

00579

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



6  
—  
28j

**“MEJORA DEL PROCESO DE ABLANDAMIENTO POR PRECIPITACIÓN  
Y REMOCIÓN DE SÍLICE, EN EL TRATAMIENTO DE  
PURGAS DE TORRES DE ENFRIAMIENTO”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

(REFINACIÓN Y PETROQUÍMICA)

P R E S E N T A :

**ELIAS ORTEGA MERELES**

MÉXICO, D. F.

1995

**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.

## JURADO DESIGNADO

PRESIDENTE: Dra. Carmen Durán de Bazúa.

PRIMER VOCAL: Dr. Sergio Trejo Martínez.

SECRETARIO: Dr. Rafael Herrera Nájera.

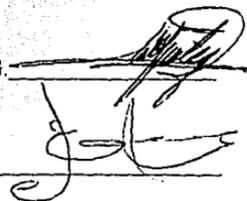
PRIMER SUPLENTE: Ing. José Luis de la Luz C.

SEGUNDO SUPLENTE M. en C. Marco A. Uresti M.

LUGAR DONDE SE  
DESARROLLÓ LA TESIS: U.N.A.M. - Facultad de Química y  
Refinería de Salamanca, Gto.

ASESOR DE TESIS:  
(UNAM) Dr. M. Javier Cruz G.

SUSTENTANTE:  
(PEMEX-REFINACIÓN) Ing. Elias Ortega M.

The image shows two handwritten signatures. The first signature is written over a horizontal line and appears to be 'Dr. M. Javier Cruz G.'. The second signature is also written over a horizontal line and appears to be 'Ing. Elias Ortega M.'. Both signatures are in dark ink and are somewhat stylized.

## AGRADECIMIENTOS

*El presente trabajo se inició por iniciativa del Ing. Armando Marín M. de Pemex-Refinación de la ciudad de Salamanca, Gto., con el apoyo y confianza del Ing. Lizandro Herrera C., la supervisión del Ing. José L. de la Luz y con el estímulo del Ing. Agustín Heredia Veloz, Jefe de Control Químico de PEMEX-REFINACIÓN, a quién se le da un agradecimiento especial por sus comentarios y ayuda bibliográfica.*

*Por su espíritu de trabajo y confianza, gracias al Dr. M. Javier Cruz G. Por proporcionar además, los medios materiales y asesoría técnica, mi más sincero reconocimiento.*

*Al M.C. Marco Antonio Uresti M. y al Dr. Sergio Trejo M, por facilitar recursos materiales, gracias por su ayuda y confianza.*

*Por sus valiosos conocimientos, su capacidad, por la atención al presente trabajo de tesis y por su agradable persona, a la Dra. Carmén Durán de Bazúa mil gracias.*

*A mis maestros bien intencionados de maestría, por sus valiosos conocimientos.*

*Al los excelentes M.C. Ing. Juan José González L. y Fidel Mejía C. por sus valiosos "tips" y ayudas generosa en el transcurso de la maestría.*

*A mis compañeros de estudio Mario Muñoz, Jorge Alfaro, Martín y Nicolás, por su desinteresada ayuda y compañía, gracias.*

*A personas muy especiales: Dr. Cornelio y M.C. Gloria, por su capacidad, por su estímulo constante y don de gentes.*

*Cuando en mis manos esté la oportunidad de servirles, será un verdadero placer.*

*Gracias.*

## ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	vi
CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 REFERENCIAS	3
1.2 OBJETIVOS	5
CAPITULO 2 ANTECEDENTES	
2.1 UBICACIÓN DEL PROBLEMA Y PROPUESTA DE SOLUCIÓN	7
2.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS GENERALES	11
2.3 PLANTA CAL CARBONATO	
2.3.1 MEZCLADOR ESTÁTICO Y REACTOR	15
2.3.2 ANÁLISIS DE VARIABLES	19
2.3.3 REACCIONES QUÍMICAS BÁSICAS	21
2.3.4 TORRES DE ENFRIAMIENTO	
BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA	23
CAPITULO 3 SIMULADOR DEL PROCESO	
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	
3.1.1. HISTORIA	32
3.1.2 DEFINICIONES Y CONCEPTOS	33
3.1.3 TRADUCCIONES DE PUNTOS ESPECIALES	42

3.2 ELABORACIÓN DEL SIMULADOR	44
3.3 COMPROBACIÓN DE RESULTADOS QUE OFRECE EL SIMULADOR	49
3.4 UTILIDAD DEL USO DEL SIMULADOR	53
CAPITULO 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL	
4.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	55
4.2 SELECCIÓN DE TÉCNICAS ANALÍTICAS	56
4.3 EQUIPOS, MATERIALES Y TIEMPOS DE REACCIÓN	58
4.4 PROGRAMACIÓN DE EVENTOS, USO DE LODOS Y ANÁLISIS DE LA CARGA AL REACTOR	62
4.5 LECTURAS, DETERMINACIONES Y PRESENTACIÓN GRÁFICA DE RESULTADOS	66
CAPITULO 5 RESULTADOS Y CONCLUSIONES	
5.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES	79
5.2 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	86
APÉNDICE	90
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	148

## RESUMEN

Dentro de la gama de tratamientos de aguas para su acondicionamiento y uso industrial, se encuentra el proceso de ablandamiento por precipitación, cuya función básica es la remoción de cationes divalentes (principalmente  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$ , denominados como dureza total) y sílice reactiva (en forma de silicatos simples disueltos  $\text{SiO}_3^{--}$ , ácido silícico  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  y sílica monomérica).

Este proceso es actualmente empleado en una de las plantas de tratamiento de aguas de la refinería Ing. Antonio M. Amor de la ciudad de Salamanca, Gto., para tratar parte del total de las purgas provenientes de las torres de enfriamiento, que tradicionalmente se descargaban al río Lerma.

La planta denominada "Cal - carbonato", tiene una capacidad de diseño de 158 (L/s) empleando como reactivos para el tratamiento:  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y un polielectrolito (polímero que actúa como floculante).

Dentro de los diversos problemas que se han presentado en la operación de esta planta, se destacan tres de los más preocupantes:

1. Alimentación baja e irregular a la planta Cal - carbonato (carga al reactor).
2. Baja eficiencia de remoción de la dureza total y la sílice.
3. Alto consumo de reactivos; cal, carbonato de sodio y óxido de magnesio.

Después de un análisis sistemático de las variables involucradas y con el objeto de mejorar este proceso, se realizó un plan de actividades, con lo que se obtuvo:

- El balance de materia y energía de una torre de enfriamiento (la que aporta mayor volumen de purga, como carga al reactor de la planta de tratamiento) con el fin de revisar la secuencia de cálculo tradicional, con la que se determinó el caudal de la purga a tratar.

- Recopilación bibliográfica necesaria, para tener las bases definidas de las relaciones estequiométricas involucradas y fijar así el consumo base de los reactivos de mayor peso y costo ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgO}$  donde se incluye un consumo adicional de cal, debido al uso del agente coagulante, sulfato ferroso).
- Estructuración de la información captada, para desarrollar un simulador de este proceso, que permita manejar información con resultados rápidos y útiles para los encargados de la planta (e incluso para otras industrias que manejen un sistema similar) con lo cual se ahorra considerable tiempo en procesos de cálculo.
- Ejecución de un programa de pruebas de laboratorio en que la variable clave a modificar fue la temperatura de reacción, para cambiar el proceso de ablandamiento en frío (temp. aprox. de  $30^\circ\text{C}$ ) a un proceso de ablandamiento a mayor temperatura, o sea, subir la temperatura de reacción a  $50^\circ\text{C}$ , con lo que se consiguió, para un 150 % en exceso de reactivos, lo siguiente:
  1. Aumentar considerablemente la eficiencia de remoción de sílice (hasta un 91%).
  2. Mejorar la eficiencia de remoción de dureza total (hasta un 52%).
  3. Producir agua de mejor calidad. (o bien se puede bajar el consumo de reactivo  $\text{MgO}$ , manteniendo un valor deseado en la concentración de sílice en el efluente).

Debido a la complejidad del equilibrio químico del sistema y conforme con los resultados experimentales obtenidos para la remoción de la dureza total, comparados con los datos del efluente tratado de la planta Cal - carbonato, se recomienda en base a las condiciones óptimas establecidas por las pruebas de laboratorio, manejar un exceso de reactivo de aproximadamente 150% (dentro de un intervalo apropiado de % de exceso de reactivo, un 100% como mínimo y un 200% como máximo), para los tres reactivos químicos empleados;  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{MgO}$ .

Los porcentajes de exceso empleados en la planta, están muy por arriba del 150% del exceso aquí recomendado, tal es el caso del reactivo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (su costo es 6.9 veces mayor respecto al  $\text{CaO}$ ) en que se ha dosificado últimamente en la planta, alrededor del 350 % de exceso de reactivo.

## NOMENCLATURA

Símbolo:	Definición:	Definido o utilizado en la sección:
a	actividad	2.2
f	coeficiente de actividad	2.2
K <sub>ps</sub>	constante del producto de solubilidad	2.2
K <sub>eq</sub>	constante de equilibrio	2.2
A <sub>h</sub>	aire húmedo	2.3.4
A <sub>s</sub>	aire a condiciones de saturación	2.3.4
ma.s.	masa de aire seco	2.3.4
MU	agua de repuesto a un sistema	2.3.4
RRc	agua recirculada caliente de retorno	2.3.4
RRf	agua recirculada fría a plantas	2.3.4
BDd	pérdidas de agua por el cono de una torre	2.3.4
BD <sub>w</sub>	pérdidas de agua por salpicaduras	2.3.4
BD <sub>l</sub>	pérdidas de agua por fugas en planta	2.3.4
BD <sub>i</sub>	agua purgada para controlar los C.C.	2.3.4
C.C.	ciclos de concentración en un sistema	2.3.4
H <sup>*</sup>	Humedad absoluta (masa de agua/masa de aire seco)	2.3.4
gr	granos (unidad típica para expresar la humedad absoluta empleada para evitar manejo de cifras decimales como en H <sup>*</sup> )	2.3.4
h	entalpía de la mezcla de agua-aire (kJ/kg de aire seco)	2.3.4
$\nabla H^{\circ}_{SOLN}$	calor integral de solución (kJ/g mol ácido)*	2.3.4
$\nabla H_{SOLT}^{\circ}$	calor de disolución total	2.3.4
D <sub>t</sub>	dureza total	3.1.2
Alc <sub>T</sub>	alcalinidad total	3.1.2
<u>ppm</u>	unidades de concentración de cualquier especie expresada como carbonato de calcio	4.3
STD	sólidos totales disueltos	4.5
$\mu$ S/cm	conductividad eléctrica de una solución	4.5
C <sub>o</sub>	concentración inicial de una especie química	C2
UTN	unidad técnica nefelométrica (para medir turbidez)	D1

\* Diferenciar de  $\nabla H^{\circ}_{DIL}$ , que es el calor integral de dilución (kJ/g mol agua)

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

El desarrollo de este trabajo, que se presenta como tema de tesis, se originó debido a la importancia que ha adquirido en estos últimos años en Petróleos Mexicanos, dentro del área de PEMEX - Refinación, la filosofía de mejora continua de sus procesos, haciendo un gran esfuerzo para minimizar el impacto ambiental inherente a los mismos. Todo ello enmarcado en las nuevas políticas de productividad y competitividad, cuyas metas han sido ya fijadas para esta industria estratégica que es base para el sostenimiento y desarrollo nacionales.

Para conseguir los objetivos de esta empresa, se ha venido trabajando intensamente en la mejora de los procesos y optimización de todos los recursos, en que se requieren mejoramientos urgentes a mediano y corto plazos. Se han logrado avances notables en la modernización de los procesos, instalando plantas con tecnologías más limpias e implantando el control distribuido en varias áreas de producción y servicios auxiliares existentes.

Dentro de sus programas de mejoramiento continuo, se han instituido en todas las refinerías del sistema, dentro de las unidades de planeación, comités de aseguramiento de calidad que tienen como fin encausar y aprovechar los conocimientos de personal calificado para realizar actividades en que se requiere evaluar y cuantificar los procesos y conocer su rentabilidad.

Cabe destacar que, recientemente, en la refinería Ing. Antonio M. Amor de la ciudad de Salamanca, Gto., se ha instaurado un grupo de ingenieros con grado de estudios de maestría en áreas técnicas y administrativas, para trabajar en equipo y atacar problemas específicos con cierto grado de complejidad y donde existe un gran interés en trabajar en coordinación con los centros educativos, especialmente con la U.N.A.M. y

formar parte de este grupo interdisciplinario, para resolver problemas que requieren profunda investigación, tanto bibliográfica como de laboratorio.

La gerencia de esta refinería, solicitó el desarrollo del presente tema de tesis, para ayudar a resolver un problema específico que requiere de mucha atención, por estar implicados todos los sistemas de enfriamiento de sus plantas de proceso, ya que es muy importante el aseguramiento en cuanto a cantidad, calidad y costo del agua requerida y minimizar el impacto ambiental inherente a la obtención de agua tratada para ser reutilizada como agua de reposición en la torres de enfriamiento. Se persigue, además, reducir el consumo de agua de pozos en líneas de reposición a las torres, evitando sobreexplotación de los mantos acuíferos de la zona y empleando, en su lugar, efluentes mezclados de tres plantas de tratamiento de aguas usadas, recientemente construidas y puestas en operación:

1. Planta de tratamiento de aguas urbanas.
2. Planta de tratamiento de aguas aceitosas de refinería.
3. Planta de tratamiento de purgas de torres de enfriamiento.

En esta última, se centra el trabajo de tesis para mejorar su proceso.

## 1.1 REFERENCIAS

En el inicio del sexenio pasado (1989), el gobierno federal instauró la iniciación de un programa ambicioso, para conseguir sanear el río Lerma, que atraviesa cinco estados de la República (Edos. de México, Michoacán, Querétaro, Guanajuato y Jalisco, donde se encuentra la laguna de Chapala, a la que finalmente desemboca el río), en él descargan un sinnúmero de corrientes de diferente naturaleza y, al mismo tiempo, existen gran cantidad de extracciones de agua en todo su recorrido, con el consabido problema de calidad, potenciales daños a cultivos, ganado, etc.

Por el grave impacto ambiental que esto representa, se comprometieron los gobernadores de los estados, con la coordinación del gobierno federal, a conseguir el saneamiento del río Lerma, mediante la instalación de plantas de tratamiento de aguas estratégicamente instaladas en todo su trayecto y obtener un mayor control de las cantidades y tipos de agua tanto descargadas como extraídas, vigiladas por la Comisión Nacional del Agua.

Por lo que concierne al estado de Guanajuato y en el caso específico de la ciudad de Salamanca, se construyeron tres plantas de tratamiento secundario de aguas de desecho, dos a base de lodos activados para tratar aguas urbanas y aguas aceitosas de la refinería, incluyendo una tercera que trataría las purgas de las torres de enfriamiento, con lo que se conseguirían dos objetivos fundamentales:

1. No descargar al río Lerma aguas contaminadas provenientes de la refinería y dejar de descargar un porcentaje importante de las aguas urbanas, sin ningún tratamiento.
2. Las aguas mencionadas, serían tratadas por plantas construidas y operadas por PEMEX, aportando ahora al río, agua tratada y tomando para sí otro tanto, para reponer a sus torres de enfriamiento (60%).

A la compañía ganadora del concurso para la construcción de estas tres plantas de tratamiento (ubicadas entre la refinería y la planta termoeléctrica de la CFE, a un

costado de la carretera libre Salamanca - Celaya), se le condicionó para que tomara las bases de diseño propuestas por el Instituto Mexicano del Petróleo. De esta manera la compañía construyó las tres plantas mediante contrato tipo "llave en mano".

Por la experiencia de la compañía constructora y la facilidad del proceso, la primera planta en entrar en operación, fue la de aguas urbanas, seguida de la de aguas de refinería y, finalmente, la de tratamiento de purgas de torres de enfriamiento, que es en la que se centra el presente trabajo de tesis.

## 1.2 OBJETIVOS

### I - OBJETIVO PRINCIPAL

Profundizar en el conocimiento del proceso de ablandamiento por precipitación, para proponer alguna alternativa que permita la disminución de consumo de reactivos o bien mejorar la calidad del agua tratada.

### II - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Mejorar la carga a los reactores de la planta Cal-carbonato, estandarizando el tratamiento interno a las torres de enfriamiento involucradas y, de preferencia, recircular el agua tratada a torres que no aportan sus purgas al reactor (esto es, no aumentar la complejidad del equilibrio químico en el sistema).
2. Elaborar un balance de materia y energía de una torre de enfriamiento, para conocer la variabilidad que puede tener en su purga, ya que ésta es el aporte real de la carga a la planta de tratamiento.
3. Revisar los métodos de laboratorio de control, para su correcta aplicación y conseguir un control seguro de los ciclos de concentración (grado de concentración de las sales en el sistema, debido a la evaporación necesaria, para conseguir enfriar el agua requerida en los equipos de intercambio de calor de las torres), al igual que para obtener confiabilidad en la información de los análisis tanto del influente a la planta de tratamiento, como de su efluente tratado y evaluar con seguridad, el grado de remoción de dureza total y sílice, además del

resto de las variables correlativas (alcalinidad, sólidos totales disueltos, pH, dureza de calcio, dureza de magnesio y conductividad).

4. Recopilar la información necesaria en un "software" que permita obtener información rápida de la naturaleza química de la carga, cálculos estequiométricos para conocer el exceso de reactivos, costos e interpretación de la calidad de agua tratada, entre otros.
5. Base experimental que compruebe las bondades de la propuesta de mejoramiento (aumento de eficiencia de remoción de sílice y dureza total al cambiar el proceso de tratamiento de ablandamiento en frío por ablandamiento en "tibio", aumentando la temperatura del reactor a 50°C).
6. Analizar teóricamente la funcionalidad que tienen coagulantes y floculantes para mejorar la parte siguiente del proceso de reacción, o sea, la clarificación.

## CAPÍTULO 2

## ANTECEDENTES

Es obligado un análisis matemático global del sistema, para conocer la interdependencia que tienen los reactores de la planta Cal-carbonato con otros procesos involucrados.

## 2.1 UBICACIÓN DEL PROBLEMA Y PROPUESTA DE SOLUCIÓN

Siguiendo la ingeniería básica mediante la cual fue construida esta sección de tratamientos de aguas residuales, se efectúa la siguiente descripción para ubicar el tema.

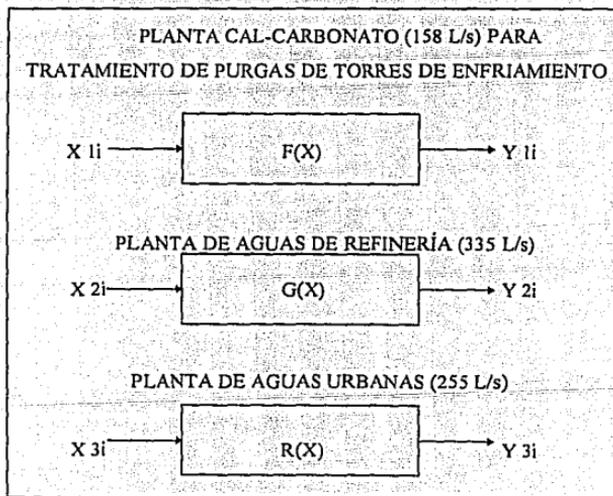
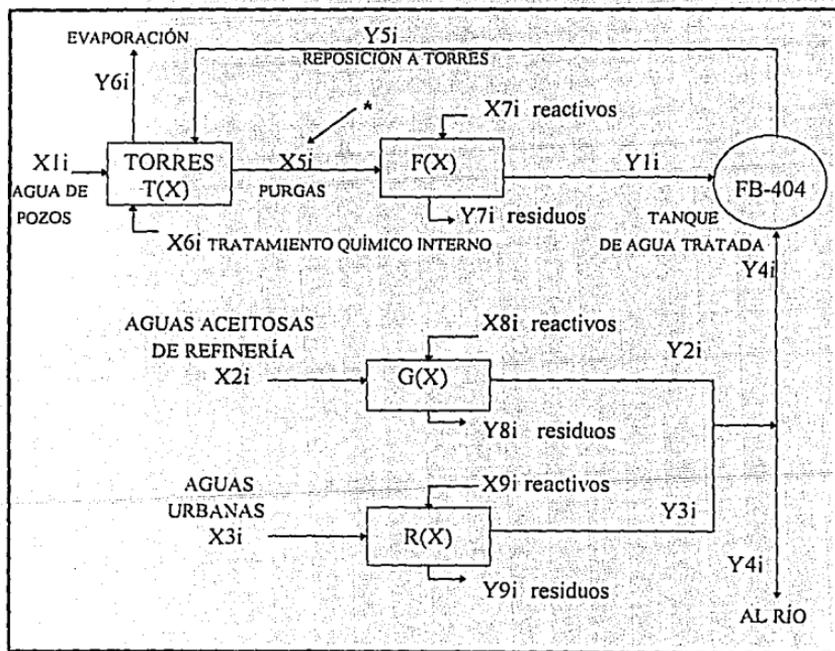


Figura 2-1 Diagrama de bloques de las tres plantas ubicadas en la refinería de Salamanca, Gto.

En el apéndice, sección A1, A2, A3 se ilustran mediante diagramas de bloques, cada una de estas tres plantas, (Fig. 2-1), con las cuales, mediante los procesos propuestos  $F(X)$ ,  $G(X)$  y  $R(X)$ , se obtendrían efluentes tratados con la calidad  $Y1i$ ,  $Y2i$ ,  $Y3i$ , tomando como base la caracterización de los influentes (tomados como base de diseño)  $X1i$ ,  $X2i$  y  $3Xi$ , cuyas características se detallan en el apéndice sección A4. Con la mezcla de las corrientes tratadas en estos tres procesos, se planeó se podría descargar al río una parte del agua tratada y simultáneamente usarse otro tanto, como agua de repuesto en las torres de enfriamiento de la sección norte de la refinería, como se ilustra en la siguiente figura:

Figura 2-2 ANÁLISIS MATEMÁTICO INTEGRAL PROPUESTO  
(CON BASE EN EL DESTINO FINAL DEL AGUA TRATADA)



Es evidente que los análisis químicos, tomados como variables de caracterización \*X5i del influente (Fig. 2-2), son realmente diferentes a los contemplados por la ingeniería básica, debido a la corriente de recirculación de reposición a las torres Y5i.

Por esta razón fundamental la operación real de la planta variará substancialmente respecto a la que se diseñó (Fig. 2-1).

Para establecer una estrategia de solución integral al problema y basándose en el análisis matemático propuesto, resulta evidente que lo requerido es conocer con la mejor precisión posible, los intervalos de variación de X5i, para así ajustar o modificar la funcionalidad F(X) de la planta tratadora de purgas provenientes de las torres de enfriamiento. Esto necesariamente implica conocer:

- La composición e intervalos de variación de X5i (purgas), lo que a su vez requiere conocer valores promedio e intervalos de variación de Y2i y Y3i (efluentes tratados en las plantas de lodos activados).
- Intervalos y promedios de las proporciones de flujo, tanto de reposición como de purga de cada torre.
- La composición de X6i en cada torre, debida a los tipos y cantidades de reactivos químicos de tratamiento interno de cada una.

Conociendo todas estas variables y sus intervalos, proponer las mejoras para la nueva función F(X) (cambios propuestos al proceso original) y predecir los intervalos de Y1i, (el efluente tratado que se pudiera obtener, conforme las nuevas condiciones de operación) verificando los resultados teóricos a nivel de laboratorio.

### PROPUESTA DE SOLUCIÓN

La solución integral del problema está acotada por la variable del tiempo en que fue asignado el desarrollo del presente trabajo de tesis. Por ello, la propuesta de solución que aquí se presenta, está diseñada para el tiempo programado de la forma siguiente:

1. Estudiar y aplicar los principios fisicoquímicos que rigen a este proceso.
2. Mejorar el grado de eficiencia de remoción para X5i y Y1i conforme a la funcionalidad de F(X) en que fue diseñada la planta originalmente, seleccionando i para este fin a las especies químicas siguientes:

i = 1 SiO<sub>2</sub>,

i = 2 Calcio,

i = 3 Magnesio.

3. Estudio y análisis en pruebas de laboratorio de otras variables correlativas como:

i = 4,5,6 para el contenido de OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (implícita la alcalinidad, como variable que mide el potencial de consumo de ácido para su neutralización).

i = 7 contenido de iones H<sup>+</sup> (u OH<sup>-</sup>) medidos como un valor de pH

n i = Conductividad y contenido de sólidos totales disueltos

(mediciones que en realidad son parámetros globales de propiedades químicas de X5i y Y1i).

Aquí están involucradas otras especies químicas que no se analizaron en el presente estudio, tales como iones fosfato, sulfato, cloruro, fierro y sodio, entre los más importantes, que existen en cantidades apreciables en este tipo de aguas.

Fijada la temperatura de operación, puede afirmarse que el proceso F(X), es isotérmico e isobárico.

Por lo tanto, el objetivo central de este trabajo de tesis es mejorar la eficiencia de remoción para la sílice y la dureza total (sumatoria de iones calcio y magnesio) definida como:

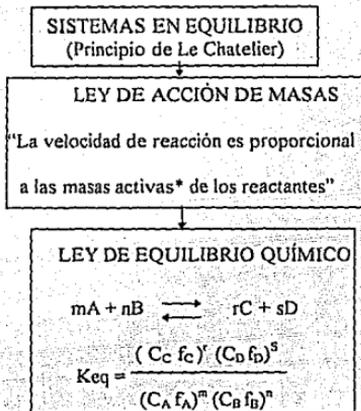
$$\eta_i = \left( \frac{\text{Entrada de } i - \text{Salida de } i}{\text{Entrada de } i} \right) * 100$$

o bien, disminuir la eficiencia de remoción ("sacrificando" la calidad de agua tratada, a fin de disminuir la cantidad de reactivos necesarios para el tratamiento).

## 2.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS GENERALES

PARA ALCANZAR ESTE OBJETIVO SE TIENEN LOS SIGUIENTES PRINCIPIOS:

## PRINCIPIOS DE QUÍMICA ANALÍTICA



## FACTORES QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD DE LOS IONES:

1. Atracción mutua de iones de carga opuesta.
2. Repulsiones de iones de igual carga (Ley de Coulomb)
3. Influencia de la agitación térmica (Ley de Distribución de Boltzman), para contrarrestar atracciones y repulsiones.

\* masas activas, equivale a decir, actividades (potenciales químicos)  $a = C \cdot f$ , donde para compuestos sólidos puros o líquidos puros  $f = 1$ . Para los solutos en dilución, normalmente el *coeficiente de actividad*  $f$ , es  $< 1$  y para los solutos muy diluidos,  $a = C$  debido a que  $f$  se aproxima a la unidad.

LOS EFECTOS DEPENDEN DE LA COMPOSICIÓN IÓNICA TOTAL,  
EXPRESADA POR LA FUERZA IÓNICA

$$u = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

$C$  = concentración molar  
 $Z$  = carga iónica de cada ion en la solución.

RELACIÓN ENTRE  
COEFICIENTE DE ACTIVIDAD y LA FUERZA IÓNICA

(Debye y Huckel)

$$\log f_i = -AZ^2(u)^{1/2}$$

donde A, incluye factores tales como:

- La constante dieléctrica del disolvente
- La temperatura absoluta
- La constante de Boltzman  $k = 1.38 \cdot 10^{-16}$  erg/molécula K
- El radio de la atmósfera iónica
- Factor de conversión de ln a log

Para las disoluciones acuosas a 25°C.....A= 0.5

con lo que la ecuación anterior:

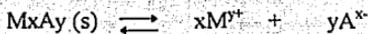
$$\log f_i = -0.5Z^2(u)^{1/2} \quad u < 0.01$$

El coeficiente de actividad de un ion está determinado por su carga y por la fuerza iónica total de la disolución.

Una ecuación que hace que los valores calculados concuerden mejor con los experimentales es:

$$\log f_i = \frac{0.5 Z_i^2 (u)^{1/2}}{1 + (u)^{1/2}}$$

#### PRINCIPIO DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD



$$K_{ps} = [M^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

LA SOLUBILIDAD ES:

$$S = \frac{K_{ps}}{[x^x \cdot y^y]^{1/(x+y)}} [=] \text{ mol/L}$$

Con los conceptos antes mencionados puede ahora establecerse:

**LEY DE EQUILIBRIO QUÍMICO**

$$mA + nB \rightleftharpoons rC + sD$$

$$K_{eq} = \frac{(C_c f_c)^r (C_D f_D)^s}{(C_A f_A)^m (C_B f_B)^n}$$

↓

$$K_{act} = K_{conc} \frac{(f_c)^r (f_D)^s}{(f_A)^m (f_B)^n}$$

Esta ecuación tiene gran utilidad en soluciones con iones pocos solubles. Al desarrollarla, se obtiene:

$$\log K_{conc} = \log K_{act} + m \log f_A + n \log f_B - r \log f_C - s \log f_D$$

así como en el valor de  $pH = -\log H$ , se tiene:

$$pK_{conc} = pK_{act} + r \log f_C + s \log f_D - m \log f_A - n \log f_B$$

Los valores de los coeficientes de actividad pueden calcularse a partir de la fuerza iónica de la disolución.

