1 lt. bajo el tubo de filtrado, llenar el matríz de separación con 1 lt. de NaCl - en solución (50 gr/lt). Pasar la solución de cloruro de sodio a través de la muestra a una velocidad de 20 a 25 ml/min. Mantener la muestra cubierta con solución todo el tiempo. Colectar el efluente en un matríz volumétrico. Desviar el flujo del líquido cuando 1.0 lt. sea colectado.

5. Parar y agitar el efluente de NaCl vigorosamente. Pipetear 3 alícuotas de 100 ml. de cada muestra de efluente. Agregar 2 gotas de solución de indicador de fenofaleina a cada una y titular con una solución de NaOH 0.1 N hasta que el color rojo persista por 15 segundos, o titular electromecánicamente el pH de 8.6, registrar el volumen de solución de NaOH usado en cada solución hasta 0.01 ml. Usar el promedio de las tres titulaciones por cada muestra como E.

Cálculos:

Miliequivalentes (Capacidad catiónica de partición de sales) =
gramo de resina húmeda

$$= \frac{E N 10}{W}$$

Donde:

E = Promedio de ml de NaOH requerido para la titulación (pto. 5)

W = Gramos húmedos de la muestra

N = Normalidad de NaOH de la solución usada.

APENDICE III

TRANSFORMACION DE PPM COMO CaCO_3 A
POR CIENTO DE CAPACIDAD DE INTERCAMBIO

La transformación de ppm como CaCO_3 a por ciento de capacidad de intercambio catiónico para resinas catiónicas fuertemente ácidas tipo gel, se realiza convirtiendo las ppm como CaCO_3 a meq como CaCO_3 y de allí, convirtiéndolo en porcentaje utilizando la especificación - que en éste caso es de 4.3 meq de CaCO_3/g .

A continuación se muestra el procedimiento.:

$$\text{ppm como } \text{CaCO}_3 \times 0.02 = \text{Meq de } \text{CaCO}_3$$

$$\text{Meq de } \text{CaCO}_3 \times 100/4.3 = \text{porcentaje como capacidad de inter - cambio.}$$