Otra forma de calcular los coeficientes de actividad y las actividades es conociendo las concentraciones mediante las expresiones de la constante de equilibrio.

El análisis de los conceptos enunciados, permite observar la gran importancia que tienen en química analítica los efectos al modificar la concentración de alguna de las especies.

Para la reacción general:



Si se aumenta la concentración de A, o bien de B, el sistema reacciona consumiendo A o B, formando más C y D para alcanzar el nuevo equilibrio respetando el mismo valor de la  $K_{eq}$ . Es muy común en el análisis cuantitativo emplear excesos de reactivo, para que la reacción sea más completa. El mismo efecto se produce cuando se retira del seno de la reacción el producto formado de C o D. P. ej. si se retira C o D por precipitación, o por desprendimiento de un gas, el sistema se reajusta por reacción entre A y B para formar nuevas cantidades de C y D, que compensarán las cantidades del producto o productos que se separaron del sistema. Así se establece un nuevo equilibrio en que se alcanza el mismo valor de  $K_{eq}$  y una conversión más completa de A y B en C y D. Muchas reacciones implican este método de desplazamiento del equilibrio.

De este análisis surge la hipótesis de que se podría aumentar la remoción de B (dureza total), retirando del sistema a C (carbonatos de calcio e hidróxidos de magnesio formados) incrementando su velocidad de precipitación al elevar la temperatura del reactor, ya que estos compuestos a mayor temperatura se tornan más insolubles.

## 2.3 PLANTA CAL- CARBONATO

Esta planta se diseñó para efectuar los siguientes procesos:

- |                  |  |
|------------------|--|
| 1. ABLANDAMIENTO | Reacciones químicas.   |
| 2. CLARIFICACIÓN | Formación de conglomerados de partículas (productos químicos de reacción). |
| 3. SEDIMENTACIÓN | Separación parcial de la fase sólida (gravedad) de la líquida.             |
| 4. FILTRACIÓN    | Filtros de carbón activado, para eliminar la turbidez remanente.           |

### 2.3.1 MEZCLADOR ESTÁTICO Y REACTOR CLARIFICADOR

#### CARACTERÍSTICAS GENERALES

- Diámetro externo de la línea de alimentación al mezclador 0.3239 m (12.0")
- Diámetro externo de carretes antes y después del mezclador estático 0.4064 m (16.0")
- Longitud y diámetro externo del mezclador estático 1.52 m con 0.429 m (16.9")
- Característica del mezclador estático: Carrete de fibra de vidrio con placas internas deflectoras.

Operando dos reactores:

(tomando los diámetros internos)

- Capacidad de operación normal y sobrediseño. 158 L/s + 20%
- Máxima velocidad en línea de mezclado 0.3333 m (14 ") 1.81 m/s (5.93 ft/s)
- Máximo flujo en línea de alimentación 0.3033 m (12 ") 79.0 L/s
- Máxima velocidad en línea de alimentación 0.3039 m (12 ") 1.093 m/s (3.58 ft/s)

Operando un solo reactor:

- Flujo en línea de mezclado al 50 % de su operación normal. 79.0 L/s
- Máxima velocidad línea de mezclado 0.3333 m (14 ") 0.905 m/s (2.97 ft/s)
- Máxima velocidad línea de alimentación 0.3033 m (12") 1.093 m/s (3.58 ft/s)

Operando un reactor al 80% de capacidad:

- Velocidad en línea de mezclado 0.3333 m (14 ") 0.724m/s (2.37 ft/s)
- Velocidad en línea de alimentación 0.3033 m (12 ") 0.875 m/s (2.87 ft/s)

Carrete mezclador:

- Cinco puntos de inyección para introducir en forma secuencial mediante bombeo:
  1. Hidróxido de calcio
  2. Sulfato ferroso
  3. Carbonato de sodio
  4. Óxido de magnesio
  5. Polielectrolito

NOTA - Después del mezclador estático, le sigue un tramo de línea del mismo diámetro de 0.3556 m (14 ") de aproximadamente 3.5 m donde enseguida se deriva en dos corrientes de alimentación a cada reactor en líneas de 0.3239 m (12 ").

Un análisis cuidadoso de lo anterior, indica que existe una variable limitante, que es la línea que sigue al mezclador estático de 0.3556 m (14 ") de diámetro, donde el flujo de alimentación al reactor debe mantenerse alto y lo más constante posible, para evitar incrementos en la velocidad de depósito de sólidos en esta línea, como consecuencia de una disminución de la velocidad de flujo.

## PLANTA CAL-CARBONATO

### CARACTERÍSTICAS DEL REACTOR-CLARIFICADOR

(Reactor continuo con recirculación de lodos)

- Número de reactores en paralelo 2
- Volumen total y volumen operativo 443 m<sup>3</sup> / 408 m<sup>3</sup>
- Tanque abierto cilíndrico de acero atornillado  
para operar a presión atmosférica P = 630 mm Hg
- Diámetro y altura 10.9 m / 5.2 m

• Temperatura de operación	35°C
• Flujo de operación y de sobrediseño en cada reactor	79 L/s / 20 %
• Tiempo de residencia hidráulico ( $V/F = 408\ 000\ l / 79$ )	86 min
• Línea de alimentación	0.3239 m (12 ")
• 5 puntos de muestreo línea común pegadas al tanque	0.0334 m (1 ")
• 4 líneas descarga de lodos	0.1143 m (4 ")
• Canaletas perimetral colectoras	0.52 x 0.65 m

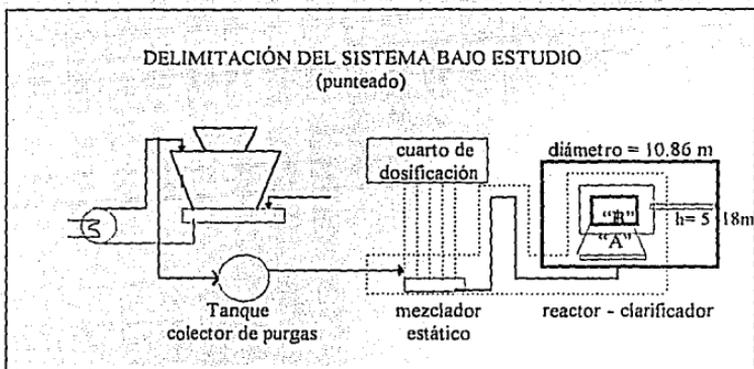
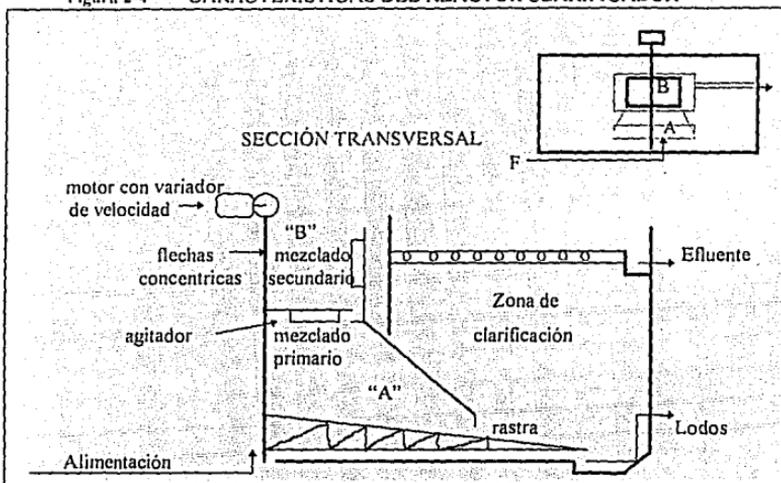


Figura 2-3. Sistema bajo estudio(-----). Mezclador, línea de alimentación y reactor.

Sistema principal bajo estudio: Zona de reacción:  
mezclador + reactor ( zona "A" de alta velocidad de mezclado y zona "B" de baja velocidad de mezclado)

Sistema secundario bajo estudio: Torre de enfriamiento.

Figura 2-4 CARACTERÍSTICAS DEL REACTOR CLARIFICADOR



## EQUIPO INTERNO DEL REACTOR

- Agitador de turbina radial de aspas planas de baja velocidad y alto volumen de desplazamiento.
- 12 aspas simétricas de 0.4 x 0.5 m de 15.87 mm (5/8 ") de espesor.
- Disco estabilizador y de soporte de 2.2 m de diámetro con tubo de 0.273 m (10 ") de extremos bridados para conectar agitador y operar a 11.5 rpm.
- 4 rastras para lodos de longitud 4.7 m con raspadores de poli(cloruro de vinilo), PVC
- Dos flechas concéntricas para transmisión de potencia y movimiento.
- Variador de velocidad para la rastra y turbina (velocidad de la rastra, 11 rpm).
- Líneas de muestreo de lodos.

En la pared del reactor-clarificador (zona de clarificación), se encuentran las líneas de muestreo, con lo que se permite obtener muestras a cinco diferentes niveles para su análisis y así definir la posición correcta del lecho suspendido de lodos.

### 2.3.2 - ANÁLISIS DE VARIABLES

CONDICIONES FIJAS DEL REACTOR: (constantes)

- VOLUMEN
- PRESIÓN
- ESTRUCTURAS INTERNAS
- DIÁMETRO LÍNEA DE ALIMENTACIÓN

VARIABLES RESTRINGIDAS: (variables que no deben cambiar mas allá de cierto valor)

- FLUJO DE ALIMENTACIÓN.  
(SE RECOMIENDA OPERAR ARRIBA DEL 80% DE LA CAPACIDAD, CON LO QUE LA VARIACIÓN ESTARÍA RESTRINGIDA ENTRE EL 80 Y 100 % DEL FLUJO NOMINAL)
- VELOCIDAD DE FLUJO (ASOCIADA A LO ANTERIOR)

VARIABLES QUE SE PUEDEN MANIPULAR:

- 1 - TEMPERATURA DE LA CARGA.
- 2 - MARCA, TIPO Y CANTIDAD DE COAGULANTE.
- 3 - MARCA, TIPO Y CANTIDAD DE FLOCULANTE.
- 4 - PROPORCIONES DE COAGULANTE Y FLOCULANTE.
- 5 - VELOCIDAD DE AGITACIÓN.

LA VARIABLE TERMODINÁMICA IMPORTANTE ES LA TEMPERATURA, LA EFICIENCIA DE LA PRECIPITACIÓN Y CLARIFICACIÓN DEPENDEN DE LOS ÚLTIMOS CUATRO PUNTOS MENCIONADOS, AUNQUE TAMBIÉN ESTÁN INFLUÍDOS POR LA TEMPERATURA.

Los dos eventos importantes que ocurren en el proceso de ablandamiento, desde el mezclador estático, hasta la zona de reacción "B" son:

1. La eliminación parcial de los iones  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$ , removidos como precipitados insolubles de carbonato de calcio e hidróxido de magnesio, respectivamente.
2. Formación de compuestos complejos principalmente de hidróxido de magnesio con la sílice.

En estos dos eventos, la temperatura del reactor juega un papel muy importante que, con base en los principios de química enunciados y en las referencias bibliográficas, plantea que con el aumento de temperatura en el reactor, aumentará la remoción de estas especies químicas.

## 2.3.3 - REACCIONES QUÍMICAS BÁSICAS

## DUREZA TEMPORAL:

(puede ser reducida su concentración por simple calentamiento)



## DUREZA PERMANENTE:

(solo puede reducirse mediante la adición de agentes químicos)



La selección de reactivos para eliminar la dureza temporal y permanente está basada en la capacidad de formar productos más insolubles que los reactivos, tal y como se observa al analizar las reacciones con los datos de solubilidad (tabla 2.1), de todas las especies involucradas.

REACCIÓN DEBIDA A LA ADICIÓN DEL COAGULANTE INORGÁNICO:



Puede reaccionar con los bicarbonatos de magnesio y/o sodio para dar los correspondientes sulfatos de magnesio y/o sodio.

REACCIÓN DEBIDA A LA PRESENCIA DE BIÓXIDO DE CARBONO:



REMOCIÓN DE SÍLICE:



\* La eliminación de este compuesto, se da por la adsorción sobre el hidróxido de magnesio precipitado, donde es bien conocido que a mayor temperatura, hay una mayor remoción de sílice.

Tabla 2-1 Solubilidades de compuestos típicos en el agua.

ESPECIE QUÍMICA:	ppm como CaCO <sub>3</sub>	ppm
CaCO <sub>3</sub>	15	15.00
Mg(OH) <sub>2</sub>	17	9.91
MgCO <sub>3</sub>	101	85.09
CaSO <sub>4</sub>	1290	1755
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1620	2624
Ca(OH) <sub>2</sub>	2390	1769

### 2.3.4 TORRES DE ENFRIAMIENTO

(proveedor y cliente)

Existen dos aspectos importantes que deben analizarse en torno a las torres de enfriamiento:

1. Se considera proveedor, por que es el que envía la carga a la planta Cal-carbonato. Esta agua residual, puede variar considerablemente en cuanto a cantidad y calidad.
  - Cantidad - Porque está sujeta a los diferentes tipos de fugas que se pudieran presentar, por las posibles variaciones en la cantidad de agua de repuesto, en los volúmenes de agua purgada conforme al grado de incremento de concentración de sólidos en el sistema, esto es, el control deseado en los ciclos de concentración de la torre o, incluso, por cambios bruscos en la velocidad de evaporación del agua, al manejar mayores cargas térmicas de los procesos.
  - Calidad - Por las variaciones que se pueden presentar por eventuales contaminaciones con gases, hidrocarburos, incremento de bacterias, por cambios en el tratamiento químico interno de la torre, o bien, por la calidad de agua reciclada que pueda recibir. En este punto particular, si la propuesta de la tesis es aumentar la temperatura al reactor, obviamente aumentará la T del agua tratada que al utilizarse como agua de repuesto, a su vez provocará un aumento en la temperatura del agua de suministro a plantas y es donde surge la preocupación, por el incremento normal de conductividad e incremento en su potencial de corrosión y/o incrustación, además de que a mayor temperatura el crecimiento biológico aumenta, se deben conocer entonces los cambios térmicos en la torre para saber si estas preocupaciones deben ser tomadas en cuenta.

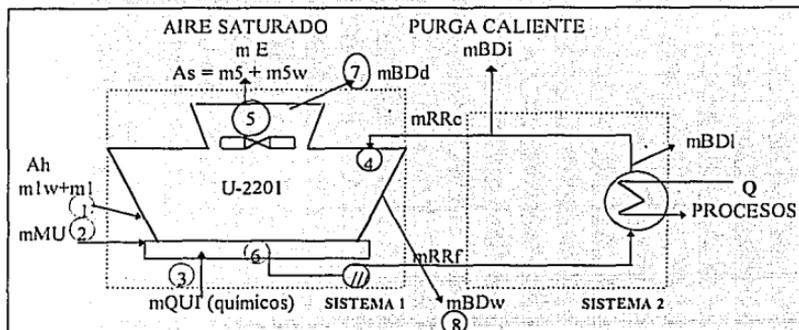
2. Se considera al mismo tiempo cliente, porque es el que va a recibir un flujo determinado y una cierta calidad de efluente tratado (en forma conjunta con los efluentes de las otras dos plantas tratadoras con reactores de lodos activados, que operan como reactores perfectamente agitados y cuyo catalizador, reactivo y producto son los microorganismos).

Es muy importante entonces efectuar un balance de materia y energía, en una torre de enfriamiento, para conocer:

- La magnitud de cargas térmicas que se mueven y que deben disiparse al medio ambiente.
- La cantidad de agua que se evapora y las cargas térmicas de todas las corrientes.
- Contenido de humedad del aire que entra a la torre.
- Estableciendo el balance combinado de materia y energía, puede conocerse la cantidad de agua perdida denominada "purga total" (la constituyen: purga intencional para mantener los ciclos de concentración + fugas en plantas de proceso + agua perdida en forma de gotitas no evaporadas que son arrastradas por la parte superior de los conos, junto con el aire saturado + salpicaduras alrededor del cuerpo de la torre). Conocer, por ende, la cantidad de agua de repuesto que debe suministrarse, para compensar las pérdidas, tanto por evaporación como por la "purga total".
- El impacto térmico que pudiera sufrir, al recibir aguas de reposición tratadas a temperaturas mayores a las usuales (normalmente el agua de repuesto está a 30°C) con la propuesta en este trabajo de tesis, necesariamente se incrementaría la temperatura de reposición (se propone subir la temperatura del reactor a 50°C), por lo que el efluente tratado, en caso de que las otras dos plantas estuviera fuera de operación, tendría esta temperatura de 50°C.

## BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA

Figura 2-4 Corrientes de entrada y salida en una torre de enfriamiento.



## SISTEMAS Y LISTA DE VARIABLES

ENTRADAS:

SALIDAS:

SISTEMA 1:

NUM.:

DESCRIPCIÓN:

- |    |  |    |  |
|----|--|----|--|
| 1. | $A_h$ = aire con cierto grado de humedad compuesto de: | 5. | $A_s$ = aire saturado compuesto de:                                    |
|    | $m_l$ = masa de aire seco y                            |    | $m_5$ = masa de aire seco y  |
|    | $m_l w$ = contenido de agua en $A_h$                   |    | $m_{5w}$ = agua en el aire saturado                                    |
| 2. | $m_{MU}$ = agua de reposición                          | 6. | $m_{RRf}$ = agua fría bombeada   |
| 3. | $m_{QUI}$ = reactivos químicos                         | 7. | $m_{BDd}$ = pérdidas de gotas de agua por arrastre en el aire saturado |
| 4. | $m_{RRc}$ = agua caliente recirculada                  | 8. | $m_{BDw}$ = pérdidas por salpicaduras                                  |
|    |  |    | $m_E$ = masa evaporada proveniente de $m_{RRc}$                        |

## SISTEMA 2

## ENTRADAS:

mRRf = Recirculación de agua fría

Q = Carga térmica retirada de los procesos

## SALIDAS:

mBDi = purga intencional controlada

mBDI = fugas de aguas de enfriamiento

mRRc = recirculación caliente a la torre

SISTEMA 1:

## BALANCE DE MASA

## ENTRADA = SALIDA

$$(1) \quad mI + m1w + mMU + mQUI + mRRc = m5 + m5w + mBDw + mBDd + mRRf$$

## CONSIDERACIÓN IMPORTANTE:

En la bibliografía se reporta que, normalmente, las pérdidas de agua líquida son por la purga que intencionalmente se controla BDi (agua recuperable que representa aprox. un 90%) y el resto de fugas en: Áreas de proceso (BDI), por salpicaduras (BDw) y por arrastre de gotas en la fase vapor de agua (BDd), que representan en su conjunto aproximadamente un 10% de agua perdida.

Lo que se observa físicamente en las diferentes torres, es que las proporciones que constituyen este 10%, pueden variar substancialmente en cada caso. P.ej. en una torre con problemas en sus estructuras puede tener salpicaduras considerables; en otras, se observa una cantidad importante que se fuga en las áreas de proceso y la más difícil de observar es el grado de pérdidas por gotitas que no se evaporan y que se pierden en la parte superior del cono.

Cada torre representa un caso especial, en donde alguna fuga es la que predomina sobre las demás. La torre bajo estudio, le da servicio a una planta productora de amoníaco y se observa que realmente las fugas por salpicaduras alrededor del cuerpo de la torre y agua líquida que, en forma de gotitas, se pierde en el cono de la torre son mínimos, no así en el

área de proceso donde se observan fugas de agua de enfriamiento (BDI) y que realmente constituyen una incógnita

Con esta aclaración previa, se puede establecer que  $BDw + BDd = 0$  y que la masa de aire seco (ma.s) que entra es igual a la masa de aire seco que sale:  $m1 = m5$ , así:

$$\text{El balance de masa (1): } m1w + mMU + mQUI + mRRc = m5w + mRRf$$

Ecuaciones auxiliares del diagrama psicrométrico:  $H^* = \text{masa de agua} / \text{masa de aire seco}$

$$\text{para los puntos 1 y 5: (2) } H^*1 = m1w/\text{ma.s} \quad (3) \quad H^*5 = m5w/\text{ma.s}$$

El balance de energía (4):  $H_1 + H_2 + H_3 + H_4 = H_5 + H_6$  desarrollando:

$$(4) \quad \underline{ma.s \cdot h_1 + mMU \cdot Cp \cdot \nabla T_{MU} + \nabla h_{SO_2, T} + mRRc \cdot Cp \cdot \nabla T_{RRc} = ma.s \cdot h_5 + mRRf \cdot Cp \cdot \nabla T_{RRf}}$$

La solución simultánea para 4 ecuaciones con 4 incógnitas ( $m1w$ ,  $m5w$ ,  $mRRc$  y  $ma.s$ ), es factible ya que el resto de las variables son conocidas.

#### SISTEMA 2:

### BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA

ENTRADAS = SALIDAS

$$\text{Balance de masa (5): } \underline{mRRf = mBDI + mBDi + mRRc}$$

$$\text{Balance de energía (6): } H_{RRf} + Q = H_{BDI} + H_{BDi} + H_{RRc}$$

desarrollando:

$$(6) \quad \underline{mRRf \cdot Cp \cdot \nabla T_{RRf} + Q = mBDI \cdot Cp \cdot \nabla T_{BDI} + mBDi \cdot Cp \cdot \nabla T_{BDi} + mRRc \cdot Cp \cdot \nabla T_{RRc}}$$

Se define:

$$(7) \quad BDI = mBDw + mBDd + mBDI + mBDi$$

Esta ecuación es muy útil, pues da la purga total del sistema.

Donde  $mBDi$  es la purga que se puede medir en la línea de recuperación para su posterior tratamiento en la planta Cal-carbonato y su posterior reuso.

como  $BDw + BDd = 0$  se tiene (8):  $BDt = mBDi + mBDi$   
 al sustituir (8) en (5):

$$(9) \quad \boxed{BDt = mRRF - mRRc}$$

Esta última fórmula puede ser verificada, con las siguientes ecuaciones auxiliares:

Si:  $mMU = \text{Reposición}$  ;  $mE = \text{evaporación}$  y  $mBDt = \text{purga total}$

Con los análisis del agua de la purga y del agua de reposición, se emplea:

$CC = (\text{concentración de } i \text{ en la purga} / \text{concentración de } i \text{ en el agua de repuesto})$ ;  $i = \text{SiO}_2$

$$\text{Definición: (A): } \frac{\left[ \text{SiO}_2 \right]_{\text{PURGA}}}{\left[ \text{SiO}_2 \right]_{\text{MU}}} \quad \text{(B): } \frac{(\text{Evaporación} + \text{Purga total})}{\text{Purga total}} = \frac{mE + mBDt}{mBDt}$$

$$(C) \quad \text{Reposición} = \text{Evaporación} + \text{Purga total}$$

$$\text{o bien: (C)} \quad mMU = mE + mBDt$$

(C) en (B):

$$(D) \quad CC = mMU / mBDt \quad ; \quad \text{despejando: } \boxed{BDt = mMU / CC}$$

Conociendo la reposición a la torre  $mMU$  y los ciclos de concentración de la misma  $CC$ , se obtiene  $mBDt$ , que puede ser comparada con la ecuación (9).

Para resolver las ecuaciones de masa y energía (5) y (6) del sistema 2, inicialmente se debe obtener la solución del sistema 1, con lo que se determina el valor de  $mRRc$ .

Con el dato de  $mBDt$ , queda resuelto el balance de masa y posteriormente el balance de energía despejando a  $Q$  (carga térmica retirada de los procesos por el agua de enfriamiento).

En el apéndice B1, página 95 se muestra la solución simultánea del conjunto de ecuaciones, tanto del sistema 1 como del sistema 2, con los siguientes resultados:

## RESULTADOS

<b>SISTEMA 1</b>	<b>BALANCE DE MASA</b>		<b>BALANCE DE ENERGÍA</b>	
<b>ENTRADAS:</b>	<b>kg/min (lb/min)</b>		<b>kJ/min (Btu/min)</b>	
sistema 1 (torre)				
aire seco: (ma.s.)	125,678.30	(277,074.7)		
contenido de agua: (mlw)	<u>1,391.25</u>	(3,067.2)		
aire húmedo:	127,069.56	(280,141.9)	8'898,874.8	(8'434,153.0) (25.3%)
agua de repuesto: (mMU)	6,449.60	(14,219.0)	810,133.2	(767,826.0) (2.3%)
agua caliente de proceso (mRRc)	156,030.88	(343,991.0)	25'478,729.5	(24'148,165.6) (72.4%)
compuestos químicos	<u>0.454</u>	(1.0)	<u>415.7</u>	(394.0) (<.01%)
Entrada	=	289,550.5 (638,352.9)	35'188,153.3	(33'350,538.6) (100%)
<b>SALIDAS</b>				
aire seco:	125,678.30	(277,074.7)		
contenido de agua	<u>4,619.32</u>	(10,183.9)		
aire saturado:	130,297.63	(287,258.6)	18'518,371.49	(17'551,295.1) (52.6%)
agua fría a procesos	<u>159,252.86</u>	(351,094.3)	<u>16'669,781.0</u>	(15'799,243.5) (47.4%)
Salida	=	289,550.5 (638,352.9)	35'188,153.3	(33'350,538.6) (100%)
<b>SISTEMA 2</b>				
<b>ENTRADAS:</b>				
agua fría a proceso	Entrada =	<u>159,252.9</u>	(351,094.30)	16'669,781.8 (15'799,243.5) (64.1%)
Q (carga térmica de procesos)				<u>9'328,569.8</u> (8'841,408.2) (35.9%)
<b>SALIDA:</b>				25'998,351.6 (24'640,651.7) (100%)
agua caliente a la torre		156,030.9 (343,990.96)	25'478,729.5 (24'148,165.6)	(98%)
purga total (BDt)		<u>3,222.0</u> (7,103.34)	<u>519,622.</u>	(492,486.1) (2%)
Salida	=	159,252.9 (351,094.30)	25'998,351.6 (24'640,651.7)	(100%)

Nota: Se considera que las masas y efectos térmicos del tratamiento químico a las torres son tan pequeños que pueden despreciarse. (ver desarrollo y justificación en la pág. 96 del apéndice B1)

Si el objetivo fundamental es incrementar la temperatura del reactor de la planta de tratamiento de las purgas de la torre, ¿como afectaría térmicamente a la torre el hecho de reciclar la purga tratada como agua de repuesto?. Para observar el impacto térmico máximo que pudiera ocurrir en la torre, se considera:

1. Que toda la purga será retornada a esta torre.
2. Que esta purga no se mezclará con los efluentes tratados de las otras dos plantas (aguas urbanas y aguas de refinería)
3. Que teóricamente se pudiera recuperar la purga total BDI (como si no existieran fugas).

MODIFICACIONES A LOS BALANES POR EL EFECTO DE LLEVAR  
EL PROCESO DE ABLANDAMIENTO "EN TIBIO" (50°C)

Originalmente:

masa de agua de repuesto	pozos	T = 30°C	14,219 lb/min	767,826 Btu/min
--------------------------	-------	----------	---------------	-----------------

Con el cambio propuesto: Origen:

masa de agua de repuesto	pozos	T = 30°C	mMU = 7,116 lb/min	384,264 Btu/min
masa de agua de repuesto	reactor	T = 50°C	7,103 "	639,270 "
Suma:			14,219 "	1,023,534 "

Como el agua de repuesto entra en la parte inferior de la torre cercana a la succión de las bombas, en el momento de recibir ahora agua reciclada de reposición más caliente, surge la pregunta ¿En cuánto afectará la temperatura de retorno a plantas?

	kJ/min (Btu/min)
Carga térmica en la torre al suministrar agua tratada y agua de pozos	= 1'079,930.7 (1'023,534)
Carga térmica en el agua de repuesto usando solo agua de pozos:	= 810,133.2 (767,826)
Carga térmica adicional	= 269,797.5 (255,708)

## SISTEMA I

MODIFICACIÓN A LOS BALANCES AL INTRODUCIR A LA TORRE AGUA TRATADA A 50°C  
COMO REPOSICIÓN PROVENIENTE DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO

		BALANCE DE MASA		BALANCE DE ENERGÍA	
		kg/min (lb/min)		kJ/min (Btu/min)	
<b>ENTRADAS:</b>					
aire seco: (ma.s.)		125,678.30	(277,074.7)		
contenido de agua: (mlw)	<u>1,391.25</u>		(3,067.2)		
aire húmedo:		127,069.56	(280,141.9)	8'898,874.8	(8'434,153) (25.3%)
agua de repuesto: (mMU)		3,227.75	(7,116)	405,436.95	(384,264) (2.3%)
agua reciclada caliente		3,221.85	(7,103)	674,493.8	(639,270) (1.9%)
agua caliente de proceso (mRRc)		156,030.88	(343,991.0)	25'478,729.5	(24'148,165.6) (72.4%)
compuestos químicos		<u>0.454</u>	(1.0)	<u>415.7</u>	(394.0) (<.01%)
Entrada	=	289,550.5	(638,352.9)	35'457,950.8	(33'606,246.6) (100%)
<b>SALIDAS</b>					
aire seco:		125,678.30	(277,074.7)		
contenido de agua	<u>4,619.32</u>		(10,183.9)		
aire saturado:		130,297.63	(287,258.6)	18'518,371.49	(17'551,295.1) (52.6%)
agua fría a procesos		<u>159,252.86</u>	(351,094.3)	16'669,781.0	(15'799,243.5) (47.4%)
carga térmica adicional				<u>269,797.5</u>	(255,708) (0.8%)
Salida	=	289,550.5	(638,352.9)	35'457,950.8	(33'606,246.6) (100%)

El cambio representa un incremento en la carga térmica de 269,797.5 kJ (255,708.0 Btu/min), que se reflejaría en un incremento de temperatura en el agua fría bombeada a las áreas de proceso.

Temperatura del agua fría a proceso:

$$\text{Como } H_e = m_{RRf} \cdot C_p \cdot \nabla T_{RRf} : H_e = (15,799,243.5 + 255,708)$$

$$16'054,951.5 = 351,094.3 \cdot C_p \cdot (T - 32), \text{ despejando a } T$$

Temperatura = 25.4°C (77.73°F). El valor original de  $T_{RRf} = 77^\circ\text{F}$

**CONCLUSIÓN:** RECICLAR EL AGUA PURGADA COMO REPOSICIÓN CALIENTE A LA TORRES, IMPLICA UN INCREMENTO EN LA TEMPERATURA DEL AGUA FRÍA DE SUMINISTRO A PLANTAS DE TAN SOLO.....0.4°C

## CAPÍTULO 3 - SIMULADOR DEL PROCESO

A medida que se fue capturando información sobre el proceso de ablandamiento por precipitación, para remover sílice y dureza total de aguas de desecho, se pensó en la forma de aprovechar y sistematizar parte de esa información para que fuera de utilidad práctica y como resultado de ello, se elaboró un "software" especializado en el proceso que se analiza en este proyecto.

### 3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

#### CAPTURA Y CLASIFICACIÓN DE INFORMACIÓN BÁSICA

##### 3.1.1 HISTORIA

##### 3.1.2 DEFINICIONES Y CONCEPTOS

##### 3.1.3 TRADUCCIONES ESPECIALES

#### 3.1.1 HISTORIA

En 1841 Thomas Clark, patentó el proceso de cal "lime process" para remoción de la dureza temporal. Enseguida, Porter usó el carbonato de sodio (soda ash), para remover la dureza permanente del agua.

En 1906, el químico alemán Robert Gans, aplicó comercialmente las zeolitas para procesos de ablandamiento del agua.

Dentro de la evolución que han tenido los equipos o reactores ablandadores para el proceso de cal-carbonato a nivel industrial, el que ha tenido mayor éxito y que ha desplazado a sus competidores, es el reactor de lecho suspendido, debido a las siguientes características:

- Ocupa menor espacio
- Menores tiempos de retención
- Más eficiente en la remoción de sílice y dureza

Su principio básico de operación consiste en lo siguiente; el agua alimentada y previamente dosificada con los reactivos químicos en forma de suspensión, se filtra en flujo ascendente a través de un lecho de lodos suspendido, formado de los precipitados previamente sedimentados. En equipos anteriores, parte de los reactivos dosificados en suspensión, eran arrastrados por los precipitados formados, perdiendo así cantidades importantes de reactivos sin actuar, ese problema se minimiza en el reactor de lecho suspendido debido a la filtración ascendente a través del lecho suspendido de precipitados, resultando una solución más homogénea y un uso más integral de los reactivos añadidos.

Este equipo permite un contacto íntimo del agua tratada con grandes masas de la fase sólida formada, con lo que se previenen los fenómenos de supersaturación y la formación de post-precipitaciones, obteniendo efluentes con mucho menor turbidez. En el caso de la remoción de la sílice, donde se requiere un contacto íntimo con grandes masas de sólidos reactantes,  $Mg(OH)_2$  o absorbentes, en este equipo se favorece notablemente respecto a sus antecesores.

### 3.1.2 DEFINICIONES Y CONCEPTOS

- **Ablandamiento.**- Proceso mediante el cual se remueve o reduce la dureza total en el agua.
- **Aguas blandas.**- Las que contienen menos de 100 ppm de dureza total.
- **Aguas duras.**- Las que contienen más de 300 ppm de dureza total.
- **Carga iónica.**- Número de cargas positivas o negativas de un ion.
- **Clarificación.**- Proceso de remoción para eliminar material suspendido por gravedad, tanto a sólidos grandes como sólidos no sedimentables normalmente (como coloides), mediante los pasos convencionales de: Coagulación, floculación y sedimentación (que puede ser combinado con el ablandamiento del agua por precipitación).
- **Dureza total.**- Es el contenido de iones calcio y magnesio en el agua.
- **Coagulación.**- Es el proceso de desestabilización mediante la neutralización de cargas. (para eliminar fuerzas de repulsión y puedan juntarse las partículas) paso necesario para remover material coloidal suspendido.

- **Conductividad.**- Es la medida de la capacidad que tienen los materiales para conducir la corriente eléctrica.
- **Dureza temporal.**- Es causada por la presencia de iones bicarbonato, asociados a los iones calcio y magnesio (y puede ser reducida en forma considerable por calentamiento formando carbonatos o bien precipitarse como carbonatos de calcio e hidróxido de magnesio por la adición de cal).
- **Clarificación.**- Proceso importante que puede ser combinado con ablandamiento de agua fría por precipitación.
- **Coagulantes primarios.**- Polielectrolitos catiónicos de bajo peso molecular, que tienen una fuerte ionización catiónica.
- **Floculación.**- Es el proceso inmediato de formación de grandes aglomerados de partículas coaguladas.
- **Floculante (coagulant aids).**- Polímeros de alto peso molecular (como las poliácridamidas aniónicas).
- **Fuerza iónica.**- Son los efectos resultantes de la composición iónica total de una solución.
- **pH.**- Es la medida de la intensidad de la acidez o alcalinidad de un sistema (en aguas naturales normalmente está entre 6.0 y 8.0).
- **Polielectrolito.**- Polímeros orgánicos solubles en agua usados para clarificación, pudiendo funcionar como coagulantes o floculantes.
- **Purificación.**- Proceso de remoción de materia orgánica y microorganismos del agua.
- **Sedimentación.**- Es la remoción física de la suspensión o de las partículas coaguladas y floculadas. (¡¡Una sedimentación simple, sin previa coagulación y floculación, da por resultado una remoción burda de los sólidos suspendidos!!).
- **Turbidez.**- Grado de magnitud de la materia insoluble suspendida en el agua.

Nota: Para otras definiciones propias del tema ver método ASTM D 1129-90 (Standard Terminology Relating to Water, pág 5, tomo 11.01).

## CONCEPTOS

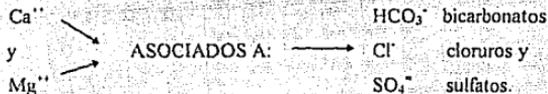
1. **ALCALINIDAD**.- Es la capacidad que tiene un tipo de agua para ser neutralizada por un ácido.

- Alcalinidad "M" a pH = 4.3.
- Alcalinidad "F" a pH = 8.3.

La alcalinidad de aguas naturales es debida normalmente, a la presencia de bicarbonatos de calcio y magnesio.

2. **DUREZA**.- Se expresa normalmente como sales disueltas de calcio y magnesio, calculadas como carbonato de calcio equivalente.

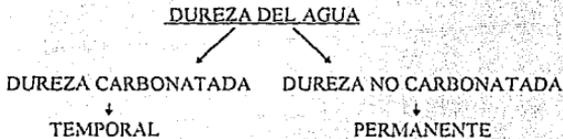
La dureza del agua contiene cantidades importantes de sales disueltas de:



Estas sales dan precipitados insolubles.

Con: CaSO<sub>4</sub>, jabón = RCOONa, CO<sub>3</sub><sup>-</sup> y silicatos = Si+O<sub>n</sub>+M, los cuales forman incrustaciones con bajas conductividades térmicas en calentadores.

El MgSiO<sub>3</sub> y el CaCO<sub>3</sub>, pueden reducir la transferencia de calor en los equipos de intercambio.



La dureza carbonatada (temporal), es causada por bicarbonatos de calcio y magnesio y puede ser reducida en forma considerable, mediante calentamiento.



5. Ley del equilibrio químico.- Para una reacción en el equilibrio, el producto de las concentraciones molares (o actividades) de las sustancias que se forman, dividido por el producto de las concentraciones molares o actividades de las sustancias que reaccionan es constante, siempre que cada concentración esté elevada a un exponente igual al coeficiente con que la sustancia correspondiente figure en la reacción.

6. Material suspendido.- Es el formado por:

- Sólidos grandes sedimentables por gravedad.
- Sólidos no sedimentables (a menudo coloides).

7. Métodos básicos de acondicionamiento del agua:

Ablandamiento, purificación y clarificación.

8. Principio de Le Chatelier: 'Si se impone a un sistema en equilibrio un cambio de condiciones, el sistema sufre un reajuste para anular o contrarrestar el efecto del cambio'.

9. Proceso de ablandamiento Cal-carbonato.- Uso de cal y carbonato de sodio para eliminar parcialmente la dureza del agua (lime-soda process).

## ACONDICIONAMIENTO DE AGUA ABLANDAMIENTO POR PRECIPITACIÓN

LIME-SODA PROCESS

Slaked lime = hidróxido de calcio

Soda ash = carbonato de sodio

Anteriormente, conforme sus aplicaciones fueron divididas en:

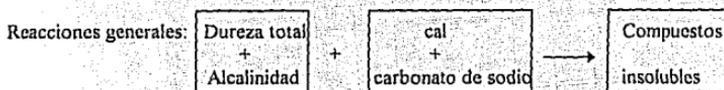
- Cal en frío (COLD-LIME process).
- Cal-carbonato en caliente (HOT-LIME-SODA process) y la propuesta en este trabajo de tesis, es el proceso intermedio o sea:
- Cal-carbonato en tibio (WARM-LIME-SODA PROCESS).

Este proceso tiene como objetivo, reducir el contenido de dureza total, alcalinidad,  $\text{SiO}_2$  y otros. El agua tratada por este método sirve para:

1. Usar como reposición a torres de enfriamiento.
2. Usar como influente a intercambio iónico para uso posterior de alimentación a calderas.
3. Uso en otros procesos.

El tratamiento del agua es mediante:

- Uso de cal (lime =  $\text{CaO}$ ).
- Uso de cal + carbonato de sodio (soda ash, fuente de iones  $\text{CO}_3^{2-}$ ).



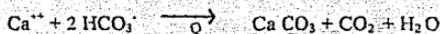
Estos compuestos insolubles que precipitan son removidos del agua por sedimentación y posterior filtración.

Las aguas que tienen este tipo de tratamiento, son aquellas que tienen de una moderada a una alta concentración de dureza total y concentraciones de alcalinidad en un intervalo de: 150-500 ppm como  $\text{CaCO}_3$ .

### QUÍMICA DEL ABLANDAMIENTO POR PRECIPITACIÓN

En casi todas las aguas crudas de suministro, existe la dureza carbonatada o temporal (denominada así porque la concentración de dureza y alcalinidad, puede ser reducida por simple calentamiento).

- Alcalinidad de calcio:



La dureza no carbonatada o permanente es aquella asociada a iones sulfato y cloruros, que solo puede ser removida mediante reactivos químicos.

Para que el ablandamiento se lleve en forma adecuada se requiere de:

Agua cruda con: Dureza temporal y/o Dureza permanente	+	Reactivos: CaO Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	+	Coagulantes : Sales de Al o Fe Polimeros	+	Floculantes polimeros aniónicos
---	---	--	---	--	---	---------------------------------------

### ABLANDAMIENTO CON CAL EN FRÍO

Si existe la presencia de CO<sub>2</sub> en el agua a tratar habrá más consumo de cal.

La alcalinidad tanto de calcio como de magnesio, reacciona con la cal hidratada.

Cal hidratada:  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2$  (preparada previamente).

Alcalinidad de calcio = dureza de calcio  $\leftrightarrow$  la conc. de Ca<sup>++</sup> es < a la conc. de alcalinidad.

Alcalinidad de calcio = alcalinidad total  $\leftrightarrow$  la conc. de alcalinidad es < a la conc de Ca<sup>++</sup>.

Alcalinidad de Mg = dureza de Mg (si la alcalinidad total (Alc<sub>T</sub>) es  $\geq$  a la dureza total

Alcalinidad de magnesio = alcalinidad total - dureza de calcio. Si se dan dos condiciones:

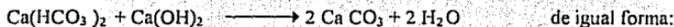
Alcalinidad total es > Dureza de calcio y la Alcalinidad total es < Dureza total, entonces

La Alcalinidad de sodio = alcalinidad total - dureza total.

Un dato de cero o negativo, indica que una forma de alcalinidad no está presente.

Las fórmulas anteriores deben de ponerse en práctica al tener análisis de un tipo de agua y compararlas con otro procedimiento.

Reacciones típicas (para el caso de que no exista dureza no carbonatada o permanente):



El análisis de estas reacciones indica de inmediato que el costo de remover dureza de magnesio, es del doble que la remoción de la dureza de calcio.

Si se mantiene un control cuidadoso de la adición de cal, la dureza de calcio, puede ser reducida hasta 35-50 ppm

La reducción del magnesio está en función del exceso en que se mantenga la alcalinidad debida a los iones (OH-).

Cuando existe la presencia de dureza permanente o sea dureza no carbonatada, ésta no se ve afectada si únicamente se usa cal como tratamiento.

Ejemplo: Si existe Mg (asociado a sulfatos o cloruros) en una cantidad mayor a 70 ppm y además existe un exceso de alcalinidad por iones oxhidrilo de cerca de 5 ppm, el magnesio será reducido a 70 ppm, pero el calcio se incrementará en la proporción que se reduzca el magnesio.

10. AGUAS SUBTERRÁNEAS (principal fuente de abastecimiento en el agua de reposición a las torres de enfriamiento).

GENERALMENTE EN EL AGUA SUBTERRÁNEA (TANTO DE POZOS COMO DE MANANTIALES), SU COMPOSICIÓN Y TEMPERATURA, SE MANTIENE RELATIVAMENTE CONSTANTE.

Efectivamente, en la refinería de Salamanca, el agua proveniente del anillo de pozos que es agua subterránea, tiene una composición casi constante. Es importante observar que su temperatura a lo largo del año fluctúa entre 29 y 30°C. Sirve para abastecer todas las necesidades, incluyendo la reposición de agua a las torres de enfriamiento (que son las de mayor consumo), ya sea en forma continua o intermitente (ver apéndice B4, en el que se muestra el balance general de agua para un tiempo especificado y se observa claramente el destino del agua extraída del subsuelo mediante bombeo de cierto número de pozos).

La calidad del agua superficial puede variar ampliamente (alto contenido en sedimentos suspendidos e IMPUREZAS disueltas). La carga a las plantas de tratamiento de aguas urbanas y aguas de refinería son de esta naturaleza y, aunque si bien se eliminan todos los sedimentos suspendidos y gran parte de impurezas, existe una variedad considerable de

componentes que pasan la zona de filtración y cloración y que van a unirse a la corriente de la planta de cal-carbonato para ser reutilizada en las torres de enfriamiento, como se mostró en el diagrama del análisis matemático integral (Figura 2-2 pág. 8).

Para propósito del sistema de enfriamiento, el agua subterránea es la más deseable por tener una temperatura más estable, tanto en primavera como en invierno.

El agua subterránea por lo regular es más dura, lo que trae consigo mayores problemas de incrustación en los equipos de transferencia de calor.

Las impurezas contenidas en el agua varían ampliamente de un punto a otro dentro de una ciudad.

Los intervalos de dureza puede clasificarse como:

Mínimo = entre 0 y 60 ppm

Intermedio = entre 60 y 120 ppm

Alto = entre 120 y 180 ppm

Existen aún tipos de aguas con un valor arriba de 180 ppm

En algunos países, este proceso se utiliza cuando la concentración de bicarbonatos de calcio y magnesio son muy altos. Primero dan un pre-tratamiento (LIME-PROCESS) para reducir los sólidos disueltos por precipitación del  $\text{CaCO}_3$ , seguido de un proceso de intercambio catiónico cuando el agua se desea emplear en la generación de vapor.

### 3.1.3 TRADUCCIONES DE PUNTOS ESPECIALES

Esto fué tomado del libro siguiente:

(I) Betz handbook of industrial water conditioning 5ª edición - 1957  
 Chapter 10 - Lime-Soda Softening pág.30

Puntos de importancia:

- Proceso de ablandamiento.
- Uso de reactivos, hidróxido de calcio y carbonato de sodio.
- Eficiencia de remoción y consumo de reactivos (ejemplo).
- Propagación de las reacciones químicas de precipitación.
- Velocidad de sedimentación (Ley de Stoke).
- Efecto de la viscosidad en la velocidad de sedimentación.

(II) Betz handbook of industrial water conditioning 9ª edición - 1991  
 Sección 7 - External Treatment pág. 38

Puntos de importancia:

- Proceso de ablandamiento en frío.
- Proceso de ablandamiento en tibio.

Información detallada de los puntos planteados en (I) y (II), se dan en el apéndice C1, pág. 104.

(III) Water quality and treatment - Handboow of public water supplies. 3a. edición  
 Tema: Chemistry of the lime-soda process pág. 313  
 John F. Dye (deceased) y J. L. Tuepker

Puntos de importancia:

- Reacciones del proceso.
- Bases estequiométricas para el consumo de cal.
- Bases estequiométricas para el consumo de carbonato de sodio.

(IV) Libro: Drew Principles of Industrial Water Treatment 1ª edición - 1977.

Tema clave: pág. 21

- Reducción de sílice en procesos, tanto en frío como “en tibia”.

Los puntos básicos tomados en (III), son los relacionados a la estequiometría teórica para el consumo de óxido de calcio y carbonato de sodio.

El punto principal en (IV), fue la base estequiométrica para la remoción de sílice tomada de esta gráfica, como un punto de referencia con base en las pruebas experimentales de su autor reportadas en este libro.

Toda la información apropiada se recopiló en el “software” del simulador para el proceso de ablandamiento por precipitación, mismo que se desarrolló en programación de Qbasic (del sistema operativo MS-DOS versión 6.2 que la mayoría de las computadoras tienen instalado). El programa se reporta en el apéndice C4, pág. 129.

### 3.2 ELABORACIÓN DEL SIMULADOR

El propósito del desarrollo del simulador fue para conocer:

- La distribución de compuestos químicos mas insolubles en el agua (carga al reactor).
- Especies químicas que le dan carácter básico al efluente tratado.
- Cantidades de reactivo requerido (conforme la estequiometría base).
- Costos del tratamiento químico.
- Eficiencias de remoción de la dureza total y la sílice.
- Eficiencia de producción del reactor (planta).

Este programa se inició a partir de la información bibliográfica, estableciendo las reacciones básicas y sus relaciones molares (balance de masa) para efectuar los cálculos estequiométricos.

En el apéndice C2 se efectúa el desarrollo de la estequiometría involucrada para las reacciones básicas y de ahí se toman las ecuaciones resultantes para insertarlas en el punto apropiado del programa del simulador.

Los consumos de los reactivos óxido de calcio y carbonato de sodio, siguen una secuencia de cálculo estrictamente apegada a las reacciones involucradas, en cambio el consumo de reactivo óxido de magnesio sigue una ruta diferente, debido a que no se localizó en la literatura relaciones estequiométricas producto de reacciones o algún mecanismo de adsorción, lo que se conoce, es que forma compuestos complejos difíciles de cuantificar. Para salvar esta situación, se optó por tomar datos experimentales reportados (fig. 2-9 del libro Drew principles of industrial water treatment) para la reducción de sílice en los procesos, tanto en frío (16 a 27°C) como en tibio (arriba de 49°C), extrapolando los datos para una eficiencia de remoción base de 60% (en las pruebas de laboratorio se alcanzó 58%, tomando esta base).

Las técnicas matemáticas desarrolladas se reportan en el apéndice C3, donde la ecuación insertada en el simulador, es un polinomio de quinto grado en que se ajustan bien los datos experimentales tomados y extrapolados, para fijar la base "estequiométrica" a seguir en todas las pruebas de laboratorio. Para la solución de este polinomio, en el programa se insertó un módulo de convergencia acotado, para acelerar el cálculo y tener el consumo del reactivo de óxido de magnesio, dentro de un intervalo aceptable de contenido de sílice en el agua a tratar (cuando se sale de este intervalo o se da un dato equivocado, el simulador le pide corregir el dato para evitar desbordamiento del sistema).

En el programa no se incluyó el Índice de Langelier o el Índice de Ryznar como parámetros de predicción de la naturaleza corrosiva y/o incrustante de estos tipos de aguas, debido a la siguiente razón: "Una aplicación inapropiada de los Índices de Langelier y por lo tanto de Ryznar, se da cuando se someten a este análisis aguas que sufren cambios de temperatura, cambios en condiciones de operación o la presencia de compuestos químicos como consecuencia del tratamiento del agua" (pág. 243 de Drew P.I. Water Treatment).

A continuación, se presentan las diferentes pantallas que se observan al correr el simulador, tomando el análisis real de una torre de enfriamiento (CT-500).

Pantalla 1. Presentación del simulador.

Pantalla 2. Lista de los puntos de información que ofrece el "software".

Pantalla 3. Primera sección de datos de entrada.

Pantalla 4. Segunda sección de captura de datos.

Pantalla 5. Primera presentación de resultados.

Pantalla 6. Presentación complementaria de resultados.

(opción de continuar o despide el programa).

## Pantalla 1

```

***** TRATAMIENTO DE AGUAS INDUSTRIALES *****
*****
***** SIMULADOR DE LOS PROCESOS DE *****
***** ABLANDAMIENTO POR *****
***** PRECIPITACIÓN *****
*****
***** REALIZADO *****
*****
***** EN LA *****
***** U.N.A.M. *****
***** Y *****
*****PEMEX*****
*****
Autor y asesor:
Ing. Elias Ortega M. / Ing. Agustín Heredia V. *
PEMEX - REFINACIÓN

Desca.trabajar.en.este.simulador$= ?

```

## Pantalla 2

```

INFORMACIÓN DE LOS PROCESOS DE ABLANDAMIENTO POR PRECIPITACIÓN
EN AGUA CRUDA DE SUMINISTRO Y AGUAS RESIDUALES

* DISTRIBUCIÓN DE COMPUESTOS MÁS INSOLUBLES EN EL AGUA A TRATAR
* CONTENIDO DE IONES OXIDRILOS, CARBONATOS Y BICARBONATOS EN
EL EFLUENTE TRATADO
* CONSUMO TEÓRICO ESTEQUIOMÉTRICO DE CAL Y CARBONATO DE SODIO
(corregido por adición de coagulante inorgánico  $FeSO_4$ )
* CONSUMO TEÓRICO DE ÓXIDO DE MAGNESIO
(TOMANDO UNA BASE DE REFERENCIA, PARA LA REMOCIÓN DE SÍLICE)
* EXCESO DE REACTIVOS REQUERIDOS PARA LA REMOCIÓN ALCANZADA
* COSTO DE REACTIVOS PARA LA CALIDAD DE AGUA ALCANZADA
* EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE DUREZA
* EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE SÍLICE
* EFICIENCIA DE PRODUCCIÓN DEL REACTOR-CLARIFICADOR

Tiene.Ud.listos.sus.dastos.de.laboaratorio$= ?

```

PROPORCIONAR INFORMACIÓN BÁSICA INCLUYENDO ANÁLISIS QUÍMICO  
ELEMENTAL DEL AGUA A TRATAR

Pantalla 3

Dureza.total = ? 177.6  
Dureza.de.calcio = ? 85.9  
Alcalinidad = ? 95.1  
Silice = ? 202.5  
ppm CO<sub>2</sub> = ? 2.3

DAR EN % LA PUREZA DE LOS REACTIVOS

Pureza.de.la.cal = ? 92  
Pureza.del.carbonato.de.sodio = ? 98  
Pureza.del.oxido.de.magnesio = ? 95  
Pureza.del.sulfato.ferroso = ? 99

ppm.de.cal.dosificada = ? 303.375  
ppm.de.carbonato.de.sodio.dosificado = ? 242.35  
ppm.de.oxido.de.magnesio.dosificado = ? 301.2  
ppm.de.coagulante.dosificado = ? 20.0  
programa para usar como coagulante, sulfato ferroso heptahidratado

ppm.de.floculante.dosificado = ? 1

Tiene.Ud.listos.sus.costos.de.reactivos\$= ?

Pantalla 4

Costo.por.kg.de.cal = ? 0.28  
Costo.por.kg.de.carbonato.de.sodio = ? 1.93  
Costo.por.kg.de.óxido.de.magnesio = ? 1.295  
Costo.por.kg.de.coagulante = ? 0.691  
Costo.por.kg.de.floculante = ? 14.40

litros.por.segundo.tratados = ? 1

Dureza.total.del.efluente.tratado = ? 88.8

Silice.en.el.efluente.tratado = ? 101.25

Conforme el análisis químico del efluente tratado dar  
valores de titulación, para F y M (vire a la fenolftaleína y al anaranjado de metilo)

F = ? 50

M = ? 200

GRACIAS es toda la información que necesito

Desea.los.resultados\$= ?

## Pantalla 5

***** RESULTADOS *****	
*DISTRIBUCIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS MÁS INSOLUBLES EN EL AGUA	
Bicarbonato.de.calcio	= 85.9
Bicarbonato.de.magnesio	= 9.199
Bicarbonato.de.sodio	= 0
Dureza.total.permanente	= 82.5
Dureza.sulfato.de.calcio	= 0
Dureza.sulfato.de.magnesio	= 82.5
*CONTENIDO DE IONES OH <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Y HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , EN EL EFLUENTE TRATADO	
Iones oxhidrilo	= 0
Iones carbonato	= 100
Iones bicarbonato	= 100
Alcalinidad total	= 200
*REQUERIMIENTOS TEÓRICOS ESTEQUIOMÉTRICOS EN BASE A 1 L	
miligramos.de.cal	= 121.336
miligramos.de.carbonato.de.sodio	= 96.925
miligramos.de.óxido.de.magnesio	= 120.018
miligramos.de.sulfato.ferroso	= 20.20
Porcentaje.exceso.de.cal.empleado	= 150.0288
Porcentaje.exceso.de.carbonato.empleado	= 150.0374
Porcentaje.exceso.de.MgO.empleado	= 150.9629
Deseas.costos.y.eficiencias\$= ?	

## Pantalla 6

***** COSTOS *****	
EL COSTO EN NS/DÍA ES:	
Costo.de.la.cal	= 7.34
Costo.del.carbonato.de.sodio	= 40.41
Costo.del.óxido.de.magnesio	= 33.70
Costo.del.coagulante	= 1.19
Costo.del.floculante	= 1.244
Costo.total	= 83.89
Costo.por.metro.cúbico	= 0.971
EN PORCIENTO	
Eficiencia.de.remoción.dureza.total	= 50
Eficiencia.de.remoción.silice	= 50
Eficiencia.de.producción	= 0.6329
***** DESEA OTRO CÁLCULO ? *****	
Otro\$ = ? NO	

\*\*\*\*\*  
 \*\*\*\* FUE UN PLACER SERVIRLE, HASTA LUEGO \*\*\*\*  
 \*\*\*\*\*

Última revisión: 31 de agosto de 1995  
 Presione cualquier tecla y continúe

### 3.3 COMPROBACIÓN DE RESULTADOS QUE OFRECE EL SIMULADOR

Es importante probar el simulador, dando valores diversos a las variables claves del programa y compararlas con datos de la literatura. También se dan valores propuestos por el jefe de la planta de tratamiento y es interesante analizar los resultados que arroja el simulador, con el objeto de tener confiabilidad en su uso.

Los datos que pide el programa son evidentes y fáciles de entender, como se observó en las pantallas 3 y 4; sin embargo, son necesarias algunas observaciones.

Los datos de entrada respecto a los análisis químicos se dan en ppm como carbonato de calcio, ya que la mayoría de los laboratorios reportan bajo esta convención. No se pide la dureza de magnesio como dato, ya que el programa lo calcula internamente ("por default").

Normalmente, en los laboratorios de control no calculan las ppm del contenido de  $\text{CO}_2$  y se considera despreciable, aunque existe en equilibrio y una forma fácil de evaluarlo es gráficamente, en función del pH y el contenido de alcalinidad total (ver fig. 47-1 pág. 317 Betz Handbook, 9ª edición - 1991). Esta gráfica está muy difundida en la literatura relativa al tema.

Se pide como dato el % de pureza de los reactivos, porque ésta tiende a cambiar de un proveedor a otro e incluso entre lotes de un mismo distribuidor.

Dependiendo de la calidad de la carga al reactor en un tiempo determinado y del criterio adoptado para la aplicación de reactivos, se piden las dosificaciones de los mismos que se estén empleando, para conocer el costo y su exceso, pero lo más importante en este renglón es que se puede analizar para un mismo tipo de carga, cómo están variando los excesos RESPECTO A UNA BASE DE CÁLCULO y observar las tendencias de mejoramiento del proceso, esto es dar un seguimiento seguro para el análisis y toma de decisiones.

Lo anterior se complementa con lo que finalmente interesa, las eficiencias, tanto de remoción (para la dureza y la sílice) como de la producción de agua tratada.

El grado de exceso de reactivos empleados, está fuertemente correlacionado con la naturaleza de la basicidad del agua tratada. Por ello es la importancia de dar los datos básicos del análisis del agua tratada de salida.

Como se observa en las pantallas de presentación del simulador, las número 3 y 4 son para dar los datos de entrada y las correspondientes 5 y 6, son para los resultados.

Los datos de entrada y resultados presentados, corresponden a una muestra de la purga de la torre de enfriamiento bajo estudio que se tomó como base para el desarrollo de todas las pruebas de reacción bajo condiciones controladas, como se expone en el siguiente capítulo.

Enseguida se presenta un cuadro de pruebas para verificación de resultados, los primeros cinco casos son tomados de la literatura (Nordell Eskel - tabla 18-2 pág 530), los casos 6,7,8 son diferentes torres de enfriamiento, el caso 9 es el agua de pozos empleada normalmente como flujo de repuesto a las torres y los casos 10 y 11 tomados de un estudio interesante propuesto por el Ing. José L. de la Luz C., asesor por parte de PEMEX - Refinación para este trabajo de tesis.

### CUADRO BÁSICO DE PRUEBAS DEL SIMULADOR ORTEGA.BAS

#### 1ª SERIE

Tabla 3-1

Muestras:	Muestra - 1	Muestra - 2	Muestra - 3	Muestra - 4	Muestra - 5
Datos de entrada:	(Influente)				
Dureza total	300	300	300	300	300
Dureza de calcio	200	200	200	200	200
Alcalinidad	150	250	350	200	300
Efluente tratado:					
Alcalinidad F	0	30	50	100	100
Alcalinidad M	100	100	100	80	100
Resultados:					
Características de la carga:					
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	150	200	200	200	200
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	50	100	0	100
NaHCO <sub>3</sub>	0	0	50	0	0
Dureza total	permanente:				
CaSO <sub>4</sub>	50	0	0	0	0
MgSO <sub>4</sub>	100	50	0	100	0

Características del efluente:					
iones OH <sup>-</sup>	0	0	0	80	100
iones CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0	60	100	40	0
iones HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100	40	0	0	0
Reactivos:					
mg de CaO	160.8	221.7	282.6	191.2	252.15
mg de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	169.9	61.8	7.78	115.8	7.78
mg de MgO	121.1	121.1	121.1	121.1	121.1
Costo N\$	14774.4	14774.4	14774.4	14774.4	14774.4
% exceso CaO	24.4	-9.8	-29.9	4.6	-20
% " Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	17.74	223.6	2470.6	72.7	2470.6
% exceso MgO	65.18	65.2	65.18	65.2	65.2

Manteniendo fijas:

Conc. de sílice = 200 ppm      dosificación cal = 200 ppm      Costo CaO = 1  
 conc. de CO<sub>2</sub> = 3 ppm      " carbonato = 200 "      Costo Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 5  
 pureza de la cal = 92%      " magnesia = 200 "      Costo MgO = 2  
 pureza del carbona = 98%      " FeSO<sub>4</sub> = 20 "      Costo FeSO<sub>4</sub> = 5  
 pureza del MgO = 95%      " floculante = 1 "      Costo floculante = 10  
 pureza del FeSO<sub>4</sub> = 99%      carga al reactor = 100 L/s

Dureza total (Dt) en el efluente = 80 ppm

Sílice en el efluente = 80 ppm

Valores negativos en el % de exceso, indica que se dosificó menos de lo requerido.

En todos los casos se mantienen las eficiencias (73.3%, 60% para la dureza total y sílice y la eficiencia de producción de 63.3%).

**CUADRO BÁSICO DE PRUEBAS DEL  
SIMULADOR ORTEGA.BAS  
2ª SERIE**

Tabla 3-2

Muestras:	Torre CT-100	Torre E-32	Torre CT-500	Agua de pozos	Estudio base	y Propuesta
Datos de entrada:					(Alcalinidad baja)	(Alcalinidad alta)
Influyente:						
Dureza total	200	194	222	70	175	175
Dureza Calcio	90	86	100	36	75	75
Alcalinidad	122	142	112	244	90	200
Silice	200	200	200	80	200	200
Alcalinidad F	0	0	0	0	0	0
Alcalinidad M	122	142	112	244	90	200
<b>Resultados:</b>						
Características de la carga:						
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	90	86	100	36	75	75
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	32	56	12	34	15	100
NaHCO <sub>3</sub>	0	0	0	174	0	25
Dureza total permanente:						
CaSO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0
MgSO <sub>4</sub>	78	52	110	85	85	0
Características del efluente:						
iones OH <sup>-</sup>	0	0	0	0	0	0
iones CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0	0	0	0	0	0
iones HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	122	142	112	244	90	200
<b>Reactivos:</b>						
mg de CaO	149.80	160.80	151.05	177.85	124.2	191.25
mg de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	92.06	63.97	126.64	7.78	99.6	7.78
mg de MgO	121.10	121.10	121.10	105.00	121.1	121.10
Costo \$	14774.40	14774.40	14774.40	14774.40	14774.4	14774.40
% exceso CaO	33.48	24.40	32.40	12.45	60.96	4.57
% " Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	117.24	212.65	57.90	2470.00	100.74	2470.00
% " MgO	65.18	65.18	65.18	90.46	65.18	65.18

Las eficiencias de remoción (SiO<sub>2</sub> y dureza total) pueden ser fácilmente verificadas en los datos del simulador, con las entradas y salidas al reactor.

El resto de las variables se consideran fijas, como en el caso anterior, con excepción de:

- Contenido de sílice en la carga.

La composición F y M, se toman aquí como la carga (para comparar con el valor de la alcalinidad) y no como análisis del agua tratada. Es importante notar cómo se mueve la composición del agua en función de su alcalinidad, de tal forma que la propuesta del estudio base, prácticamente no usa  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , por el control a que fué sometida la alcalinidad (esta variable es controlada por la adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en las torres de enfriamiento).

### 3.4 UTILIDAD DEL USO DEL SIMULADOR

De la información que de él se obtiene, se deduce la utilidad que representa. Para personal no familiarizado con el proceso, le puede representar de una a dos semanas la secuencia de cálculo, para personal que conoce el proceso, puede representar de dos a tres días de trabajo, en cambio la información rápida que proporciona el simulador, representa un máximo de dos minutos, que es el tiempo necesario para introducir los datos requeridos.

Otra ventaja, es poder manipular en forma lógica las variables que se deseen, con el propósito de observar las tendencias y mejorar el proceso.

El registro continuo de los excesos de reactivo con las eficiencias de remoción, se pueden convertir en herramientas estadísticas valiosas para mejorar el tratamiento.

Se pueden manipular en forma ilógica, cierto tipo de variables con objeto de observar la forma como opera el simulador y su confiabilidad. Ejemplo de esto se da en el cuadro básico de pruebas de la primera serie, donde intencionalmente se dieron datos muy variados de los valores de F y M que no son correlativos con los otros valores del análisis, en cada uno de los cinco casos presentados. Esto es con el objeto de conocer la composición que pudiera tener el efluente tratado, respecto a la cantidad de iones  $(\text{OH})^-$ , iones  $(\text{CO}_3)^{2-}$  e iones

$\text{HCO}_3^-$ , comparando los valores con el análisis de la tabla siguiente (muy conocida en la literatura del tratamiento de aguas y en los cursos elementales de química analítica).

**Tabla 3-3 Relaciones de alcalinidad**  
(en ppm como  $\text{CaCO}_3$ )

Condición:	(OH <sup>-</sup> )	(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	(HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
F = 0	0	0	M
F < ½ M	0	2F	M-2F
F = ½ M	0	2F	0
F > ½ M	2F-M	2(M-F)	0
F = M	M	0	0

Fácilmente medibles por pruebas de titulación con ácido valorado, para determinar los vires con indicador fenolftaleína (F) aprox. a pH = 8.4 y con indicador anaranjado de metilo (M) a un pH aproximado de 4.2.

Una razón adicional del porqué se elaboró este simulador, es demostrar que se puede desarrollar "software" a la medida y requerimientos del usuario, sobre procesos industriales de cierto grado de complejidad para contribuir a un mejor entendimiento del proceso y, sobre todo, ayudar a que éste sea más eficiente y rentable.

## CAPÍTULO 4

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

- 4.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS
- 4.2 SELECCIÓN DE TÉCNICAS ANALÍTICAS
- 4.3 EQUIPOS, MATERIALES Y TIEMPOS DE REACCIÓN
- 4.4 PROGRAMACIÓN DE EVENTOS, USO DE LODOS Y ANÁLISIS DE LA CARGA AL REACTOR
- 4.5 LECTURAS, DETERMINACIONES Y REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE RESULTADOS

#### 4.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

De las diferentes rutas que pueden elegirse en la fase experimental para conseguir el objetivo de lograr un aumento en la remoción de la dureza total y la sílice y/o disminuir el consumo de reactivos para cierta eficiencia de remoción, se optó por la más viable conforme al tiempo y recursos disponibles para su ejecución.

No se siguió una metodología estadística propia de diseño de experimentos, en virtud de que, en este caso, por la literatura ya se conocen las variables de mayor peso que deben vigilarse para lograr el objetivo.

La selección de muestras para someterlas a reacción y al análisis fueron:

1. Agua de reposición a las torres de enfriamiento, provenientes del anillo de pozos.
2. Purga de la torre CT-500.

Se seleccionó esta torre, porque es la más limpia del sistema, ya que está menos propensa a sufrir contaminaciones externas que pudieran causar perturbaciones en el equilibrio químico, redundando en menores eficiencias de remoción. De los valores que se puedan obtener en esta torre, pueden servir como parámetros para las demás.

Las variables obligadas a manipular en el reactor son:

1. % de exceso de los reactivos básicos (CaO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y MgO) para un intervalo desde el 0% hasta el 400% de exceso de los tres reactivos.
2. % de lodos acondicionados (al 0%, al 25% y al 14.5% en volumen del reactor).
3. Procesos de ablandamiento por precipitación:
  - En frío a temperatura ambiente.
  - En tibia a 50°C, que es la temperatura propuesta para mejorar el proceso.

Como se verá enseguida, en la planeación de las reacciones se combinan estos tres puntos:

Excesos de reactivo, nivel de lodos y temperatura de reacción.

#### 4.2 SELECCIÓN DE TÉCNICAS ANALÍTICAS

Las variables importantes a cuantificar son:

- |  |  |
|--|--|
| 1. Alcalinidad   | en <u>ppm</u> (miligramos como CaCO <sub>3</sub> /L) |
| 2. Dureza de calcio  | en <u>ppm</u>  |
| 3. Dureza de magnesio  | en <u>ppm</u>  |
| 4. Dureza total  | en <u>ppm</u>  |
| 5. Sílice  | en ppm (miligramos/L)                                |
| 6. Conductividad   | en $\mu\text{S/cm}$ (microsiemens/cm)                |
| 7. Sólidos totales disueltos   | en ppm   |
| 8. pH  |  |
| 9. Temperatura   | en °C  |
| 10. Contenido de iones OH <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> y HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | todos medidos en <u>ppm</u>                          |

De aquí se desprenden los métodos analíticos requeridos.

De la bibliografía disponible, se decidió por los métodos de prueba ASTM por ser los que normalmente se siguen en los laboratorios de PEMEX - Refinación.

Localización:

Versión 1991 en la biblioteca de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Versión 1992 en la biblioteca de la refinería de Salamanca.

Versión 1993 en la biblioteca del Instituto Mexicano del Petróleo.

De ésta última versión se tomaron como base los siguientes métodos de prueba:

Núm. del método:	DETERMINACIÓN:	pág.:	Tomos:
D 1129 - 90	Terminología del agua.	5	11.01
D 1193 - 91	Especificaciones del agua como reactivo	45	11.01
D 596 - 91	Reporte de resultados	48	11.01
E 200	Preparación de soluciones	58	11.01
D 3370 - 89	Prácticas de muestreo	161	11.01
D 1067 - 92	Alcalinidad y acidez	241	11.01
D 1125 - 91	Conductividad y Resistividad del agua	253	11.01
D 1293 - R 90	pH	274	11.01
D 1126 - R 92	Dureza en agua	283	11.01
D 859 - 88	Sílice en agua	557	11.01
D 2035 - R 90	Pruebas de jarra para coagulación y floculación	722	11.01
	Otros métodos de apoyo consultados:		
D 511 - 92	Calcio y magnesio en agua	435	11.01
D 4187 - 82	Potencial Z en coloides	193	11.02
	(descontinuado a partir de 1992)		

### 4.3 EQUIPOS, MATERIAL EMPLEADO Y SELECCIÓN DE TIEMPOS DE REACCIÓN

Los requerimientos para efectuar las reacciones se tomaron con base en el método ASTM D-2035 - 80 (reaprobado en 1990), con algunas variantes para acercar más las pruebas a las condiciones reales en los reactores de la planta Cal - carbonato.

Aunque el método anterior es para evaluar las variables involucradas en el proceso de coagulación - floculación, se emplea también para evaluar procedimientos de reducción de color, turbidez y reducción de dureza, donde este último punto es el tema bajo estudio.

Los puntos básicos a controlar en los experimentos son:

1. Cantidades de reactivos (pesadas exactas de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{MgO}$  para cada reacción).
2. Control exacto de temperatura (para el caso propuesto de  $50^\circ\text{C}$ )
3. Orden de adición de reactivos.

En todos los eventos el orden de adición fue siempre el mismo:

$\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y el polielectrolito\* o floculante.

4. Condiciones de mezclado.

\*NOTA - Los polielectrolitos son floculantes poliméricos, denominados así por su funcionalidad, son polímeros y son electrolitos.

Los materiales y equipos empleados:

- Espectrofotómetro.
- pHmetro.
- Conductímetro.
- Balanza analítica
- Baño con controlador de temperatura.
- Cronómetro y termómetro digital
- Agitador con control de velocidad variable

Material básico de laboratorio:

- Sistema de filtración a vacío Millipore con membranas de filtración (0.45  $\mu$ m).
- Buretas de 10 y 25 mL, probetas de 100, 250, 500 y 1000 mL.
- Vasos de precipitado 20, 50, 100, 500, 1000 y 3000 mL.
- Pipetas volumétricas y aforadas de 1, 2, 5, 10, 25 y 50 mL.
- Perillas de succión y matraces aforados de 50, 100, 250, 500 y 1000 mL.
- Espátulas y matraces Erlenmeyer de 100, 250 y 500 mL.
- Soportes y pisetas

El orden de adición de reactivos se siguió igual al realizado en la planta (con excepción del sulfato ferroso que se adicionó después del óxido de magnesio) y para el tiempo de mezclado, se requiere un cálculo previo para fijar valores de mezclado rápido para la zona primaria de reacción y mezclado lento, para la zona secundaria de reacción, como a continuación se especifica.

Las bases de cálculo para determinar el tiempo de agitación en las pruebas de laboratorio, a partir de las medidas físicas del reactor, son mostradas en la Fig 4-2, tanto para la zona primaria de reacción "A", como para la zona secundaria de reacción "B".

Figura 4-1 Arreglo de las líneas de alimentación

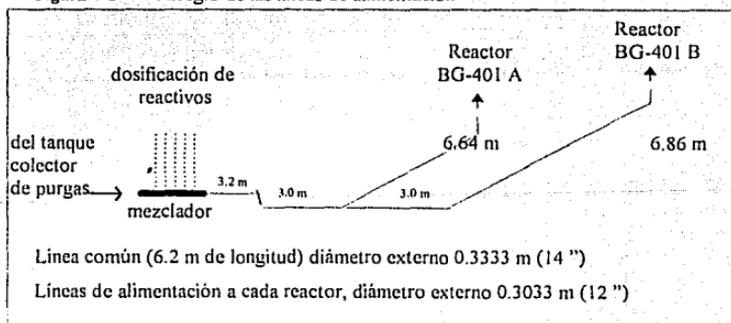
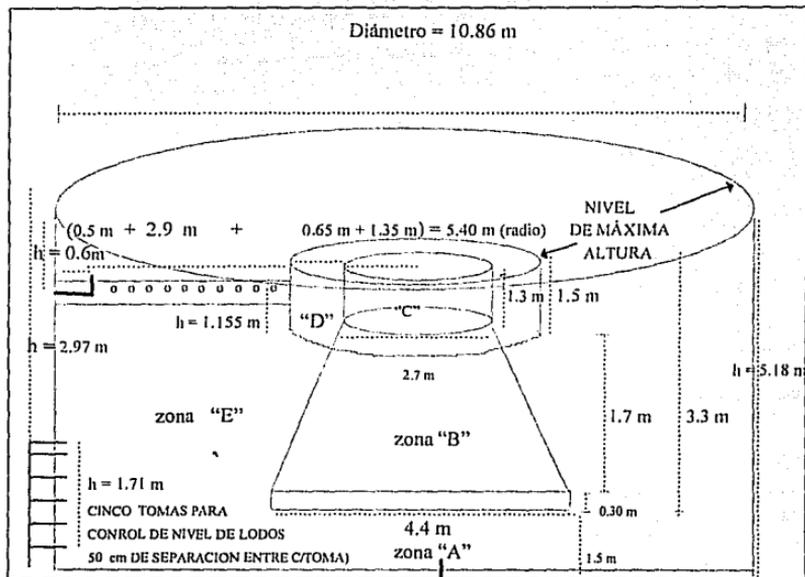


Figura 4-2 MEDIDAS DEL REACTOR CLARIFICADOR



F LÍNEA DE ALIMENTACIÓN

$$\text{Volumen Total} = \pi * r^2 * h = \pi * (10.86/2)^2 * 5.18 = 479.82 \text{ m}^3$$

PRIMER PASO  $t_1$  Tiempo de recorrido de la línea de alimentación:

Datos: Diámetro interno = 0.3033 m (12")

Gasto al 100% de capacidad = 158/2 L/s = 79 L/s ó bien  $Q = 0.079 \text{ m}^3/\text{s}$ A, el área transversal para este diámetro es  $0.7773 \text{ ft}^2 * 0.0929 = 0.0722 \text{ m}^2$ 

$$Q = A * v \quad v = Q/A = 0.079 \text{ m}^3/\text{s} / 0.0722 \text{ m}^2 = 1.0942 \text{ m/s}$$

Reactor BG-401 A:  $d = v * t$   $d = 6.8 + 6.64 = 13.44 \text{ m}$ ;  $t = 13.44 \text{ m} / 1.0492 \text{ m/s} = 12.8 \text{ s}$ Reactor BG-401 B:  $d = 6.8 + 9.86 = 16.66 \text{ m}$ ;  $t = 16.66 \text{ m} / 1.0492 \text{ m/s} = 15.22 \text{ s}$ 

$$t \text{ promedio} = 14 \text{ s}$$

SEGUNDO PASO  $t_2$  - Tiempo en recorrer la zona "A"

Datos:  $h = 1.5 \text{ m}$     $D = 4.4 \text{ m}$     $V = 22.8 \text{ m}^3$

$$t = V/Q = 15.2 \text{ m}^3 / 4.74 \text{ m}^3/\text{min}; \quad t = \boxed{4.8 \text{ min}}$$

TERCER PASO  $t_3$  - Tiempo en recorrer la zona "B"

Datos: Diámetro mayor = 4.4 m ; diámetro menor = 2.7 m ;  $h = 1.7 \text{ m}$

Altura lado recto = 0.3 m

$$V (\text{tronco del cono circular}) = 17.148 \text{ m}^3 + V (\text{lado recto}) = 4.56 \text{ m}^3$$

volumen total = 21.708  $\text{m}^3$

$$t = V/Q = 21.708 \text{ m}^3 / 4.74 \text{ m}^3/\text{min} = \boxed{4.58 \text{ min}}$$

CUARTO PASO  $t_4$  - Tiempo en recorrer la zona "C"

Datos: Diámetro = 2.7 m ; Altura = 1.3 m ;  $V = 7.443 \text{ m}^3$

$$t = V/Q = 7.443 \text{ m}^3 / 4.74 \text{ m}^3/\text{min} = \boxed{1.57 \text{ min}}$$

QUINTO PASO  $t_5$  - Tiempo en recorrer la zona "D" (hacia abajo)

Datos: Radio interior = 1.35 m ; radio exterior = 2.0 ; altura = 1.3 m

volumen total = 16.336  $\text{m}^3$  ; volumen interno = 7.4432  $\text{m}^3$

volumen real = volumen total - volumen interno = 16.336 - 7.4432 = 8.893  $\text{m}^3$

$$t = V/Q = 8.893 \text{ m}^3 / 4.74 \text{ m}^3/\text{min} = \boxed{1.876 \text{ min}}$$

SEXTO Y ULTIMO PASO  $t_6$  - Tiempo en recorrer la zona "E"

Datos: Diámetro del cilindro intermedio = 2.7 + 1.3 = 4.0 m

Diámetro del reactor = 10.86 m

Altura (hasta los orificios de salida) = 1.155 m

volumen real = volumen total - volumen interior

$$= 106.987 - 14.514 = 92.473 \text{ m}^3$$

$$t = V/Q = 92.473 \text{ m}^3 / 4.74 \text{ m}^3/\text{min} = \boxed{19.51 \text{ min}}$$

## RESUMEN:

$$\begin{aligned} \text{Tiempo de reacción (alto grado de mezclado)} &= t_1 + t_2 + t_3 + t_4 \\ &= 14/60 + 4.8 + 4.58 + 1.57 = \underline{11.18 \text{ min}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Tiempo de floculación (baja intensidad de mezclado)} &= t_5 + t_6 \\ &= 1.876 + 19.51 = \underline{21.4 \text{ min}} \end{aligned}$$

## Observaciones:

- Zona "A" - aproximadamente 15 m antes de entrar al reactor, sobre la línea de carga (mezclador estático) se dosifican el CaO, FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y MgO diluidos en forma de suspensión, de tal forma que con la presión de bombeo de la carga y el agitador, se produce la máxima turbulencia en "A" y "B".
- Zona "C" - en la parte superior se dosifica el polielectrolito, en la zonas "D" y "E", se produce la floculación y clarificación.

#### 4.4 PROGRAMACIÓN DE EVENTOS, USO DE LÓDOS Y ANÁLISIS DE LA CARGA AL REACTOR

Con base en los principios químicos que gobiernan el proceso, se desarrolló el siguiente programa de eventos:

Condiciones comunes para todos los eventos (lo recomendado por el método ASTM D 2035-90 se da entre paréntesis a manera de comparación):

- Volumen de muestra = 1 litro (1 litro)
- Orden de adición de reactivos: CaO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgO (previamente diluidos en agua) enseguida, adición del coagulante inorgánico FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O
- Tiempo de mezclado rápido a 200 r.p.m durante 10 min (120 r.p.m en 1 min)
- Adición del polielectrolito y un tiempo de mezclado lento a 50 r.p.m durante 20 min
- Tiempo de sedimentación = 15 min (15 min)
- Filtración a vacío de 500 mL del decantado (usando membranas poro 0.45 μm)
- Análisis químicos.

Condiciones especiales de cada evento:

NUM. DE EVENTO:	CARACTERÍSTICAS:	NÚMERO DE REACCIONES:
1	Variando cantidad de reactivos (% exceso) Sin emplear lodos * A temperatura ambiente	8
2	Variando cantidad de reactivo (% exceso) Empleando lodos (25% en Vol) A temperatura ambiente	8
3	Variando cantidad de reactivos (% exceso) Empleando lodos (25% en Vol) TEMPERATURA DE CONTROL A 50°C	6
4	Variando cantidad de reactivos (% exceso) Empleando lodos (14.5% en Vol) TEMPERATURA DE CONTROL A 50°C	8
5	Eventos especiales (pruebas específicas que se describen en la página 76).	

NOTA: \* Lodos - son la acumulación de productos sólidos precipitados en el reactor  
(formados y recirculados de reacciones previas).

## EXPLICACIÓN DE CÓMO SE CALCULÓ LA CANTIDAD DE LODOS A EMPLEAR EN LAS REACCIONES PARA LOS EVENTOS 2, 3 y 4

En la Fig. 4-2 (reactor-clarificador) se observa del lado inferior izquierdo, diferentes tomas a varios niveles del tanque que descargan sobre una línea común de muestreo de lodos, los cuales deben permanecer suspendidos y en continuo movimiento. La misma presión del fluido a la entrada del reactor permite que se mantengan suspendidos dichos lodos y una rastra inferior al nivel de piso del reactor se mueve lentamente a una velocidad de 11 r.p.m. para depositarlos en esa zona y poder ser extraídos del sistema (una parte de la extracción es recirculada al mismo reactor).

### VOLUMEN DE LODOS (PRODUCTOS PRECIPITADOS):

Altura total del tanque = 5.18 m ; volumen del tanque = 480 m<sup>3</sup>

Altura total del líquido = 4.68 m ; volumen de líquido = 433 m<sup>3</sup>

Altura máxima medible de nivel de lodos = 1.70 m (100% de altura medible)  
volumen de líquido = 157 m<sup>3</sup>

% de altura de lodos máxima medible =  $(1.7 / 4.68) * 100 = 36.32\%$

(Que corresponde igualmente al % en volumen del reactor-clarificador)

Esto indica que pasando el nivel por arriba del 36.32% en volumen total del reactor, ya no se detecta el nivel de lodo y, por tanto, no se tiene control operativo.

Para el evento 2 y 3:

densidad de los lodos originales = 1.1361 g/cm<sup>3</sup>

Se fija un 25% del volumen total como contenido de lodos acondicionados.

Así, para las pruebas de laboratorio tomando 1 litro de muestra, se tiene:

1,000 mL de muestra = 75% en volumen y

333 mL de lodos = 25% en volumen

Para el evento 4:

Si se toma un 40% de nivel máximo de lodos medible como base:

$$0.4 * 1.7 \text{ m} = 0.68 \text{ m} \text{ o sea una altura de control de}$$

$$0.68 \text{ m de altura } \hat{=} \% \text{ en volumen de lodos} = (0.68/4.68) * 100 = 14.5\% \text{ del volumen total}$$

La mezcla propuesta como base es: 1000 mL de carga + 170 mL de lodos

donde los lodos representan el 14.5% en volumen.

Figura 4-3 Corrientes básicas para el análisis químico de referencia

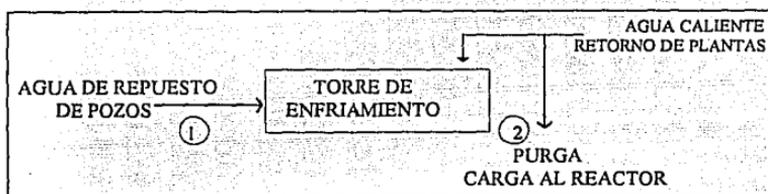


Tabla 4-1 CUADRO BÁSICO PARA EL ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS PUNTOS 1 Y 2

Núm.	ANÁLISIS QUÍMICOS	AGUA DE REPUESTO	PURGA DE LA TORRE
1	pH	8.3	7.9
2	Conductividad ( $\mu\text{S/cm}$ )	640.0	1628.0
3	Sólidos totales (ppm)	430.0	1100.0
4	Alcalinidad (ppm)	266.8	95.1
5	Dureza total (ppm)	69.3	177.6
6	Dureza de calcio (ppm)	37.1	85.9
7	Dureza de Magnesio (ppm)	32.2	91.7
8	Silíce (ppm)	78.0	202.5
9	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	24.9	25.2

Ciclo de concentración (C.C.), es el grado de concentración de una especie química en un sistema que pierde agua por evaporación.

Tabla 4-2 ANÁLISIS DE CICLOS DE CONCENTRACIÓN

Núm:	Análisis:	Relación (Purga / Repuesto)	C. C.
1	Silíce	202.5 / 78.0	2.59
2	Dureza total	177.6 / 69.3	2.56
3	Conductividad	1,628 / 640.0	2.54

La variable de control que se toma para regular la cantidad de agua de reposición a la torre es el contenido de sílice (por presentar menor posibilidad de interferencias en la prueba analítica y por ser el principal responsable de incrustaciones en los condensadores de el área de fuerza (generación de vapor y electricidad) a la que da servicio esta torre de enfriamiento.

A mayor calidad de agua de repuesto, se pueden subir los ciclos de concentración para disminuir el consumo de agua. En la refinería de Salamanca, la tendencia es a controlar los ciclos de concentración alrededor de 2.5.

#### 4.5 LECTURAS, DETERMINACIONES Y REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados de cada variable en los cuatro eventos, para observar en una misma hoja cuatro gráficas (una por cada evento) donde se puede observar el comportamiento de cada variable al cambiar las condiciones de reacción.

número:	Figura	Variable:	página:
1	4-4	Alcalinidad	68
2	4-5	Conductividad	69
3	4-6	Dureza total	70
4	4-7	Dureza de calcio	71
5	4-8	Dureza de magnesio	72
6	4-9	pH	73
7	4-10	Sílice	74
8	4-11	Sólidos totales disueltos	75

Para todos los casos, se grafica en el eje Y, el valor de la variable en cuestión y en el eje X, el % de exceso de reactivos, tomando como 0% estequiométrico, las cantidades en miligramos por cada litro de muestra, conforme la información que proporciona el simulador, ver la página 47, donde se presenta la pantalla 3 como ejemplo y en la que se

proporcionó la información real del análisis de la purga de la torre en estudio y los resultados arrojados en la pantalla 5 (Pág. 48), son los tomados como base y de ahí se incrementan las cantidades de los reactivos (CaO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y MgO), en forma proporcional para establecer la escala del eje X como exceso de reactivos que a continuación se presenta:

Definición: % Exceso = ((W - Estequiométrico)/Estequiométrico)\*100

P.ej. CaO pesado W = 0.30334 ; % Exceso = ((0.30334-0.121336)/0.121336)\*100 = 150

Esto indica que se requieren 1.5 veces más del estequiométrico

NOTA 1 - El renglón 1, dado como 0% de exceso de reactivo correspondiente, resulta del cálculo riguroso efectuado por el simulador y a partir de este valor se calculan los diferentes porcentajes de exceso de reactivo, p.ej. en el renglón 3, el 100% de exceso de reactivo, indica que es el doble respecto al estequiométrico establecido.

Tabla 4-3 Pesadas de reactivos para las pruebas preliminares de remoción.

EXCESOS DE REACTIVOS EMPLEADOS EN LOS PROCESOS DE ABLANDAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.						ver NOTA 1
*solo en el caso en que se pese exactamente lo calculado.						TEÓRICO*
	g CaO	EXCESO %	g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	EXCESO %	g MgO	EXCESO %
1	0.121336	0	0.096925	0	0.120018	0
2	0.182004	50	0.1453875	50	0.180027	50
3	0.242672	100	0.19385	100	0.240036	100
4	0.30334	150	0.2423125	150	0.300045	150
5	0.364008	200	0.290775	200	0.360054	200
6	0.424676	250	0.3392375	250	0.420063	250
7	0.485344	300	0.3877	300	0.480072	300
8	0.546012	350	0.4361625	350	0.540081	350
9	0.60668	400	0.484625	400	0.60009	400
10	0.667348	450	0.5330875	450	0.660099	450

Figura 4-4 Análisis de la variable 1 - Alcalinidad

EVENTO 1: TEMP: AMB  
SIN USO DE LODOS

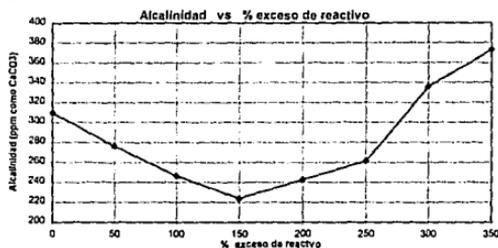
% exceso r.	Alcalinidad
0	309.7
50	275.1
100	246.3
150	223.9
200	242.5
250	261.2
300	336
350	373.1

Valores típicos:

Carga al reactor = 95 ppm

Agua de pozos = 267 ppm

(a)

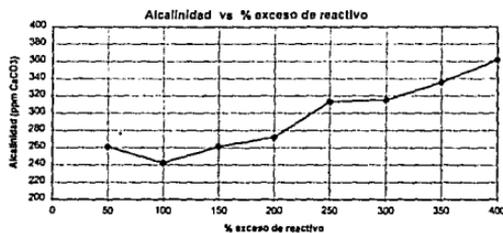


EVENTO 2: TEMP: AMB

USANDO LODOS AL 25% EN VOLUMEN

% exceso r.	Alcalinidad
50	261.2
100	242.5
150	261.2
200	272.4
250	313.4
300	315.4
350	335.6
400	361.9

(b)



EVENTO 3: TEMP: 50°C

LODOS AL 25% EN VOL.

% exceso r.	Alcalinidad
0	115.6
50	125.8
100	97.49
150	109.98
200	126.75
250	156.58

(c)



EVENTO 4: TEMP: 50°C

LODOS AL 14.5% EN VO

% exceso r.	Alcalinidad
0	123
50	138
100	165
150	187.6
200	220
250	246
300	261
350	305.7

(d)

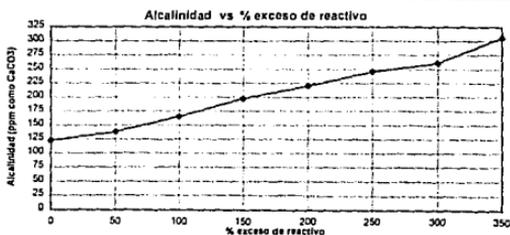


Figura 4-4

Figura 4-5 Análisis de la variable 2 - Conductividad

EVENTO 1: TEMP=AMB.  
SIN USO DE LODOS

% exceso r.	Conductiv.
0	1785
50	1767
100	1614
150	1803
200	1985
250	2070
300	2420
350	2550

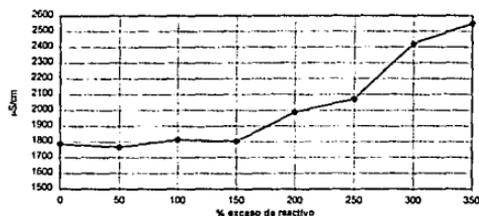
Valores de referencia:  
(en  $\mu\text{S/cm}$ )

Carga al reactor = 1628

Agua de pozos = 840

(a)

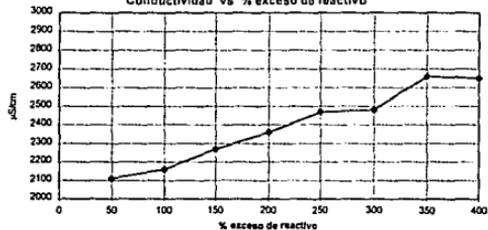
Conductividad vs % exceso de reactivo

EVENTO 2: TEMP=AMB.  
LODOS AL 25% EN VOL.

% exceso r.	Conductiv.
50	2110
100	2160
150	2270
200	2360
250	2470
300	2480
350	2580
400	2650

(b)

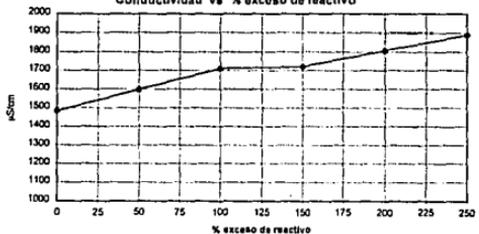
Conductividad vs % exceso de reactivo

EVENTO 3: TEMP=30°C  
LODOS AL 25% EN VOL.

% exceso r.	Conductiv.
0	1484
50	1559
100	1711
150	1722
200	1807
250	1891

(c)

Conductividad vs % exceso de reactivo

EVENTO 4: TEMP=50°C  
LODOS AL 14.5% EN VOL.

% exceso r.	Conductiv.
0	1692
50	1782
100	1909
150	2060
200	2259
250	2350
300	2430
350	2610

(d)

Conductividad vs % exceso de reactivo

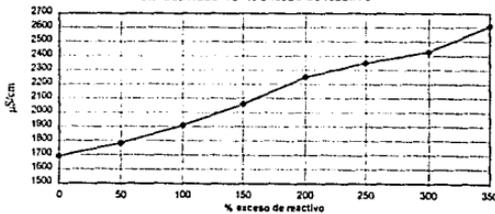


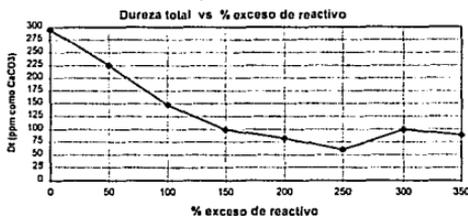
Figura 4-5

Figura 4-6 Analisis de la variable 3 - Dureza total (Dt)

EVENTO 1: TEMP:AMB. SIN USO DE LODOS	
% exceso r.	Dureza total
0	294.7
50	235.4
100	148.3
150	95.5
200	82
250	60.5
300	99.5
350	85.8

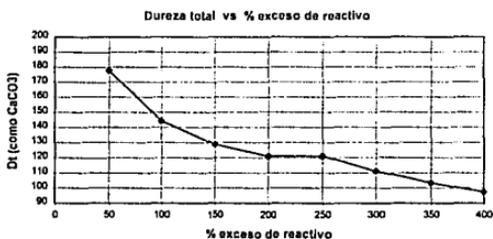
Valores de referencia:  
Carga al reactor = 177.6  
Agua de pozos = 69.3

(a)



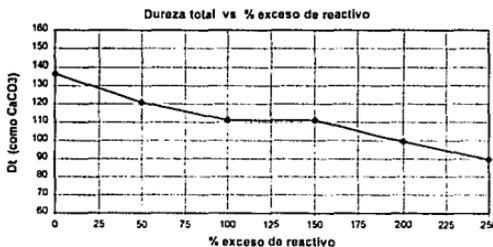
EVENTO 2: TEMP:AMB. LODOS AL 25% EN VOL	
% exceso r.	Dureza total
50	177.6
100	144.4
150	128.8
200	121
250	121
300	111.25
350	103.4
400	97.6

(b)



EVENTO 3: TEMP=50°C LODOS AL 25% EN VOL	
% exceso r.	Dureza total
0	136.6
50	121
100	111.25
150	111.25
200	99.5
250	89.8

(c)



EVENTO 4: TEMP=50°C LODOS AL 14.5% EN VOL	
% exceso r.	Dureza total
0	117.1
50	95.7
100	91.5
150	85.9
200	80
250	74.2
300	70.3
350	66.4

(d)

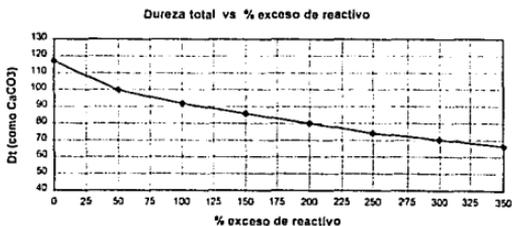


Figura 4-6

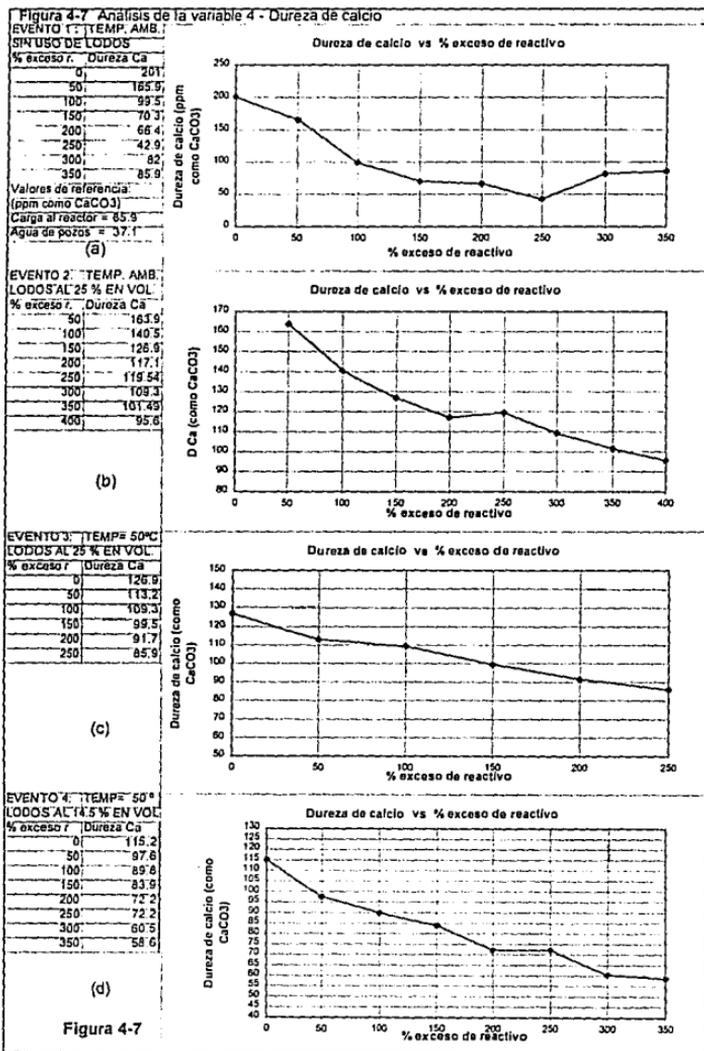


Figura 4-7

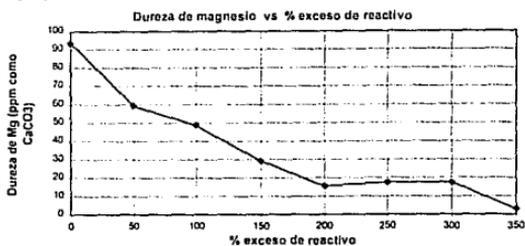
Figura 4-8 Análisis de la variable 5 - Dureza de magnesio

EVENTO 1: TEMP:AMB  
 LODOS AL 25% EN VOL

% exceso r.	Dureza Mg
0	93.7
50	58.5
100	48.8
150	29.3
200	15.6
250	17.6
300	17.6
350	2.93

Valores de referencia  
 (en ppm como CaCO<sub>3</sub>)  
 Carga al reactor = 91.7  
 Agua de pozos = 32.2

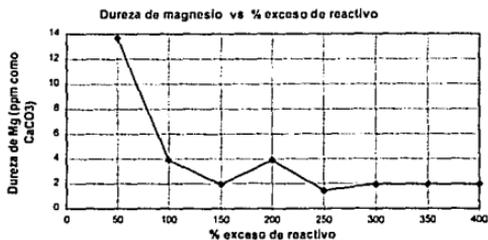
(a)



EVENTO 2: TEMP:AMB  
 LODOS AL 25% EN VOL

% exceso r.	Dureza Mg
50	13.66
100	3.9
150	1.95
200	3.9
250	1.46
300	1.95
350	1.95
400	1.95

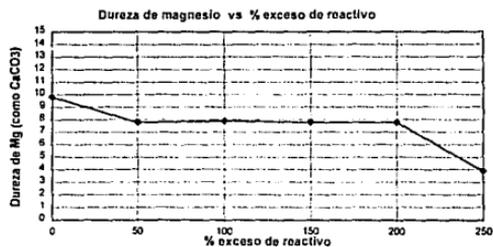
(b)



EVENTO 3: TEMP:50°C  
 LODOS AL 25% EN VOL

% exceso r.	Dureza Mg
0	9.8
50	7.8
100	7.9
150	7.8
200	7.8
250	3.9

(c)



EVENTO 4: TEMP:50°C  
 LODOS AL 14.5% EN VOL

% exceso r.	Dureza Mg
0	1.95
50	2.15
100	2.15
150	1.95
200	5.5
250	1.35
300	9.8
350	7.8

(d)

Figura 4-8

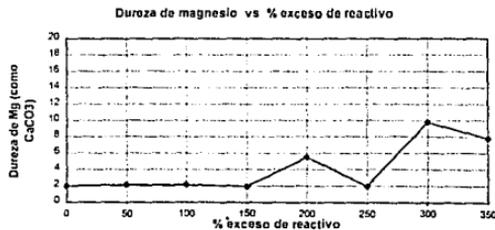


Figura 4-9 Análisis de la variable  $pH$ 

EVENTO 1: TEMP. AMB.

SIN USO DE LODOS

% exceso r.	pH
0	10.29
50	10.43
100	10.83
150	10.89
200	11.43
250	11.42
300	11.84
350	11.85

Valores de referencia:

Carga al reactor = 7.9

Agua de pozos = 6.3

(a)

pH vs % exceso de reactivo



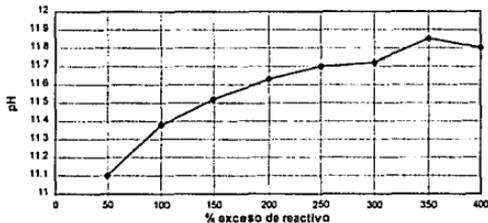
EVENTO 2: TEMP. AMB.

LODOS AL 25 % EN VOL.

% exceso r.	pH
50	11.1
100	11.38
150	11.52
200	11.63
250	11.7
300	11.72
350	11.85
400	11.8

(b)

pH vs % exceso de reactivo



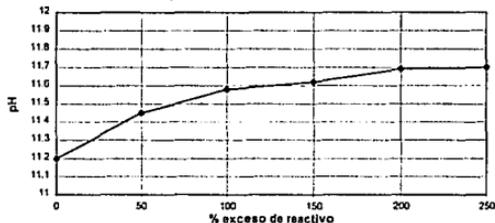
EVENTO 3: TEMP. 50°C

LODOS AL 25 % EN VOL.

% exceso r.	pH
0	11.2
50	11.45
100	11.58
150	11.82
200	11.89
250	11.7

(c)

pH vs % exceso de reactivo



EVENTO 4: TEMP. 50°C

LODOS AL 14 % EN VOL.

% exceso r.	pH
0	11.1
50	11.33
100	11.47
150	11.67
200	11.79
250	11.9
300	11.88
350	11.92

(d)

pH vs % exceso de reactivo

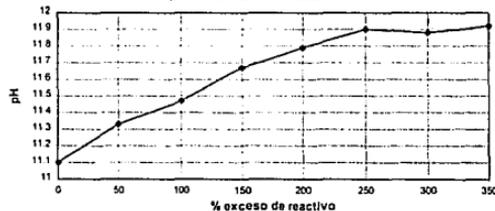


Figura 4-9

Figura 4-10 Análisis de la variable 7 - Silice

EVENTO 1: TEMP=AMB.  
SIN USO DE LODOS

% exceso r.	ppm silice
0	142.5
50	130
100	139
150	127
200	123
250	125
300	122.5
350	110

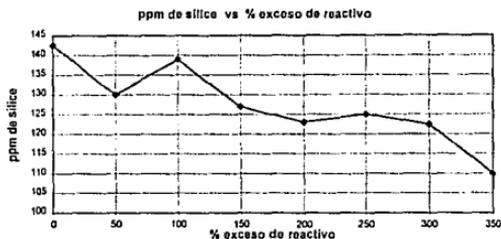
Valores de referencia:

en ppm de silice

Carga al reactor=202.5

Agua de pozos = 78

(a)

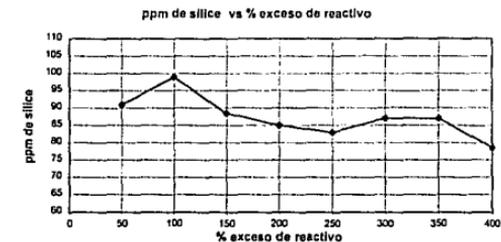


EVENTO 2: TEMP=AMB.

LODOS AL 25% EN VOL.

% exceso r.	ppm SiO <sub>2</sub>
50	91
100	99
150	88.5
200	85
250	83
300	87
350	87
400	78.5

(b)

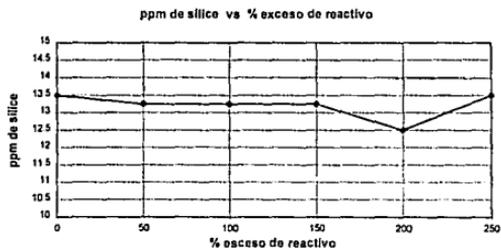


EVENTO 3: TEMP=50°C

LODOS AL 25% EN VOL.

% exceso r.	ppm SiO <sub>2</sub>
0	13.5
50	13.25
100	13.25
150	13.25
200	12.5
250	13.5

(c)



EVENTO 4: TEMP=50°C

LODOS AL 15% EN VOL.

% exceso r.	ppm SiO <sub>2</sub>
0	17.6
50	17
100	13.8
150	13.8
200	13.8
250	15.6
300	15.1
350	15.7

(d)

Figura 4-10

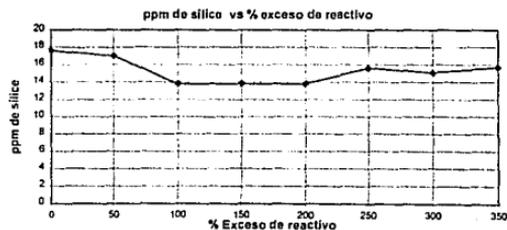


Figura 4-11 Análisis de la variable  $\sigma$  - Sólidos totales disueltos (STD)

EVENTO 1: TEMP. AMB.

SIN USO DE LODOS

% exceso r. ppm STD E3

0	1.21
50	1.23
100	1.23
150	1.22
200	1.39
250	1.39
300	1.62
350	1.71

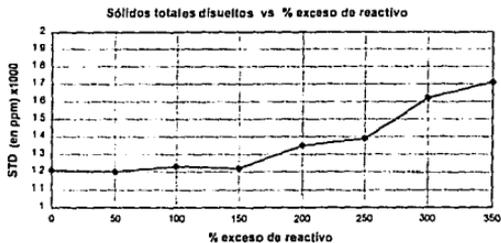
Valores de referencia.

(ppm x 1000)

Carga al reactor = 1.10

Agua de pozos = 0.43

(a)



EVENTO 2: TEMP. AMB.

LADOS AL 25 % EN VOL.

% exceso r. ppm STD E3

50	1.42
100	1.45
150	1.52
200	1.58
250	1.65
300	1.67
350	1.79
400	1.78

(b)



EVENTO 3: TEMP= 50°C

LADOS AL 25 % EN VOL.

% exceso r. ppm STD E3

0	1.01
50	1.08
100	1.16
150	1.17
200	1.23
250	1.28

(c)



EVENTO 4: TEMP= 50°C

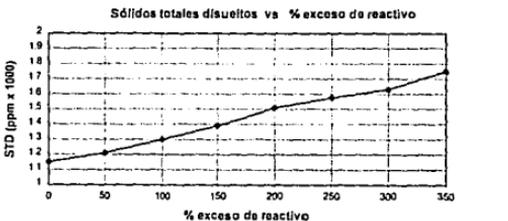
LADOS AL 14.5 % VOL.

% exceso r. STD ppm E3

0	1.15
50	1.21
100	1.3
150	1.39
200	1.51
250	1.57
300	1.63
350	1.75

(d)

Figura 4-11



## EVENTOS ESPECIALES

I - Contenido de iones hidróxido, carbonato y bicarbonato, como resultado del análisis en la determinación de los puntos de inflexión para F y M mediante ácido valorado, para los eventos 3 y 4 con la temperatura propuesta de reacción a 50°C (ver Figura 4-12).

II - Efecto del tratamiento químico interno a las torres de enfriamiento en la eficiencia de remoción de la dureza total y la sílice en el reactor (ver tabla 4-4, se desea conocer que efecto tienen estos reactivos sobre el proceso de ablandamiento por precipitación).

En la torre de enfriamiento se dosifican los siguientes reactivos en las proporciones siguientes:

Ácido sulfúrico	( $\rho = 1.85 \text{ g/cm}^3$ ) 100 mL/min	= 266.4 kg/d
Cloro gaseoso		
Inhibidor de corrosión (AQP-17)	( $\rho = 1.14 \text{ g/cm}^3$ ) 35 mL/min	= 57.46 "
Biocida AQ-120	( $\rho = 0.9624 \text{ g/cm}^3$ ) 20 L/semana	= 2.75 "
Humec 10	( $\rho = 1.024 \text{ g/cm}^3$ ) 10 L/semana	= 1.463 "

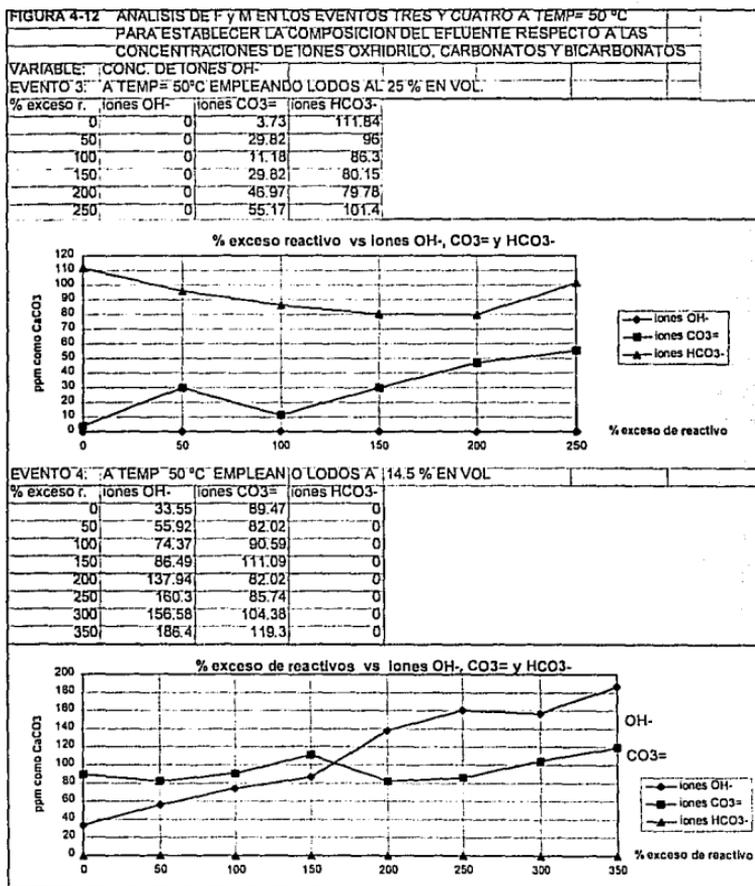
### CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN

- A) En base a la cantidad de agua de reposición diaria: (645 gpm) = 3,515.5 ton/d  
 dosificación del inhibidor de corrosión = (57.460 E 6 mg/3515.5 E3 L) = 16.34 ppm  
 dosificación del biocida = (2,750 E 3 mg/ 3515.5 E3 L) = 0.78 ppm  
 dosificación del humec 10 = (1,463 E 3 mg/ 3515.5 E3 L) = 0.42 ppm
- B) En base a la purga de la torre = 1,863.2 ton/d  
 dosificación del inhibidor de corrosión = (57.460 E 6 mg/1863.2 E3 L) = 30.8 ppm  
 dosificación del biocida = (2,750 E 3 mg/ 1863.2 E3 L) = 1.48 ppm  
 dosificación del humectante 10 = (1,463 E 3 mg/ 1863.2 E3 L) = 0.79 ppm

Se optó por el inciso B), para asegurar un mayor efecto sobre la remoción de la dureza y la sílice en el reactor.

Observar los resultados en la tabla 4-4, donde se aprecia en que forma afecta la eficiencia de remoción, el tratamiento químico interno que se da a la torre de enfriamiento.

Observar los resultados en la tabla 4-4, donde se aprecia en que forma afecta la eficiencia de remoción, el tratamiento químico interno que se da a la torre de enfriamiento.



## BREVE DESCRIPCIÓN DE LA PRUEBA

## Objetivo:

Concentrar el contenido de sólidos disueltos, sin alterar la composición química de los constituyentes de la muestra para someterla al proceso de ablandamiento por precipitación, en dos eventos:

- Sin emplear reactivos químicos de tratamiento interno a la torre.
- Empleando los reactivos correspondientes.

Una muestra de agua de pozos se sometió a evaporación en condiciones parecidas a una torre de enfriamiento. Tres litros de agua de pozos en un vaso de precipitado se calentaron a 35 °C y se recirculó hacia una regadera a 20 cm arriba del vaso, colocando un pequeño ventilador a 30 cm. de distancia, haciendo pasar la corriente de aire por la caída del agua dispersada por la regadera, después de ocho horas de evaporar, se efectuaron los siguientes análisis:

## EMPLEO DE UN 150 % DE EXCESO DE REACTIVO

Tabla 4-4 Efectos del tratamiento químico interno en la torre de enfriamiento.

ANÁLISIS:	AGUA CONCEN TRADA	DESPUES DE ACIDULAR CON H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	REACCIÓN SIN TRATAMIENTO QUÍMICO INTERNO	REACCIÓN CON TRATAMIENTO QUÍMICO INTERNO	η DE REMOCIÓN:	
pH	9.3	7.5	10.87	10.93		
Conductividad	1146	1195	1424	1560		
Sólidos T. Dis	770	810	960	1060		
Temperatura °C	20.4		22.3	21.2		
Dureza total	123	123	39	41	68.3%	66.6%
Silíce	135	135	40	42.6	70.3%	68.4%

La dosificación de ácido sulfúrico en las torres es para bajar la cantidad de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS Y CONCLUSIONES

#### 5.1 RESUMEN DE RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 5.2 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El análisis detallado de todas las variables de cada uno de los cuatro eventos, sobre todo las de interés primordial como lo son la remoción de sílice y dureza total, dan información útil para entender mejor lo que es este proceso de ablandamiento por precipitación.

En la tabla 5-1, se presenta el cuadro final de resultados de las variables claves, en función de la eficiencia de remoción, definida como:

$$\% \eta_{\text{REMOCIÓN}} = \frac{(C_i)_{\text{ENTRADA}} - (C_i)_{\text{SALIDA}}}{(C_i)_{\text{ENTRADA}}} * 100$$

$(C_i)_{\text{ENTRADA}}$  = concentración de cualquier especie en ppm  
en el influente al reactor (purga de la torre de enfriamiento)

$(C_i)_{\text{SALIDA}}$  = concentración de la especie química y en ppm en el efluente.  
agua tratada que puede ser empleada industrialmente como:

- Agua de repuesto a las torres de enfriamiento
- Servicios de contraincendio
- Limpieza de áreas de proceso

## 5.1 RESUMEN DE RESULTADOS Y DISCUSIONES

ANÁLISIS DEL PROCESO DE ABLANDAMIENTO  
POR PRECIPITACIÓN EN FRÍO Y EN TIBIO

Tabla 5-1

Especie química:	Evento:	Temperatura °C	Intervalo del % exceso de reactivo:	Eficiencia de remoción:
I Dureza total	1 Sin lodos	Ambiente 21	150 a 200%	44.0 a 53.8%
	2 Con lodos 25% V	"	"	27.5 a 31.9%
	3 Con lodos 25% V	50	"	37.4 a 44.0%
	4 Con lodos 14.5% V	50	"	51.6 a 55.0%
	PLANTA (prom. mes)	Ambiente		44%
II Sílice	1 Sin lodos	Ambiente 21	150 a 200%	37.3 a 39.3%
	2 Con lodos 25% V	"	"	56.3 a 58.0%
	3 Con lodos 25% V	50	0 - 200%	93.5% cte.
	4 Con lodos 14.5% V	50	"	91.2 - 93.2%
	PLANTA (prom.mes)	Ambiente		44.4%
III Dureza de Ca	1 Sin lodos	Ambiente 21	150 a 200%	18.2 a 22.7%
	2 Con lodos 25% V	"	"	-47.7 a -36.3%
	3 Con lodos 25% V	50	"	-15.8 a -6.75%
	4 Con lodos 14.5% V	50	"	2.3 a 15.9%
	PLANTA (prom.mes)	Ambiente		-13%
IV Dureza de Mg	1 Sin lodos	Ambiente 21	150 a 200%	68.0 a 83.0%
	2 Con lodos 25% V	"	"	97.9 a 95.7%
	3 Con lodos 25% V	50	"	91.5%
	4 Con lodos 14.5% V	50	"	97.9 a 94.0%
	PLANTA (prom.mes)	Ambiente		94.3%

En todos los casos, las cargas al reactor fueron muestras tomada de la purga de la torre de enfriamiento CT-500 y los datos de laboratorio de la planta (para efectos de comparación), corresponden al promedio del mes de junio de 1995.

## DISCUSIONES DE LOS RESULTADOS

### VARIABLE 1. ALCALINIDAD

Una de las funciones del proceso de ablandamiento, es disminuir el valor de la alcalinidad (reacción de los bicarbonatos mediante el CaO, formando carbonatos insolubles) y el análisis de los cuatro eventos reportados en la pág. 68, indica que existen tres posibilidades, conforme la secuencia de la Fig. 4-4 y sus respectivos incisos:

- a) El consumo máximo de reactivos recomendable sería de 150% de exceso, por el valor mínimo alcanzado de 223.9 ppm
- b) Se observa el efecto del uso de lodos, lo que implica un nuevo equilibrio químico en donde, a pesar de que los precipitados son prácticamente insolubles, una pequeña cantidad de iones oxidrilo y iones carbonato, serán introducidos al sistema provocando mayores valores en ciertas variables como en este caso la alcalinidad que para el mismo % de exceso del caso (a), en este caso es de 261 ppm
- c) Aquí se alcanza el valor mínimo de alcalinidad de todos los eventos, pero con un 10% de exceso de reactivo
- d) El valor mínimo alcanzado es de 125 ppm, pero sin uso de exceso de reactivos

### VARIABLE 2. CONDUCTIVIDAD

En la página 69, Fig. 4-5, para cada evento, siguiendo el orden de sus incisos correspondientes, se dedujo que esta variable debería bajar, ya que parte de los iones que aportan conductividad al sistema son precipitados, pero por otro lado se registraría un incremento por los iones nuevos adicionados por el exceso de reactivo empleado.

- a) Excesos arriba del 150% ya no son convenientes, debido a que se tiende a disparar el valor de la conductividad (el valor es mas o menos constante para el intervalo de 0 a 150% de exceso de reactivo)

- b) El valor mínimo alcanzado para este evento al 50% de exceso es de 2,110  $\mu\text{S}/\text{cm}$
- c) En el tercer evento se registra el valor mínimo para esta variable, 1,484  $\mu\text{S}/\text{cm}$  sin emplear exceso de reactivo.
- d) Para el cuarto evento, el valor mínimo alcanzado fue de 1,692  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , al 0% de exceso de reactivos.

### VARIABLE 3. DUREZA TOTAL

A excepción del inciso (a), en todos los casos se cumple, a mayor exceso de reactivo, mayor grado de remoción.

- a) El mínimo valor alcanzado de 60.5 ppm se da cuando se usa un 250% de exceso de reactivo
- b) Es sorprendente observar que para el mismo exceso de reactivo del inciso anterior, el valor de la dureza total se duplica y un valor mínimo de 97.6 ppm se da para excesos muy elevados
- c) Para el exceso de 250%, se nota una apreciable reducción de la variable, de un valor de 121, se reduce a 89.8 ppm (pero sigue siendo un valor alto respecto al del agua de reemplazo normalmente usada, del orden de 69.3 ppm)
- d) Para el mismo porcentaje de exceso, se consigue una mayor remoción, alcanzando un valor de 74.2 ppm

### VARIABLE 4. DUREZA DE CALCIO

El comportamiento de las gráficas para esta variable, es muy parecido a la variable anterior analizada de dureza total; no lo es así, en cambio, para la dureza de magnesio.

- a) El mínimo valor de 42.9 ppm se consiguió para un exceso de 250% de exceso, aunque se observa que para un 150% de exceso de reactivo la pendiente de la gráfica es apreciable consiguiendo una reducción hasta de 70 ppm (valor por debajo de la carga al reactor)

- b) El uso de lodos provoca valores mayores de esta variable en la salida del reactor (sale más de lo que entra). Esto evidentemente, indica que el calcio adicional proviene del reactivo hidróxido de calcio alimentado al reactor. Para cualquier exceso de reactivo, el reactivo óxido de calcio no es útil para el proceso
- c) Aunque se observa que la temperatura ayuda a la remoción del calcio en estas condiciones (tal como se esperaba), de todas formas no sirve para el proceso, ya que sale más calcio del que entra al reactor, como en el caso anterior. El equilibrio químico del hidróxido de calcio en el sistema, provoca un aporte considerable de iones calcio en solución, que "contaminan" el efluente tratado
- d) Para un exceso de 150% aunque con un valor pobre, ya se aprecia una eficiencia de remoción positiva.

#### VARIABLE 5. DUREZA DE MAGNESIO

Aquí se observa un efecto contrario al calcio. Esta especie química es más fácil de remover en todos los casos.

- a) Una reducción constante se aprecia, hasta llegar a un exceso de 200%, donde después se mantiene casi constante en un valor de 15.6 ppm
- b) El uso de lodos mejora notablemente la remoción alcanzando valores muy bajos (de 4 ppm), para excesos de 100%, donde en adelante se mantiene casi constante la eficiencia de remoción
- c) El aumento de temperatura sin uso de exceso reactivo favorece grandemente la remoción, con un valor de 9.8 ppm
- d) Al igual que con el calcio pero de magnitud muy diferente, se aprecia el mismo efecto. A menor contenido de lodos, mayor eficiencia de remoción, llegando hasta 2 ppm para el caso de llevar la temperatura del reactor a 50°C, con lodos ajustados al mínimo nivel.

### VARIABLE 6. pH

Conforme al análisis de la Fig. 4-9, en todos los incisos, el comportamiento de esta variable es lógica, puesto que a partir de excesos de 250% los valores para todos los eventos prácticamente son los mismos.

- a) Se obtienen los valores más bajos de pH, al no tener lodos en el sistema (no existen iones adicionales en equilibrio, que lo aumenten)
- b) El uso de lodos provoca incrementos de pH para los intervalos bajos de exceso de reactivo
- c) El incremento de temperatura no provocó incremento en el valor del pH, para el intervalo de excesos manejado
- d) La disminución de lodos no alteró tampoco el valor del pH para los intervalos de % de exceso de los casos anteriores

### VARIABLE 7. SÍLICE

El uso de lodos en el reactor para el proceso de ablandamiento por precipitación, de acuerdo con la literatura, es para beneficiar la remoción de la sílice, no tanto para la dureza total.

- a) Por el comportamiento gráfico, es probable que en el punto para el 100% de exceso de reactivo, se haya cometido un error en el análisis, pero por la tendencia, se observa que un exceso de reactivo ayuda levemente a la remoción de esta especie química
- b) Se repite el mismo caso del inciso anterior para el punto de 100% de exceso, pero el uso de lodos, ofrece evidentemente una mayor remoción de sílice, aunque no mejora el valor respecto al contenido del agua de repuesto a la torre de 78 ppm
- c) El aumento de temperatura a 50°C, mejoró notablemente la remoción de sílice, conforme las expectativas dadas por las referencias bibliográficas (no así para la dureza de calcio), aquí realmente no se requiere emplear un exceso de reactivo, dados los valores bajos que

se obtienen para diferentes excesos (ya no tiene sentido adicionar más óxido de magnesio, puesto que ya no se observa mayor disminución en esta variable).

- d) La disminución en el contenido de lodos realmente no es importante para lograr eficiencias de remoción de sílice. Da prácticamente lo mismo usar niveles altos de lodos que niveles bajos.

#### VARIABLE 8. SÓLIDOS TOTALES DISUELTOS (STD)

Si la cantidad de sólidos disueltos aumenta en forma notable en el efluente tratado, es señal de que los excesos de reactivo en sus respectivos equilibrios químicos aportan una cantidad significativa de iones al sistema, en cambio si los valores no aumentan, es sintoma de que la mayor parte del exceso de reactivos se va en la fase sólida como lodos que se extraen del sistema (aunque una parte está en recirculación).

- a) Después de un 150% de exceso de reactivo se eleva la cantidad de STD.
- b) El uso de lodos evidentemente incrementa el valor de esta variable en cualquier valor de exceso de reactivo.
- c) El incremento de temperatura, teóricamente provocará mayor insolubilidad en el carbonato de calcio e hidróxido de magnesio, haciendo que en el equilibrio existan menos iones en la solución y debería de existir una disminución en esta variable. Efectivamente, se observa una disminución para todos los intervalos de exceso, respecto a los dos incisos anteriores.
- d) Teóricamente se sabe que la cama de lodos provoca un efecto de mayor retención de partículas (actúa como un cedazo) y, a menor nivel de lodos, se tiene mayor cantidad de partículas en el efluente tratado, donde en el equilibrio se aportará una mayor cantidad de STD. En éste evento se comprueba que realmente sucede, ya que se incrementan un poco respecto al evento anterior.

## 5.2 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### CONCLUSIÓN No. 1

Para la variable de alcalinidad:

El evento 4 es el más conveniente para esta variable, ya que no se requiere el uso de exceso de reactivo. Aunque no se tenga el valor mínimo de la alcalinidad, el valor alcanzado es de 125 ppm que, de todas maneras, está muy por debajo del valor del agua de reposición comúnmente usada. (la alcalinidad del agua de pozos es de 267 ppm).

### CONCLUSIÓN No. 2

Para la variable de alcalinidad:

El evento 3 sería el más conveniente dado el valor mínimo alcanzado (1484  $\mu\text{S/cm}$ ); después le seguiría el evento 4, con un valor de 1692  $\mu\text{S/cm}$ , en ambos casos sin uso de exceso de reactivo. Los otros eventos, 1 y 2, están descartados por tener valores arriba de los que normalmente tiene la carga al reactor (1628  $\mu\text{S/cm}$ ).

### CONCLUSIÓN No. 3

Para la variable de dureza total:

El uso de lodos en las condiciones en que actualmente se están usando y aún elevando la temperatura del proceso a 50°C, ofrecen una remoción menor del 50%. Sólo en el caso del inciso (d) el uso de lodos ajustados a la temperatura propuesta de 50°C, para un intervalo de exceso de reactivos manejable de 150% a 200%, la remoción de dureza total es más alta que en cualquiera de los otros tres eventos (del 51.6 a 55%). Por lo tanto, el inciso (d) es el más recomendable para llevar a efecto el proceso de ablandamiento por precipitación.

#### CONCLUSIÓN No. 4

Para la variable de calcio:

Los resultados de laboratorio, reflejan el comportamiento real de la planta. SALE MÁS CALCIO DEL REACTOR DEL QUE ENTRA. Es evidente que existe una fuente importante de calcio proveniente del reactivo óxido de calcio que no está ayudando en el proceso, aunque para un intervalo de exceso de reactivo de 150 a 200%, el tratamiento con lodos ajustados a 50°C, tiene los valores más altos de eficiencia de remoción. Como se muestra en la Fig. 4-7, inciso (d) a partir del 150% de exceso en adelante, disminuye el contenido de calcio hasta 58.6 ppm (para un exceso de 350% aunque el valor ya no es recomendable).

Lo que queda de manifiesto por estas pruebas es que entre menos lodos se usen en el reactor, habrá mas remoción de calcio.

#### CONCLUSIÓN No. 5

Para la variable de magnesio:

Por la insolubilidad mayor del hidróxido de magnesio respecto al carbonato de calcio, se confirmó en el laboratorio su mayor grado de eficiencia de remoción para este tipo de proceso (aunque realmente es demasiado grande la diferencia de comportamiento, respecto al teórico estimado).

Como quedó claramente establecido que existía un exceso de iones calcio en el sistema proveniente del equilibrio formado por el hidróxido de calcio dosificado al reactor, existe también un exceso de iones OH<sup>-</sup>, que favorecen grandemente el desplazamiento de la reacción a favor de la formación del hidróxido de magnesio correspondiente.

#### CONCLUSIÓN No. 6

Para la variable de pH

A temperatura ambiente o a la temperatura propuesta de 50 °C, a cualquier nivel de contenido de lodos en el reactor, no puede esperarse un menor contenido básico del sistema. Sólo en el caso de que no se emplearan lodos se lograría una mejora en la disminución del pH del efluente tratado (como lo muestra la gráfica de la Fig. 4-9 inciso (a)).

**CONCLUSIÓN No. 7**

Para la variable de sílice

En este punto es donde radica la mayor mejora del proceso. Para una carga al reactor de 202.5 ppm, el manejo del proceso de ablandamiento "en tibio" (50°C), da un efluente tratado de 17.6 ppm sin uso de exceso de reactivo. La eficiencia de remoción, como se muestra en la tabla 5-1, es bastante satisfactoria.

POR LO TANTO, SI ES DESEABLE ABATIR LA CANTIDAD DE SÍLICE EN EL AGUA DE RECIRCULACIÓN DE LAS TORRES DE ENFRIAMIENTO, LA MODIFICACIÓN AL PROCESO AQUÍ EXPUESTA ES MUY VENTAJOSA, DADA LA ALTA EFICIENCIA DE REMOCIÓN CONSEGUIDA A NIVEL DE LABORATORIO. DADAS LAS CONDICIONES SEGUIDAS EN LAS PRUEBAS, AL USAR CARGAS REALES Y LODOS GENERADOS EN EL REACTOR EN OPERACIÓN, ES MUY FACTIBLE QUE, A ESCALA INDUSTRIAL, SE CONSIGAN EN FORMA MUY CERCANA ESTAS MISMAS EFICIENCIAS

**CONCLUSIÓN No. 8.**

Para la variable de sólidos totales disueltos (STD)

La disminución de la cantidad de lodos en el reactor debe hacerse con cuidado hasta el valor de STD que sea deseable en el efluente tratado.

**CONCLUSIÓN No. 9**

Disminuir la cantidad de lodos en el reactor, a la temperatura propuesta de 50°C, favorece muy bien la remoción de la sílice. Como variable clave, lo mismo sucede con la dureza de magnesio. El beneficio es mínimo para la remoción del calcio.

**CONCLUSIÓN No. 10**

Aunque las eficiencias logradas en la remoción de la sílice y el magnesio, inducen a no emplear excesos de reactivo, la baja eficiencia alcanzada para la remoción del calcio, obliga a adicionar un 150% de exceso de reactivo, para mantener una calidad mínima del efluente con 83.9 ppm (para una carga al reactor de 85.9 ppm).

## RECOMENDACIONES

Como en el reactor clarificador se ve afectado el equilibrio químico para un desplazamiento de la reacción hacia la formación de carbonato de calcio, deben efectuarse estudios futuros adicionales, para indagar qué agente está perturbando dicho equilibrio y qué afecta la eficiencia de remoción. Por la tabla 4-4 de la pág. 78 se sabe que los reactivos químicos que se aplican a la torre, aunque en menor grado sí afectan la eficiencia de remoción de la dureza y, por la literatura, se sabe que los microorganismos pueden causar interferencias en las reacciones de precipitación. Por ello se hacen las siguientes recomendaciones:

1. Verificar y controlar las dosificaciones de reactivos químicos en el tratamiento interno de las torres de enfriamiento.
2. Realizar análisis bacteriológico del agua recirculada en las torres.
3. Llevar a cabo pruebas de eficiencia de remoción de calcio en aguas concentradas (similares a la composición de las purgas de las torres) en muestras reales y muestras preparadas en el laboratorio (para asegurar que no exista interferencia por microorganismos) y observar la diferencia. Es importante notar que en las pruebas especiales reportadas en la Tabla 4-4 de la pág. 78, empleando agua preparada en el laboratorio, conforme el procedimiento reportado en esa misma página, la eficiencia de remoción es un poco mayor que empleando purgas reales de la torre de enfriamiento.
4. Si se decide incrementar la temperatura al reactor a 50°C, es fundamental mantener vigiladas dos variables claves.

Primero.- Mantener una temperatura constante con variaciones menores de +/- 2°C, para evitar corrientes convectivas que afecten la estabilidad de operación del reactor.

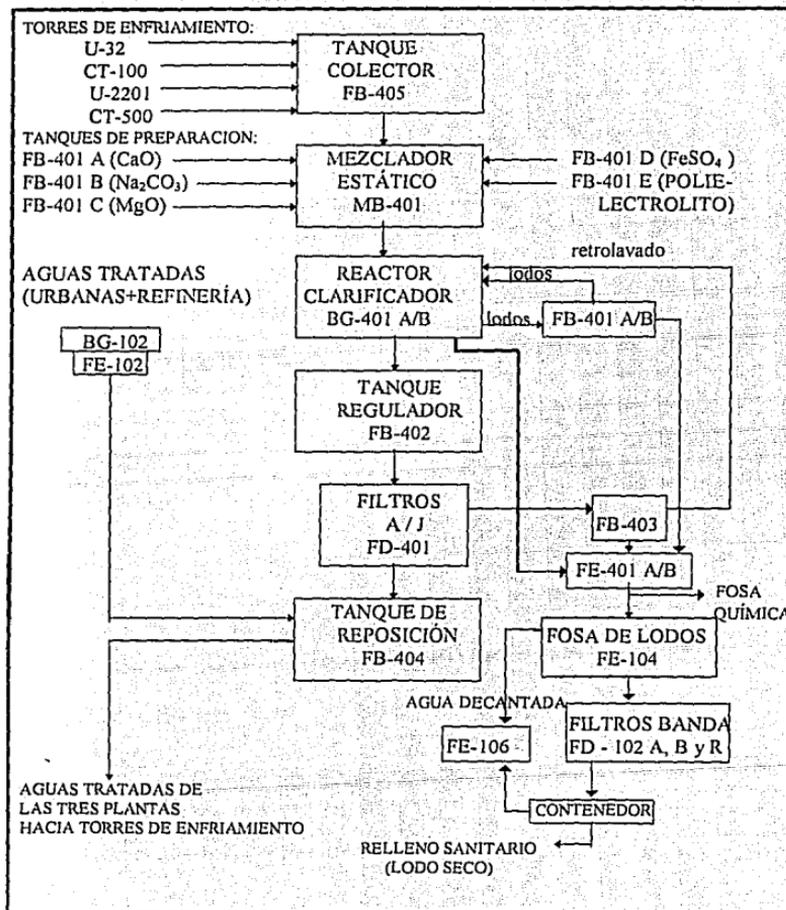
Segundo.- Mantener flujos altos de alimentación, ya que en estas condiciones se propicia mayor velocidad de incrustación de sales en la tubería de alimentación sobre todo a bajos flujos de carga al reactor.

## APÉNDICE

A1 - PLANTA DE TRATAMIENTO DE CAL-CARBONATO	91
A2 - PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS DE REFINERÍA	92
A3 - PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS URBANAS	93
A4 - ANÁLISIS QUÍMICO DE INFLUENTE Y EFLUENTE (base de diseño)	94
B1 - SOLUCIÓN DE BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA	95
B2 - PSICROMETRÍA (DATOS PARA EL BALANCE)	98
B3 - IMPUREZAS COMUNES EN EL AGUA	101
B4 - DISTRIBUCIÓN DEL AGUA DE POZOS EN LA REFINERÍA	103
C1 - TRADUCCIÓN ESPECIAL BETZ (ediciones: 5ª /1957 y 9ª /1991)	104
C2 - ESTEQUIOMETRÍA (desarrollo matemático)	116
C3 - DESARROLLO MATEMÁTICO PARA ESTABLECER LA BASE ESTEQUIOMÉTRICA PARA LA REMOCIÓN DE LA SÍLICE	124
C4 - PROGRAMA EN <u>BASIC</u> DEL SIMULADOR DE LOS PROCESOS DE ABLANDAMIENTO POR PRECIPITACIÓN	129
D1 - PROCESOS DE CLARIFICACIÓN, COAGULACIÓN Y FLOCULACIÓN	135

A1  
TRATAMIENTO DE PURGAS DE TORRES DE ENFRIAMIENTO

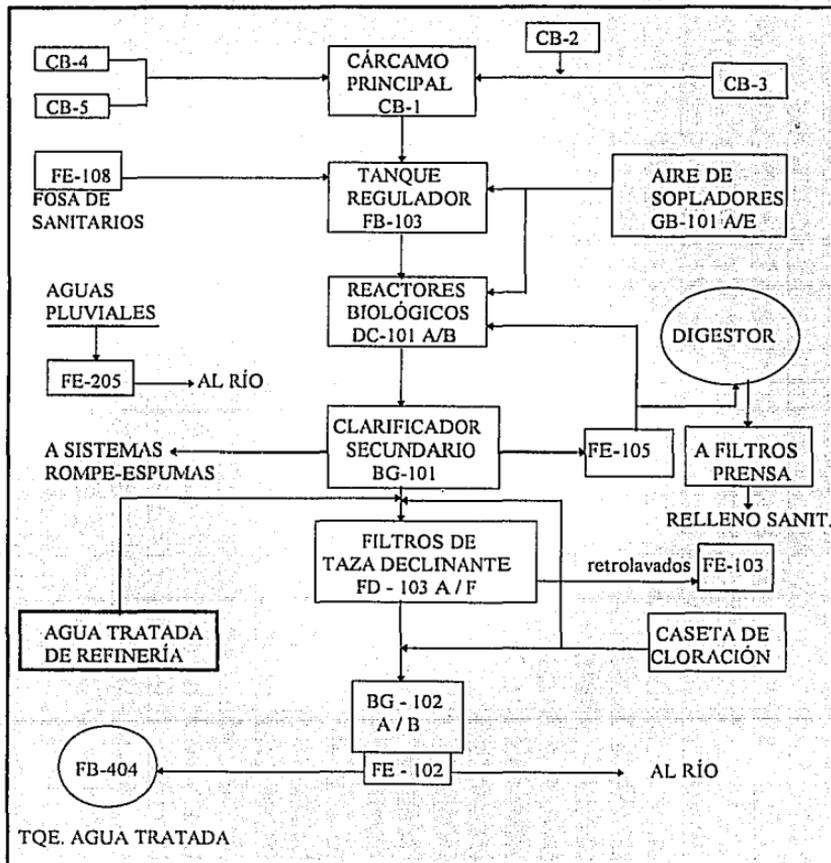
Figura A1 DIAGRAMA DE BLOQUES DE LA PLANTA CAL-CARBONATO





A3  
DIAGRAMA DE BLOQUES

Figura A3 PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS URBANAS



**ANÁLISIS QUÍMICO DEL INFLUENTE Y EFLUENTE  
TOMADOS COMO BASE DE DISEÑO  
(CARGA Y SALIDA DEL REACTOR)**

Como antecedente y para efectos comparativos, se muestra enseguida el análisis químico, tanto de la carga al reactor (compuesto de la mezcla de cuatro purgas provenientes de las torres CT-500, CT-100, U-32 y U-2201), como del efluente tratado.

Origen: Estudio del Instituto Mexicano del Petróleo, que se tomó como base de diseño para la construcción de la planta Cal-carbonato (tratamiento de purgas de torres de enfriamiento) por la Cía. Agua Mejor, S. A. de C. V.

Análisis de:	Unidades:	Mezcla de 4 purgas	Efluente tratado
		Carga al reactor:	Salida del reactor:
Calcio	ppm CaCO <sub>3</sub>	101	21
Magnesio	"	72	14
Dureza total	"	173	35
Sodio	ppm	508	318
Potasio	"		300
Cloruros	"	274	274
Sulfatos	"	276	246
Carbonatos	"	36	70
Bicarbonatos	"	576	0
Sílice	"	150	66
STD(sólidos totales disueltos)	"	2,141	2,010
pH		7.8	10.2
Temperatura	°C	43	-
Pronóstico para la eficiencia de remoción en :		Dureza total	= 79.7%
		Sílice	= 56.0%

## B1

## SOLUCIONES A LOS BALANES DE MATERIA Y ENERGÍA

## SISTEMA 1.

Balance de masa (1):  $m1w + mMU + mQUI + mRRc = m5w + mRRf$

(2):  $H^{\circ}1 = m1w/ma.s$

(3):  $H^{\circ}5 = m5w/ma.s$

Balance de energía:

(4)  $ma.s \cdot h_1 + mMU \cdot Cp \cdot \nabla T_{MU} + \nabla h_{SCLT}^{\circ} + mRRc \cdot Cp \cdot \nabla T_{RRc} = ma.s \cdot h_5 + mRRf \cdot Cp \cdot \nabla T_{RRf}$

Al sustituir las ecuaciones (2) y (3) en (1):

(15)  $H^{\circ}1 \cdot ma.s + mMU + mQUI + mRRc = H^{\circ}5 \cdot ma.s + mRRf$

Datos de la carta psicrométrica:

$H^{\circ}1 = 0.01107$  lb de agua/lb aire seco       $h_1 = 30.44$  Btu/lb aire seco

$H^{\circ}5 = 0.036755$  lb de agua/lb aire seco       $h_5 = 63.345$  Btu/lb aire seco

En la sección siguiente B2 de este apéndice, se trata el tema de PSICROMETRÍA, para observar la metodología en la obtención de los datos anteriores. ¡Esto es muy importante dado la magnitud del error si no se toman en cuenta las correcciones por cambios en la presión atmosférica del lugar donde se hace el estudio!

Datos: (mediciones de flujo y temperatura)

$mMU = 14,219.0$  lb/min       $mRRf^{\circ} = 351,094.3$  lb/min

$mQUI = 1$  "       $mBDi = 6,613.8$  lb/min

Tomando una  $T_{referencia} = 0^{\circ}C = 32^{\circ}F$

$T_{RRf} = 25^{\circ}C$  ;  $\nabla T_{RRf} = (77-32) = 45^{\circ}F$  ;  $\nabla T_{BDi} = ((77+102.2)-32)/2=57.6^{\circ}F$

$T_{MU} = 30^{\circ}C$  ;  $\nabla T_{MU} = (86-32) = 54^{\circ}F$

$T_{RRc} = 39^{\circ}C$  ;  $\nabla T_{RRc} = (102.2-32) = 70.2^{\circ}F$  ; además  $\nabla T_{RRc} = \nabla T_{BDi}$

Datos del laboratorio:

Concentración de sílice en el agua de reposición = 80 ppm, en la purga = 160 ppm

( $^{\circ}$  2 bombas operando con 24,750 gpm c/u con  $\eta = 0.85$ )

$$\nabla h_{\text{SOLT}}^{\circ} :$$

### TÉRMINO DE GENERACIÓN:

(este término puede ser despreciable, pero se hace el desarrollo para su comprobación).

Masa de ácido sulfúrico 610 kg/d = (1345 lb/d) ó aprox. 1 lb/min

si P.M.=98.08 moles de ácido sulfúrico 610,000/98.08 = 6,219.4 moles/d

Masa de agua recirculada mRRf en moles/d 12,726.286 E6

Moles de agua/moles de ácido 12,726.28607/6,219.4 = 2'046,224

para estos valores prácticamente es un caso de dilución infinita, conforme datos de literatura

(7) El calor de solución del ácido sulfúrico es:  $\nabla H^{\circ} \text{ soln} = 96.19 \text{ kJ/g mol ácido}$

La generación de calor es:

$$96.19 \text{ kJ/g mol} * (6,219.4 \text{ g mol/d}) = 598,244.1 \text{ kJ/d} * (0.9478 \text{ Btu/1 kJ})$$

$$= 567,016 \text{ Btu/d o bien } \nabla h_{\text{SOLT}}^{\circ} = 394 \text{ Btu/min}$$

Al sustituir los datos conocidos en los respectivos balances de energía (4) y materia (15):

$$(4): 30.44 * \text{ma.s.} + (14,219 * 1 * 54) + 394 + \text{mRRc} * 1 * 70.2 = \text{ma.s} * 63.345 + (351,094.3 * 1 * 45)$$

$$(15): 0.01107 * \text{ma.s.} + 14,219 + 1 + \text{mRRc} = 0.036755 * \text{ma.s} + 351,094.3$$

$$\text{simplificando la ec. de energía (4): } 70.2 * \text{mRRc} = 32.905 * \text{ma.s} + 15'031,023.5$$

$$\text{y simplificando la ec. de masa (15): } \text{mRRc} = 0.025685 * \text{ma.s} + 336,874.3$$

Resolviendo simultáneamente el balance de energía (4) y materia (15):

$$(16): 70.2 * (0.025685 * \text{ma.s} + 336,874.3) = 32.905 * \text{ma.s} + 15'031,023.5$$

$$8'617,552.36 = \text{ma.s} * (32.905 - 1.803087)$$

por lo que el valor de la masa de aire seco es:  $\text{ma.s} = 277,074.6725 \text{ lb/min. y sust. en}$

(15): así la masa de agua caliente recirculada es:  $\text{mRRc} = 343,990.963 \text{ lb/min}$

SISTEMA 2. Balance de masa:

$$(5) \text{ mRRf} = \text{mBDi} + \text{mBDi} + \text{mRRc}$$

$$\text{mBDi} = 351,094.3 - 343,990.963 - 6613.8 = 489.537 \text{ lb/min}$$

Balance de energía:

$$(11) \text{ mRRf} * \text{Cp} * \nabla T_{\text{RRf}} + Q = \text{mBDi} * \text{Cp} * \nabla T_{\text{BDi}} + \text{mRRc} * \text{Cp} * \nabla T_{\text{RRc}}$$

$$351,094.3 * 1 * 45 + Q = 6613.8 * 1 * 70.2 + 489.537 * 1 * 57.6 + 343,990.963 * 70.2$$

$$\text{asi } Q = 8'841,408.194 \text{ Btu/min (carga térmica retirada de los procesos)}$$

La purga total:

$$(8) \text{ mBDt} = \text{mBDi} + \text{mBDi} = (6613.8 + 489.537) = 7,103.337 \text{ lb/min}$$

Información adicional:

Contenido de agua en el aire húmedo ( $m1$ ) a la entrada de la torre de enfriamiento:

a partir de la ec. (2)  $H^{\circ}_1 = m1/ma.s$  ;  $m1 = (H^{\circ}_1) * (ma.s)$

$$m1 = 0.01107 * 277,074.6725$$

$$m1 = 3,067.2 \text{ lb de agua/min}$$

Contenido de agua en el aire saturado ( $m5$ ) a la salida del cono de la torre de enfriamiento:

a partir de la ec. (3)  $H^{\circ}_s = m5/ma.s$  ;  $m5 = (H^{\circ}_s) * (ma.s)$

$$m5 = 0.036775 * 277,074.6725$$

$$m5 = 10,183.88 \text{ lb de agua/min}$$

A MANERA DE COMPARACIÓN:

Estimación de la purga total del sistema mBDt, empleando las ecuaciones adicionales

(A, B, C y D) de la pág. 28:

$$(D) \quad mBDt = mMU / CC$$

donde:

$$(A) \quad C.C. = (SiO_2)_{purga} / (SiO_2)_{reposición_{MU}}$$

$$C.C. = 160 / 80 = 2$$

$$mBDt = (14,219 / 2) = 7,109.5 \text{ lb/min}$$

y el dato obtenido del balance (ec. 10) es:

$$(8) \quad mBDt = mRRc - mRRf = 7,103 \text{ lb/min}$$

Lo que indica que las dos formas de cálculo son apropiadas y confiables.

## B2

## PSICROMETRÍA

METODOLOGÍA PARA CORRECCIÓN DEL CONTENIDO DE HUMEDAD EN  
EL AIRE A CUALQUIER PRESIÓN

Conforme el Manual del Ing. Químico - PERRY páginas:12-9, 12-11 y 12-12.

DATOS REQUERIDOS:

1. Presión barométrica del lugar (pulgadas de mercurio)
2. Temperatura de bulbo húmedo =  $t_w$
3. Temperatura de bulbo seco =  $t$

FÓRMULAS EMPLEADAS:

- (1)  $\Delta P = (P \text{ barométrica del lugar} - P \text{ barométrica estándar})$   
 $\Delta P = (P \text{ barométrica} - 29.92 \text{ "Hg"})$
- (2)  $\Delta H = \Delta H_s - ((t - t_w)/24 * 0.01 * \Delta H_s)$
- (3)  $H = H(\text{gráfico a condiciones estándar}) + \Delta H$  y
- (4)  $h = h(\text{gráfico a condiciones estándar}) + \text{desviación} + \Delta h$

METODOLOGÍA

1. La humedad absoluta ( $H=x$  granos de agua/libras de aire seco), se determina con la gráfica 12-2, en el punto de cruce de las líneas correspondientes a las temperaturas de bulbo seco (verticales) y de bulbo húmedo (inclinadas). La línea horizontal de este punto de cruce da el valor de  $H$  (gráfico a condiciones estándar).
2. Uso de la tabla 12-2. (Corrección por efecto de la presión)  $\Delta H$ , y  $\Delta h$ , se obtienen con  $t_w$  y  $\Delta P$ .
3. Se obtiene  $\Delta H$  de la fórmula (2).

4. Se obtiene  $h$  gráficamente a condiciones estándar prolongando la línea vertical de  $t_w$  hasta la línea de entalpía de saturación.
5. Desviación: estableciendo el punto de cruce de  $t$  y  $t_w$ , se interpola la lectura de la línea punteada correspondiente y se lee el valor de la desviación.
6. Con la delta  $h$  del punto 2, se obtiene finalmente, aplicando la fórmula (4), el valor real de  $h$  (entalpía de la mezcla de aire-vapor de agua en Btu/lb. aire seco)

### CONSIDERACIONES IMPORTANTES

Puede seguirse la secuencia antes mencionada para evaluar las propiedades del aire húmedo a cualquier presión.

Para evaluar propiedades del aire saturado a una presión dada, directamente se toman los datos de la tabla 12-1 de condiciones de saturación.

Ejemplo 1. Caso aire no saturado.

PASO 1.  $H$  (gráfico a condiciones estándar)

dados los valores de  $t = 77^\circ\text{F}$ ,  $t_w = 62^\circ\text{F}$  y  $P = 24.8$  "Hg, se tiene:

gráficamente con  $t$  y  $t_w$  y se obtiene:  $H = 60$  granos/lb. a.s. y

$$h = 27.8 \text{ Btu/lb.a.s.}$$

PASO 2 - Corrección por presión con:

delta  $P = (P \text{ barométrica} - 29.92 \text{ "Hg})$ ,

$$\text{delta } P = 24.8 - 29.92 = - 5.12 \text{ y}$$

con  $t_w$  obtenemos:

$$\text{delta } H_s = 17.616$$

$$\text{y } \text{delta } h = 2.74$$

PASO 3

$$(2) \text{ delta } H = \text{delta } H_s - ((t-t_w)/24 * 0.01 * \text{delta } H_s)$$

$$\text{delta } H = 17.616 - ((77-62)/24 * 0.01 * 17.616) = 17.5059$$

## PASO 4

h gráfico a  $t_w = 62^\circ\text{F}$  obtenido simultáneamente en paso 1

$$h = 27.8 \text{ Btu/lb.a.s}$$

## PASO 5

a  $t$  y  $t_w$ , gráficamente se tiene: desviación =  $-0.1 \text{ Btu}$

## PASO 6

aplicación: de (4)  $h = h(\text{gráfico a condiciones estándar}) + \text{desviación} + \text{delta } h$

$$h = 27.8 - 0.1 + 2.74 \quad h = 30.44 \text{ Btu/lb. a. seco}$$

## PASO 7

(5)  $H = \text{granos/lb. aire seco} / 7,000 = \text{lb. de agua} / \text{lb. aire seco}$

(3)  $H = H(\text{gráfico a condiciones estándar}) + \text{delta } H$

$$H = 60 + 17.506 = 77.506 \text{ gr/lb. aire. seco}$$

Por lo tanto los resultado son:

Tabla B2 Variaciones del contenido de humedad por efectos de la presión

PROPIEDAD:	CONDICIONES ESTÁNDAR:	CORRECCIÓN POR RESIÓN:
Humedad absoluta, H:	$H = 60 \text{ granos de agua/lb. a.s}$	$H = 77.506 \text{ granos/lb.a.s}$
En unidades inglesas:	$H = 0.00857 \text{ libras de agua/lb. a.s}$	$H = 0.01107 \text{ libras de agua/lb.a.s}$
entalpía de la mezcla:	$h = 27.8 \text{ Btu/lb.a.s}$	$h = 30.44 \text{ Btu/lb. a.s}$

Ejemplo 2 - Caso a condiciones de saturación.

$$a \text{ } t_w = 95^\circ\text{F}$$

Interpolación entre  $94$  y  $96^\circ\text{F}$  de la tabla 12-1

$$H_s = 3.6755E-2 \text{ lb agua/lb.a.s} \quad h_s = 63.345 \text{ Btu/lb.a.s}$$

NOTA: gr, indica granos de agua contenidos en un sistema, a diferencia de g, que indica gramos

## B3

## IMPUREZAS COMUNES EN EL AGUA

1. DUREZA - Las sales de calcio y magnesio, son la fuente principal de incrustaciones en enfriadores, calentadores, accesorios y tuberías.
2. SÍLICE - La  $\text{SiO}_2$ , se incrusta en calderas y sistemas de agua de enfriamiento. Cuando la sílice alcanza ciertas concentraciones, una fracción pasa a la fase vapor del agua, causando depósitos insolubles en los álabes de las turbinas.
3. SULFATOS - Aunque por sí solos no tienen efecto significativo, incrementan el contenido de sólidos disueltos en el agua, combinados con el calcio, forman incrustaciones de sulfato de calcio.
4. CLORUROS - Incrementan el contenido de sólidos y el carácter corrosivo del agua.
5. FIERRO - (ferroso y férrico) Es una fuente de depósitos en líneas y calderas.
6. OXÍGENO - Causa problemas de corrosión en líneas, enfriadores, calderas, líneas de condensados, etc.
7. SODIO - Además de incrementar el contenido de sólidos en el agua, bajo condiciones especiales combinado con iones  $\text{OH}^-$ , causa corrosión en calderas.
8. ALUMINIO - Usualmente presente por arrastre desde los clarificadores (empleado como coagulante), puede causar depósitos en los sistemas de enfriamiento, y contribuir a formar complejos incrustantes en calderas.
9. ALCALINIDAD - (Es la suma de los iones de bicarbonato, carbonatos e hidróxidos, expresados como carbonato de calcio equivalente), causa problemas de espumación y arrastre de sólidos en el vapor, en los tubos de acero para las calderas causa fragilización\*.

Los carbonatos y bicarbonatos producen  $\text{CO}_2$  en el vapor, lo que es una fuente de corrosión en las líneas de condensado.

\*embrittlement - Este término, muy común en la literatura, indica reducción o pérdida de ductibilidad o resistencia en un metal o plástico con pequeños cambios en otras propiedades mecánicas.

10. ACIDEZ MINERAL LIBRE - (contenido de HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etc. expresado como carbonato de calcio), causa problemas de corrosión.
11. BIÓXIDO DE CARBONO - Corrosión en líneas, sobre todo en las de vapor y condensados.
12. SÓLIDOS DISUELTOS - Es la cantidad total de materia disuelta, (determinada por evaporación). En altas concentraciones causa problemas de espumación y desagradables interferencias.
13. SÓLIDOS SUSPENDIDOS - Es la cantidad de materia NO disuelta (determinada gravimétricamente), causa problemas de depósitos en líneas, enfriadores, calderas, etc.
14. SÓLIDOS TOTALES - (determinados gravimétricamente) Es la suma de los sólidos disueltos + los sólidos suspendidos.

## B4

## DISTRIBUCIÓN DEL AGUA DE POZOS EN LA REFINERÍA

	(galones / min)	%
Producción de 28 pozos:	16,830	
Distribución:		
Torres de enfriamiento (ocho)	8,297	49.3%
Servicio a plantas de proceso y servicios	3,859	22.9%
A plantas de tratamiento por intercambio iónico (Generación de vapor)	2,621	15.6%
A colonias (casas - habitación) y hospital	1,456	8.7%
Contra incendio y talleres	597	3.5%
<b>S u m a :</b>	<u>16,830 gal/min</u>	<u>100 %</u>

## Distribución del consumo de agua de pozos en torres de enfriamiento:

Consumo total de 8 torres	8,297 gal/min	
Distribución:		
Pérdidas por evaporación:	3,926	47.3%
Pérdidas por: - purgas de control en las torres (BDi)		
fugas en plantas de proceso (BDI)		
fugas por salpicaduras en torres (BDw)		
fugas por gotas no evaporadas (BDd)	4,371	52.7%
	<u>8,297 gal/min</u>	<u>100%</u>

## C1

## TRADUCCIONES ESPECIALES

BETZ Handbook of industrial water conditioning      5ª edición - 1957  
Chapter 10 - Lime-Soda Softening                      pág.30

El ablandamiento cal - carbonato (uso de hidróxido de calcio y carbonato de sodio), es el proceso mediante el cual las sales de calcio y magnesio que constituyen la dureza total del agua son químicamente precipitadas mediante el uso de cal y carbonato de sodio. Este proceso puede llevarse a cabo tanto a temperatura ambiente, como cerca del punto de ebullición del agua cruda.

Este proceso está basado en cuatro factores esenciales:

1. Selección de reactivos específicos para precipitar en forma eficiente las impurezas que desean eliminarse en forma de lodos insolubles y formar subproductos solubles.
2. Aplicación correcta de las proporciones de los reactivos específicos al agua cruda.
3. Propagación de las reacciones de precipitación química, mediante una apropiada combinación de la coagulación, sedimentación, calor o contacto de lodos.
4. Filtración del agua ablandada para remover trazas de turbidez o material suspendido proveniente del proceso de ablandamiento.

El ablandamiento por cal-carbonato, es empleado para la remoción de dureza a fin de minimizar incrustaciones y lodos en calderas, para reducir depósitos de carbonato de calcio en sistemas de intercambio de calor y sistemas de agua de enfriamiento.

El hidróxido de calcio con un 90 % de pureza es usualmente empleado en los procesos de ablandamiento tanto en frío como en caliente, en donde las cantidades de agua a ablandar no son excepcionalmente grandes.

En los procesos de ablandamiento en frío, donde grandes cantidades de agua son ablandadas, tal como plantas municipales, es usual y más económico, emplear cal apagada (cal mezclada con agua), la cual es primeramente preparada en la planta.

El uso de carbonato de sodio al 98% de pureza es empleado en el proceso de ablandamiento con una especificación que, normalmente, es de 58% de óxido de sodio.

### USO DE CAL Y CARBONATO

El hidróxido de calcio reacciona químicamente, precipitando la dureza temporal de calcio y magnesio presente en el agua, de este modo se producen precipitados insolubles de carbonato de calcio e hidróxido de magnesio sin la generación de subproductos solubles.

Estos precipitados suspendidos son removidos por sedimentación y filtración con lo que se obtiene una marcada reducción en el contenido de sólidos del agua tratada.

La dureza carbonatada (temporal), está compuesta de carbonatos y bicarbonatos de  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$ .

Dureza no carbonatada (o dureza permanente, constituida por sulfatos y cloruros de calcio y magnesio), específicamente de sulfatos y cloruros de magnesio, reaccionan con la cal hidratada.

En esta reacción se produce hidróxido de magnesio insoluble el cual se precipita y es removido por sedimentación y filtración, aunque se obtienen subproductos solubles de sulfato y cloruro de calcio los cuales deben ser removidos en el proceso de ablandamiento, junto con los sulfatos y cloruros de calcio que originalmente se pudieran encontrar en el agua a tratar y que constituyen la dureza de calcio no carbonatada.

Si el sulfato y cloruro de calcio, se originan en el proceso de ablandamiento con cal (al reaccionar estos con la dureza de Mg permanente) o bien se encuentran presentes en el agua cruda deben ser eliminados por precipitación mediante el carbonato de sodio.

Las reacciones de los iones sulfatos y cloruros de calcio, con el carbonato de sodio producen carbonato de calcio insoluble y además sulfato y cloruro de sodio muy solubles como subproductos de este proceso.

Con el uso de carbonato de sodio en el proceso de ablandamiento cal-carbonato se obtiene una reducción en el contenido de dureza, pero se genera un mayor contenido de sólidos por la producción de sales solubles de sodio, en cambio el uso único de cal, da como resultado una reducción en el contenido de sólidos.

En la aplicación del ablandamiento de cal - carbonato, para dar una cierta calidad de agua, si el contenido de dureza del agua está presente PRINCIPALMENTE en la forma carbonatada (dureza temporal), requiere cal para su precipitación y se llevará a cabo una reducción de sólidos del sistema.

Si de otra manera, el contenido de dureza en agua es principalmente en la forma no carbonatada (permanente), no habrá reducción de sólidos en el tratamiento con cal y carbonato de sodio.

Se notará que dos formas de precipitado se producen en el proceso de cal-carbonato.

Estos son:

Carbonato de calcio e hidróxido de magnesio.

En contraste con la estructura cristalina del carbonato de calcio, el hidróxido de magnesio es de carácter gelatinoso y puede servir como un coagulante, agente de ayuda para precipitar estos compuestos en el tanque de sedimentación.

El óxido de magnesio es frecuentemente usado como coagulante en ambos procesos de ablandamiento de cal-carbonato, en frío y en caliente.

Además el  $Mg(OH)_2$ , precipitado, es usado como coagulante, o bien formado por la precipitación del magnesio contenido originalmente en el agua a tratar, el cual posee la propiedad de adsorber sílice soluble de la solución logrando su remoción de esta manera.

## USO DE CAL

Para ciertas aplicaciones, un tratamiento completo de cal-carbonato no es requerido, ya que es aconsejable reducir únicamente el calcio o la alcalinidad del agua cruda.

Bajo ciertas circunstancias, el carbonato de sodio puede no ser necesario y es suficiente el uso de cal únicamente. (un uso novedoso de este tipo, es en el proceso de cal en caliente, donde la cal únicamente se usa para reducir la alcalinidad y el contenido de calcio previo al intercambio iónico).

Otras aplicaciones del ablandamiento con cal es en aguas municipales donde el objetivo es la reducción de dureza al más bajo costo, así como en la industria de las bebidas donde altas alcalinidades es la principal objeción y EN EL TRATAMIENTO DE AGUA DE REPOSICIÓN A TORRES DE ENFRIAMIENTO DONDE LA DUREZA POR BICARBONATO DE CALCIO ES EL PRINCIPAL FACTOR DE FORMACIÓN DE INCRUSTACIÓN. En estas aplicaciones, el proceso de ablandamiento con cal es empleado y el uso de un coagulante con la cal es usualmente recomendado.

Un grado seguro de reducción de dureza efectuado con cal, solamente depende del contenido de bicarbonato y calcio del agua.

La dureza de calcio no carbonatada (dureza permanente de calcio) requiere de carbonato de sodio para su remoción y no puede ser removida por el uso de cal.

La dureza de magnesio permanente puede ser removida por la cal (que produce sulfato y cloruro de calcio), PERO ÚNICAMENTE A EXPENSAS DE INCREMENTAR EN FORMA ADICIONAL LA DUREZA DE CALCIO PERMANENTE.



Ablandamiento con cal y ablandamiento selectivo de  $\text{Ca}^{++}$  no son necesariamente sinónimos.

El ablandamiento selectivo de calcio, como su nombre lo indica, es usado donde se desea únicamente la reducción del contenido de calcio, sin uso adicional de reactivos químicos para remover el magnesio

El ablandamiento con cal, reducirá la dureza de calcio temporal, pero se requiere carbonato de sodio para remover dureza de calcio permanente. Por lo tanto, si esto es

deseable para precipitar el calcio lo más completamente posible, es necesario en algunas ocasiones emplear carbonato de sodio en un ablandamiento selectivo del calcio.

La tabla C1, ilustra el balance químico obtenido en ablandamiento de la misma agua con diferentes fines.

En la primera columna solo es deseable remover el calcio y no así el magnesio, usando solo cal.

Aunque los objetivos del tratamiento han sido asegurados, una pequeña cantidad de magnesio se precipitará bajo estas condiciones. El calcio ha sido reducido a unos valores bajos relativamente con un mínimo costo de tratamiento químico.

La tercera columna, ilustra una reducción del calcio aún mayor pero, para asegurar esta reducción, ha sido necesario adicionar  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para promover y forzar la precipitación del calcio.

El ablandamiento completo de cal-carbonato, incluyendo la reducción del magnesio es mostrado en la cuarta columna. Para asegurar esta reducción en el magnesio ha sido necesario de nuevo, incrementar la alcalinidad del efluente del ablandador y emplear un incremento considerable en la cal y el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Tabla C1 BALANCE DEL PROCESO DE ABLANDAMIENTO

	Agua cruda	Uso de cal para la remoción de Ca	Proceso de ablandamiento con cal y carbonato de sodio		% eficiencia de remoción
			selectivo de calcio	completo	
Dureza total	160	80	69	52	67.5
Calcio	110	35	24	24	78.2
Magnesio	50	45	45	28	44.0
Alcalinidad "P"	0	17	22	60	
Alcalinidad "M"	130	50	60	82	36.9
Sulfatos	48	48	48	48	0
Cloruros	16	16	16	16	0
Requerimientos de reactivos:					
Cal		98	98	156	
Carbonato de sodio		-	22	64	

## LEY DE STOKES

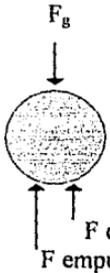
### FLUJO LENTO DE UN FLUIDO INCOMPRESIBLE ALREDEDOR DE UNA ESFERA SÓLIDA

#### I DISTRIBUCIÓN DE LA DENSIDAD DE FLUJO DE CANTIDAD DE MOVIMIENTO

#### II LA DISTRIBUCIÓN DE PRESIÓN

#### III LOS COMPONENTES DE LA VELOCIDAD

#### FUERZA TOTAL DEL FLUIDO SOBRE LA ESFERA



Cuando  $v_r = \text{Cte.}$  ;  $\sum F = 0$

$$\frac{4}{3} \pi R^3 \rho_s g = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho g + 6 \pi \mu v_t R$$

$F$  debida al movimiento  
 $F$  empuje

Al dividir entre  $\frac{4}{3} \pi R$ :

$$R^2 \rho_s g = R^2 \rho g + 18/4 \mu v_t$$

$$D^2 / 4 g (\rho_s - \rho) = 18/4 \mu v_t$$

$$a > T < \mu$$

P.ej.: a 25°C - 0.89 cp  
a 50°C - 0.53 cp

$$v_t = \frac{D^2 g (\rho_s - \rho)}{18 \mu}$$

Nota: Si  $\mu$  se da en centipoises (cp),  $D$ ,  $g$  y  $\rho$  deben tener unidades compatibles  
(1 poise = 100 cp = 1 g / cm\*s)

(ver secciones 2-25 y 2-28 de R. B. Bird - *FENÓMENOS DE TRANSPORTE*)

## PROPAGACIÓN DE LAS REACCIONES QUÍMICAS DE PRECIPITACIÓN

Las reacciones de precipitación se considera que ocurren en forma instantánea. Este hecho no es evidente en la práctica de las operaciones de ablandamiento, debido a que en todas las reacciones de generación de productos insolubles (lodos), estos no son inmediatamente precipitados en una forma que permita su rápida y eficiente sedimentación o separación del agua. Una porción de lodos formados está compuesta de flóculos o cristales relativamente grandes, separados rápidamente por sedimentación. El resto de los lodos están compuestos por pequeñas partículas y no estarán listas para poder sedimentarse. Algunas de estas partículas están presentes como coloides y son difíciles de separar del agua.

### VELOCIDADES DE SEDIMENTACIÓN DE PARTÍCULAS EN AGUAS INMÓVILES (A 10° C)

diámetro de partícula en mm	especie	tiempo requerido para para sedimentar 1 pie
1	arena burda	3 segundos
0.1	arena fina	38 "
0.001	bacteria	35 horas
0.0001	partícula de arcilla	230 días
0.00001	partículas coloidales	63 años

$$\text{Ley de Stokes: } v = (18.5 \cdot D^2 \cdot (S_1 - S_2)) / Z$$

$v$  = velocidad de caída en ft/s.

Condiciones:

$D$  = diámetro de la partícula en pulgadas

- Partículas esféricas

$S_1$  = densidad de la partícula en lb/ft<sup>3</sup>

- Volumen grande de fluido

$S_2$  = densidad del fluido en lb/ft<sup>3</sup>

- Estado de reposo

$Z$  = viscosidad en centipoises

La gravedad específica de las partículas suspendidas, es uno de los principales factores que gobiernan la velocidad de asentamiento. Así, las partículas con gravedad específica alta se sedimentarán en forma natural a una velocidad mucho más alta que aquellas con gravedad específica ligeramente mayor a la del agua.

Para altas temperaturas, la densidad del agua es menor y más rápidamente es permitida la sedimentación de lodos en ausencia de corrientes de convección. La aglomeración de partículas pequeñas a partículas de gran tamaño capaces de sedimentarse rápidamente es un proceso que se acelera por el calor. Por ejemplo procesos convencionales de ablandamiento de cal-carbonato en frío usualmente requieren de un tiempo de 4 horas. En cambio a la temperatura de operación de 100 ° C, una hora de periodo de sedimentación es suficiente. Para obtener resultados consistentes, una temperatura constante debe ser mantenida.

La recirculación de lodos proveen un medio de contacto para la precipitación apropiada.

La temperatura es un factor importante que afecta directamente la velocidad de sedimentación, la cual esta gobernada por la densidad del agua y el tiempo requerido para que se forme un tamaño apropiado de partícula.

#### LA VISCOSIDAD DEL AGUA ES DEPENDIENTE DE LA TEMPERATURA Y ES TAMBIÉN UNO DE LOS FACTORES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE ASENTAMIENTO.

Por ejemplo, una velocidad de asentamiento a 0°C, es solamente un 43% de la velocidad de asentamiento a 30°C. Es por esta razón que las mayores eficiencias de remoción por precipitación pueden ser obtenidas durante los meses calurosos, cuando la temperatura del agua es mayor. Durante los meses de invierno, a temperaturas bajas, la velocidad de asentamiento se verá reducida afectando la eficiencia de remoción, con lo que será necesario incrementar el tiempo permitido para conseguir la precipitación.

Es necesario coagular estas partículas pequeñas y formar aglomerados, capaces de producir lodos con las características requeridas.

Si está presente en el agua cruda una cantidad suficiente de magnesio en forma natural, en la mayor parte de los casos los resultados de la coagulación son satisfactorios, debido a las propiedades coagulantes del hidróxido de magnesio precipitado en el proceso de ablandamiento.

En ausencia de una suficiente coagulación natural, recirculación de lodos del ablandador o adición de coagulantes tales como óxido de magnesio, aluminato de sodio o sulfato ferroso pudieran ser empleados.

## C1 - TRADUCCIONES ESPECIALES (continuación)

BETZ Handbook Industrial Water

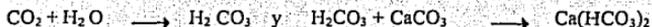
9ª edición - 1991 pág. 38

## ABLANDAMIENTO POR PRECIPITACIÓN

Los procesos de ablandamiento del agua cruda por precipitación son usados para reducir lo siguiente: DUREZA, ALCALINIDAD SÍLICE y otros constituyentes. Esto ayuda a preparar el agua para uso directo como agua de reposición a torres de enfriamiento o como un primer paso de tratamiento, seguido de intercambio iónico para alimentación a calderas o uso de proceso. El agua es tratada con cal o una combinación de cal y carbonato de sodio (fuente de iones carbonato). Estos reactivos químicos, reaccionan con la dureza y alcalinidad natural del agua para formar compuestos insolubles. Los compuestos precipitados son removidos del agua por sedimentación y usualmente filtración. Las aguas que contienen un intervalo de alcalinidad entre 150 a 500 ppm, como  $\text{CaCO}_3$  son frecuentemente tratadas por este método.

## QUÍMICA DEL ABLANDAMIENTO POR PRECIPITACIÓN

En casi todas las aguas crudas de suministro, la dureza está presente como bicarbonatos de calcio y magnesio, frecuentemente referidos como dureza carbonatada o dureza temporal. Estos compuestos resultan de la acción ácida provocada por el dióxido de carbono contenido en el agua de lluvia y que actúan en forma natural en los minerales de la tierra, tales como la roca calcárea que contiene un 95% de  $\text{CaCO}_3$ . P.ej.:



La dureza puede estar presente en forma de sulfatos y cloruros, referida como dureza no carbonatada o dureza permanente. Estas sales son causadas por la presencia de ácidos

minerales en el agua de lluvia o la disolución natural que ocurren en la acidificación de los minerales.

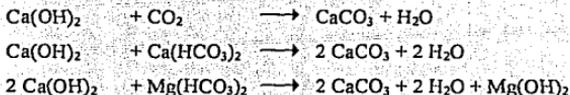
El significado de dureza carbonatada o "temporal" en contraste con la dureza no carbonatada o "permanente" es que, en el primer caso, puede ser reducida por simple calentamiento la concentración de la dureza. En efecto, el calentamiento hace reversible la reacción en la solución:



La reducción de dureza permanente, en cambio, requiere de la adición de reactivos químicos. Una combinación de cal y carbonato de sodio junto con coagulantes y floculantes, es adicionado al agua cruda para promover las reacciones de precipitación. Esto permite que el ablandamiento tenga lugar.

#### ABLANDAMIENTO CON CAL EN FRÍO

Las precipitaciones durante el ablandamiento a temperatura ambiente, son referidas como ablandamiento con cal en frío. Cuando la cal hidratada, es adicionada al agua que empieza a ser tratada, ocurren las siguientes reacciones:



Si se mantiene un control químico apropiado en la alimentación de la cal, la dureza de calcio puede ser reducida hasta 35 - 50 ppm

La reducción de magnesio es una función de la cantidad de iones oxhidrilo (OH<sup>-</sup>) mantenidos como un exceso de alcalinidad.

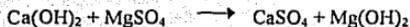
Nota - En este punto, es interesante observar que el autor de la presente sección (1991), toma las gráficas exactamente iguales a las reportadas en el libro de Nordell Eskel,

(Water treatment for industry and other uses, 3a. edición 1956, páginas 547 y 548, figuras 18-10 y 18-11 respectivamente).

Si está presente la dureza de calcio permanente ( $\text{CaSO}_4$  y/o  $\text{CaCl}_2$ ), no se ve afectada por el tratamiento con cal únicamente, sino que requiere de carbonato de sodio.

Si la dureza de magnesio permanente esta presente en una cantidad mayor a 70 ppm y si se mantiene un exceso de alcalinidad por iones oxidrilo de alrededor de 5 ppm, el magnesio se reducirá a 70 ppm, pero el calcio se incrementará en una proporción igual a la reducción del magnesio.

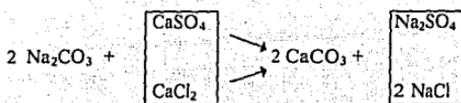
Por ejemplo, en un tratamiento con cal en frío de una agua que contenga 110 ppm de calcio y 95 ppm de magnesio y, por lo menos, 110 ppm de alcalinidad (todo expresado como carbonato de calcio), el calcio teóricamente sería reducido a 35 ppm y el magnesio alrededor de 70 ppm. Sin embargo, una cantidad adicional de 25 ppm de calcio se tendría en el agua tratada, debido a las siguientes reacciones:



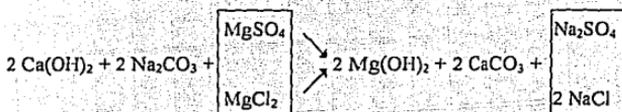
Reiterando: EL APLICAR CAL A UNA AGUA QUE CONTIENE DUREZA PERMANENTE DE MAGNESIO, INCREMENTA EL CONTENIDO DE DUREZA PERMANENTE DE CALCIO, si la alcalinidad se mantiene en exceso.

Para mejorar la reducción de magnesio con lo cual también se mejora la reducción de sílice en el ablandamiento de cal en frío, puede usarse aluminato de sodio, con lo que se consigue precipitar el magnesio como hidróxido y formar sales solubles de sulfato y cloruro de sodio.

Se puede usar carbonato de sodio, para mejorar la reducción de dureza. Éste reacciona con la dureza de calcio permanente conforme a lo siguiente:



La cal, además del carbonato de sodio en el proceso de ablandamiento en frío, es requerida para reducir la dureza de magnesio permanente, conforme a:



En estas reacciones, los sólidos disueltos se incrementan por las sales solubles de sulfato y cloruro de sodio.

#### ABLANDAMIENTO CON CAL EN TIBIO

El proceso de ablandamiento con cal en 'tibio', opera en un intervalo de temperatura de 49 a 60°C. Las solubilidades del calcio, magnesio y sílice son reducidas por el incremento de temperatura. Por consiguiente, hay mayor remoción efectiva por el proceso de ablandamiento con cal en tibio, que el ablandamiento con cal en frío. Estos procesos son usados para los siguientes propósitos:

- PARA RECUPERAR CALOR PERDIDO COMO UNA MEDIDA DE CONSERVACIÓN DE ENERGÍA. El agua a tratar es calentada mediante vapor de desecho, como el de purgas de calderas o vapor de escape de baja presión, para recuperar su contenido de calor.
- PARA PREPARAR UNA ALIMENTACIÓN A UN SISTEMA DESMINERALIZADOR.

## C2

## ESTEQUIOMETRÍA

Secuencia de cálculo para establecer el consumo estequiométrico de reactivos a partir de las especies químicas a tratar en los procesos de ablandamiento por precipitación.

Contiene:

1. Convención de nomenclatura: ppm en términos normales de ingeniería  
ppm como  $\text{CaCO}_3$ , en el lenguaje de químicos
2. Estequiometría para el consumo total de CaO
3. Estequiometría para el consumo total de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
4. Estequiometría para el consumo adicional de CaO por adición del coagulante, sulfato ferroso

## CONVENCIÓN ADOPTADA

¿Como identificar los  $\text{mg}_x/\text{L}$  ordinarios cuando se convierten a  $\text{mg}_x/\text{L}$  como carbonato de calcio, de cualquier especie química ? (Se considera a x, cualquier especie química).

Para facilitar la nomenclatura en todos los casos de este trabajo, se adopta la siguiente convención: En lugar de escribir  $\text{ppm}_x$  como  $\text{CaCO}_3$ , solo se escribirá ppm<sub>x</sub> (donde al subrayar ppm, indicará que las ppm normales de cualquier especie química x, han sido ya multiplicada por su factor correspondiente y ahora son  $\text{ppm}_x$  como carbonato de calcio, o sea ppm<sub>x</sub>).

P. ej. 50  $\text{mg}/\text{L}$  de  $\text{CaSO}_4 = 50 \text{ ppm}$  de  $\text{CaSO}_4$ . Ahora considerando sus pesos moleculares:

$\text{CaSO}_4 = 136.142$  y el  $\text{CaCO}_3 = 100.09$ ; si "n", es la equivalencia química entre ambos:

Se define: 
$$\text{ppm}_x * (\text{PM}_{\text{CaCO}_3} / n * \text{PM}_x) = \text{ppm}_x \text{ como } \text{CaCO}_3 = \text{ppm}_x$$

P. ej.: cuando  $n = 1$

$50 \text{ ppm } \text{CaSO}_4 * (100.09 / (1 * 136.142)) = 50 * 0.73519 = 36.76 \text{ ppm}$  de  $\text{CaSO}_4$  como  $\text{CaCO}_3$

Con la convención que aquí se adopta serían:  $50 \text{ ppm}$  de  $\text{CaSO}_4 = 36.76 \text{ ppm}$

El factor deducido es  $f = 0.73519$ . En la literatura especializada, vienen ya referidos para todas las sustancias químicas. Se enfatiza que el pasar todas las masas normales a masas referidas como si fuera la especie de carbonato de calcio, es con el objeto de simplificar los cálculos.

De forma análoga cuando se establece en una reacción química los equivalentes químicos tanto de los reactantes como de los productos, independientemente de los coeficientes estequiométricos, se puede afirmar conforme la reacción general:



- Un equivalente químico de A, reacciona con uno de B para dar un equivalente químico de C.
- Una ppm de A, reacciona con una ppm de B, para dar una ppm del producto C

Una vez cumplida la estequiometría normal (o sea, el balance de masa para cualquier reacción) y al multiplicar por su factor correspondiente, para transformar a todas las especies químicas como si fueran  $\text{CaCO}_3$  (reactantes y productos), se puede decir, conforme la reacción general:

Si  $a$  es el número de moles de A y  $PM_A$  es su peso molecular, de igual forma para las especies B, C y D se tiene:

$x$  ppm de A, reaccionan con  $x$  ppm de B, para dar  $x$  ppm de C +  $x$  ppm de D

#### FORMULA GENERAL PARA EL CONSUMO DE CaO EN LAS REACCIONES DE SUAVIZACIÓN

La letra "A", es el reactante solubilizado (impureza a remover del agua).

La letra "B", es el reactivo químico que removerá a la impureza "A".

Se efectúa el desarrollo con base en el ejercicio de la hoja anterior, teniendo en cuenta dos aspectos importantes (considerar  $x$ , a cualquier especie química):

1. En la literatura, para pasar las  $\text{ppm}_x$  normales a ppm, siempre es:  $\text{ppm} = f * \text{ppm}_x$ , donde:

$f = (PM_{\text{CaCO}_3} / n * PM_x)$  donde  $n$  puede ser igual a 1, 2 ó 3 dependiendo de la equivalencia de la especie  $x$ , respecto al carbonato de calcio:

p.ej. Cuando  $n = 1$ , la equivalencia de  $PM_x$  es igual a la de  $\text{CaCO}_3$  y  $f = (PM_{\text{CaCO}_3} / 1 * PM_x)$

cuando  $n = 2$  entonces cambia el valor de la equivalencia y ahora  $f = (PM_{\text{CaCO}_3} / 2 * PM_x)$ , en

la fórmula general que se deduce enseguida se debe especificar el valor de  $n$ .

2. Cuando se dice que un valor estequiométrico de "A" requiere un valor estequiométrico de "B", se refiere a que puede en la reacción intervenir "a" veces el peso molecular de "A" con "b" veces el peso molecular de "B" y, por lo tanto, los valores de "a" y "b", pueden ser 1, 2 o 3, según el tipo de reacción.

Se toma en todos los casos una base de cálculo de volumen = 1 litro y una  $C_{O_A}$ , como la concentración conocida de la especie química A

paso 1. conversión de  $ppm_A$  a  $ppm_A$

$$\text{Si } ppm = f * ppm \quad C_{O_A} = f * C_{O_A} \quad ; \quad C_{O_A} = (PM_{CaCO_3} / n * PM_A) * C_{O_A}$$

así: (1)  $C_{O_A} = (n * PM_A / 100.09) * C_{O_A}$

paso 2. Como  $C_{O_A} = W_A / V$  ; se despeja  $W_A = C_{O_A} * V$  al sustituir (1)

$$(2) \quad W_A = \left[ (n * PM_A / 100.09) * C_{O_A} \right] * V \quad (\text{mg}_A)$$

paso 3. Relación de pesos entre A y B:

$$(3) \quad W_B = (b * PM_B / a * PM_A) * W_A \quad \text{al sustituir (2) en (3):}$$

$$(4) \quad W_B = (b * PM_B / a * PM_A) * \left[ (n * PM_A / 100.09) * C_{O_A} \right] * V$$

Esta ecuación es importante, pues nos relaciona la cantidad de reactivo necesario, para remover una determinada concentración de la impureza A, a partir de la relación estequiométrica de la reacción. El reactivo dosificado al reactor es el  $Ca(OH)_2$  y el que interesa calcular es el CaO.

paso 4. Conforme  $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$  ;  $W_{CaO} = (PM_{CaO} / PM_{Ca(OH)_2}) * W_B$

Finalmente la fórmula general para el consumo de cal en función de una concentración de la impureza a eliminar A, es:

$$W_{CaO} (\text{mg}) = (PM_{CaO} / PM_{Ca(OH)_2}) * (b * B / a * A) * \left[ (n * PM_A / 100.09) * C_{O_A} \right] * V$$

donde  $W_{CaO}$  está expresado en mg de cal.

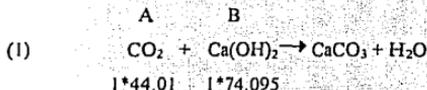
Al sustituir los valores correspondientes de "a" y "b" estequiométricos tienden a anularse los valores de  $Ca(OH)_2$  con "B" y "A" con  $PM_A$ , no se eliminan en esta fórmula general, para hacer hincapié en la importancia de sustituir correctamente el valor de n en el factor para traducir  $ppm_x$  a  $ppm_x$  (como carbonato de calcio) y respetar al 100% la estequiometría de la reacción conforme los valores de "a" y "b", conforme el tipo de reacción que tenga lugar.

Aplicaciones de la fórmula general:

$$W_{CaO} \text{ (mg)} = (PM_{CaO} / PM_{Ca(OH)_2}) * ("b * B" / "a * A") * \left[ (n * PM_A / 100.09) * C_{O_A} \right] * V$$

en:

REACCIONES QUÍMICAS PARA LA REMOCIÓN DE DUREZA CARBONATADA  
Y NO CARBONATADA (MgSO<sub>4</sub>), MEDIANTE EL USO DE CAL



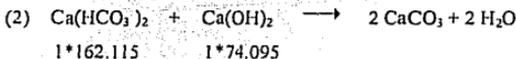
$$W_{CaO} \text{ (mg)} = (PM_{CaO} / PM_{Ca(OH)_2}) * ("b * B" / "a * A") * \left[ (n * PM_A / 100.09) * C_{O_A} \right] * V$$

$$W_{CaO} = (56.08 / (74.095)) * ("1 * 74.095" / "1 * 44.01") * \left[ (1) * C_{O_A} \right] * 1$$

$$W_{CaO} = (56.08 / 44.01) * C_{O_A};$$

$$W_{CaO} = 1.274256 * C_{O_A}$$

NOTA - En el caso del CO<sub>2</sub> no se acostumbra transformar ppm a ppm por lo que f = 1

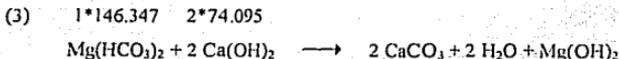


$$W_{CaO} \text{ (mg)} = (PM_{CaO} / PM_{Ca(OH)_2}) * ("b * B" / "a * A") * \left[ (n * PM_A / 100.09) * C_{O_A} \right] * V$$

$$W_{CaO} = (56.08 / 74.095) * (1 * 74.095 / 1 * 162.115) * (1 * 162.115 / 100.09) * C_{O_A} * 1$$

$$W_{CaO} = (56.08 / 100.09) * C_{O_A}$$

$$W_{CaO} = (0.560296) * C_{O_A}$$

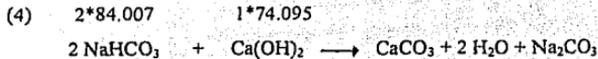


$$W_{CaO} \text{ (mg)} = (PM_{CaO} / PM_{Ca(OH)_2}) * ("b * B" / "a * A") * \left[ (n * PM_A / 100.09) * C_{O_A} \right] * V$$

$$W_{CaO} = (56.08 / 74.095) * (2 * 74.095 / 1 * 146.347) * \left[ (1 * 146.347 / 100.09) * C_{O_A} \right] * 1$$

$$W_{CaO} = (56.08 * 2 / 100.09) * C_{O_A} \quad \text{así:}$$

$$W_{CaO} = 1.1205915 * C_{O_A}$$

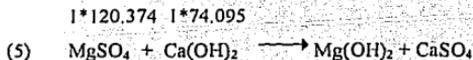


$$W_{CaO} (\text{mg}) = (PM_{CaO} / PM_{Ca(OH)_2}) * ("b * B" / "a * A") * [ (n * PM_A / 100.09) * C_{O_A} ] * V$$

$$W_{CaO} = (56.08 / 74.095) * (1 * 74.095 / 2 * 84.007) * [ (2 * 84.007 / 100.09) * C_{O_A} ] * 1$$

$$W_{CaO} = (56.08 / 100.09) * C_{O_A}$$

$$W_{CaO} = 0.560296 * C_{O_A}$$



$$W_{CaO} (\text{mg}) = (PM_{CaO} / PM_{Ca(OH)_2}) * ("b * B" / "a * A") * [ (n * PM_A / 100.09) * C_{O_A} ] * V$$

$$W_{CaO} = (56.08 / 74.095) * (1 * 74.095 / 1 * 120.374) * [ (1 * 120.374 / 100.09) * C_{O_A} ] * 1$$

$$W_{CaO} = (56.08 / 100.09) * C_{O_A}$$

$$W_{CaO} = 0.560296 * C_{O_A}$$

#### CONSUMO GLOBAL DE CAL

(1)                      (2)                      (3)

$$W_{CaO_r} = 1.274256 * C_{O_{CO_2}} + 0.560296 * C_{O_{Ca(OH)_2}} + 1.105915 * C_{O_{Mg(OH)_2}}$$

$$+ 0.560296 * C_{O_{NaHCO_3}} + 0.560296 * C_{O_{MgSO_4}}$$

(4)                      (5)

$$W_{CaO_r} = 1.27426 * C_{O_{CO_2}} + 0.5603 [ C_{O_{Ca(OH)_2}} + 2 * C_{O_{Mg(OH)_2}} + C_{O_{NaHCO_3}} + C_{O_{MgSO_4}} ]$$

#### CONSUMO DE CARBONATO DE SODIO PARA LA REACCIÓN:

1 \* 136.142    1 \* 105.989



$$W_{Na_2CO_3(mg)} = ("b * B" / "a * A") * [ (n * PM_A / 100.09) * C_{O_A} ] * V$$

$$W_{Na_2CO_3(mg)} = (1 * 105.989 / 1 * 136.142) * [ (1 * 136.142 / 100.09) * C_{O_A} ] * 1$$

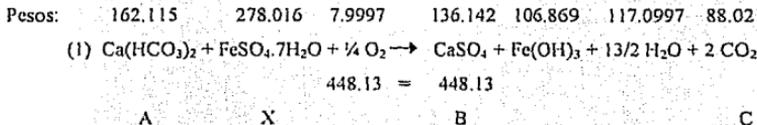
$$W_{Na_2CO_3(mg)} = (105.989 / 100.09) * C_{O_A}$$

$$W_{Na_2CO_3(mg)} = (1.05894) * C_{O_A}$$

En todas las fórmulas se supone una reacción total, en caso de una reacción parcial, se tendrá una  $Co_A$  de entrada y una  $Cr_A$  a la salida y lo que reacciona será  $\nabla C_A$ , entonces, para todos los casos debe de sustituirse  $\nabla C_A$  en lugar de  $C_{O_A}$ .

#### ESTEQUIOMETRÍA PARA EFECTUAR LA CORRECCIÓN DE CONSUMO DE REACTIVOS (CAL Y CARBONATO DE SODIO) DEBIDO A LA ADICIÓN DE COAGULANTES INORGÁNICOS (SULFATO FERROSO)

El sulfato ferroso, baja el pH del sistema donde se aplica, al disminuir la alcalinidad, ya que puede reaccionar con cualesquiera de los tres bicarbonatos existentes, bicarbonatos de calcio, magnesio y sodio. Para este estudio se considera el primero, ya que el bicarbonato de calcio es el que se encuentra en mayor proporción que los otros dos y además porque su solubilidad reportada es menor. Dicho de otra manera, es el más insoluble de los tres y por lo tanto es el que tendería a precipitar primero al ocurrir la siguiente reacción base:



Si X = miligramos de sulfato ferroso heptahidratado que participa en la reacción y A es la cantidad de alcalinidad que reacciona para producir B sulfato de calcio + C bióxido de carbono.

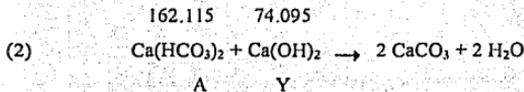
Consideración:

Se supone que la reacción se efectúa al 100% debido a que las dosificaciones de coagulante (sulfato ferroso) son bajas (de 10 a 40 ppm) comparadas con las concentraciones de bicarbonatos existentes en el sistema, que son mucho mayores.

Del análisis de la reacción (1), resultan tres implicaciones:

1. La cal que originalmente reacciona con el bicarbonato de calcio presente en el agua, es menor, ya que como se observa, parte de esta dureza temporal reacciona con el cuagulante, por lo tanto

RESTAR AL TOTAL DE CAL QUE REACCIONA EN EL REACTOR

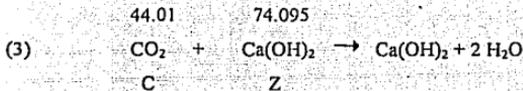


Donde Y, es la cantidad de cal que debe restarse al consumo global en el reactor.

$Y = A * (74.094/162.115)$  y de (1)  $A = X * (162.115/278.016)$ , al sustituir:

$$Y = X * (162.115/278.016) * (74.094/162.115) = X * (74.094/278.016)$$

2. La reacción genera bióxido de carbono que consume el reactivo óxido de calcio (cal):



Donde Z, es la cantidad de cal extra adicional que debe suministrarse al reactor.

$Z = C * (74.095/44.01)$  y de (1)  $C = X * (2*44.01/278.016)$ , al sustituir:

$$Z = X * (2*44.01/278.016) * (74.095/44.01) = X * (2*74.095/278.016)$$

RESULTADO NETO: (Consumo adicional - disminución de cal reactante) de (2) y (3)

$$\text{Consumo adicional} = Z - Y = X * \frac{2*74.095}{278.016} - X * \frac{74.094}{278.016}$$

$$= (X*74.095/278.016) * (2-1) = X * (74.095/278.016)$$

$$\text{Consumo adicional de CaO} = X * (74.095/278.016) \text{ g}_{\text{Ca(OH)}_2} * (56.08/74.095)$$

$$\boxed{\text{Consumo adicional de CaO} = X * (56.08/278.016)} \quad (\text{en unidades de masa: g o mg})$$

Resultado neto de las implicaciones 1 y 2.

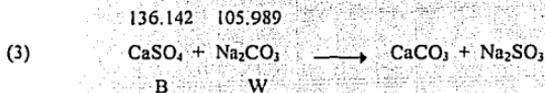
Consumo adicional de CaO =  $X * (56.08/278.016)$  (en unidades de masa)

P. ej., se dosifica coagulante sulfato ferroso heptahidratado: a) 10 ppm y b) 20 ppm  
Si se toma una unidad de volumen de 1 L y unidades de peso en mg:

a) Consumo adicional de CaO =  $10 * (56.08/278.016) = 2.017$  (3.6 ppm)

b) Consumo adicional de CaO =  $20 * (56.08/278.016) = 4.034$  (7.2 ppm)

Implicación 3.- La generación de sulfato de calcio (dureza permanente) implica consumo adicional del reactivo carbonato de sodio.



donde  $W = B * (105.989/136.142)$  y de (1)  $B = X * (136.142/278.016)$ , al sustituir:

$$W = X * (136.142/278.016) * (105.989/136.142) = X * (105.989/278.016)$$

Cantidad adicional de reactivo carbonato de sodio requerido por la adición de coagulante:

$$W = X * (105.989/278.016)$$

$$W = (\text{unidades de masa: g o mg})$$

P.ej. se dosifica a) 10 ppm, b) 20 ppm de coagulante sulfato ferroso heptahidratado

Si se toma una unidad de volumen de 1 L y unidades de masa en mg:

a) Consumo adicional de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 10 * (105.989/278.016) = 3.812$  (3.6 ppm)

b) Consumo adicional de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 20 * (105.989/278.016) = 7.625$  (7.2 ppm)

## C3

**DESARROLLO MATEMÁTICO PARA DETERMINAR LA CANTIDAD  
DE REACTIVO ÓXIDO DE MAGNESIO PARA EMPLEAR EN LA  
REMOCIÓN DE SÍLICE**

Fuente de información: Datos experimentales reportados en la gráfica 2-9 de la pág. 21 del libro Drew Principles of Industrial Water Treatment (ver bibliografía).

PASO 1. Se toma una base de eficiencia de remoción de 60% y enseguida se toman de la gráfica pares de valores de contenido de sílice en la carga, como sílice remanente en el efluente tratado. Con estos dos valores se tiene gráficamente la cantidad de  $Mg^{++}$  iónico precipitado.

NOTA.- En este punto es importante hacer notar que en las pruebas de laboratorio, se elimina prácticamente todo el magnesio, en el cual, se obtuvo la más alta eficiencia de remoción; además, el hidróxido de magnesio es la especie más insoluble del sistema (10 ppm).

Por lo tanto, se considera que prácticamente todo el magnesio dosificado se precipita.

PASO 2. Manteniendo la eficiencia de remoción de 60% se seleccionan varios juegos de valores de la gráfica para obtener diferentes cantidades de  $Mg$  iónico precipitado (el  $Mg$  iónico está reportado como  $CaCO_3$ , en este caso  $Mg^{++}$  (recordar la convención adoptada, cualquier especie química subrayada, está indicada como si fuera carbonato de calcio).

Se define a la eficiencia de remoción de sílice como:

$$\eta = ((SiO_2)_{ENTRADA} - (SiO_2)_{SALIDA}) / (SiO_2)_{ENTRADA} = (SiO_2)_{REMOVIDA} / (SiO_2)_{ENTRADA}$$

En todos los casos  $\eta = 60\%$  variando ( $\text{SiO}_2$ ) entrada al reactor y ( $\text{SiO}_2$ ) salida para obtener valores de  $\text{Mg}^{++}$  iónico precipitado.

PASO 3. Se define:

Cantidad de sílice removida = Carga de sílice \* eficiencia de remoción  $\eta$

$$(1) \quad \boxed{\text{remoción} = \text{carga} * 0.6}$$

P.ej. Para una carga al reactor de 35 ppm de sílice,

con una eficiencia de remoción = 0.6

$$\text{remoción} = 35 * 0.6 = 21$$

La cantidad de sílice removida (que se va con el magnesio iónico precipitado, dando la formación de lodos) es de 21.

Para facilidad de graficar los nuevos datos a extrapolar, se define:

$$(2) \quad R = \frac{\text{Mg}^{++} \text{ iónico precipitado}}{\text{remoción}} = \frac{\text{Mg}^{++} \text{ iónico precipitado}}{\text{Carga de sílice} * 0.6}$$

Con los datos gráficos y la ecuación (2), se tiene el siguiente conjunto de pares de valores:

Como valores de  $X = R$  y valores de  $Y = \text{Carga de sílice al reactor}$

PASO 4. Con el conjunto de pares de valores se grafican seis puntos, que indican la tendencia de la curva, así como conocer el valor de R, para cualquier carga de sílice al reactor.

PASO 5. Se extrapolan valores de X y Y para las cargas altas de sílice reales en el reactor.

PASO 6. Se obtiene la ecuación que represente todos los puntos experimentales y extrapolados  $Y = f(X)$ , donde, para cada valor de Y (carga de sílice al reactor, se obtendrá un valor de R y se conocerá finalmente lo buscado:

$$\text{mg de MgO (a dosificar)} = \text{Mg}^{++} \text{ precipitado} * (R * \text{Carga de sílice} * 0.6 * (40.3114 / 100.09))$$

## PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

Pares de valores experimentales tomados de la gráfica y pares de valores extrapolados.

Empleando "software especializado" para tal fin, se alimentan los datos experimentales y conforme la tendencia de los puntos, se obtienen los datos extrapolados.

X = R (Mg pdo/SiO <sub>2</sub> )	y valores de Y = Carga de sílice al reactor:
Experimentales:	
14.25	10
11.31	15
9.47	20
8.67	25
7.78	30
7.27	35
Extrapolados:	
6.5 / 6.0	46.89 / 57.42
5.5 / 5.0	70.15 / 85.08
4.5 / 4.0	102.21 / 121.56
3.5 / 3.0	143.10 / 166.86
2.5	192.81
2.4	198.27
2.37	199.92

Al graficar los puntos experimentales y extrapolados, se obtiene una curva que se ajusta bien a un polinomio de quinto grado, cuyas constantes son las siguientes:

$$B_0 = 352.258; B_1 = -69.17743; B_2 = 0.5135818; B_3 = 0.8272948; B_4 = -0.688923 \text{ y } B_5 = 0.001678.$$

Ahora se calculan los puntos con la ecuación correspondiente y se comparan con los datos experimentales leídos y extrapolados:

prueba polinomial	Valores calculados		experimen tales:	Diferencias:	
	4º orden:	5º orden:			
0.5	319.3979555	317.896839	318.68	0.5154601	0.613341201
1	284.0662716	284.3542323	283.9	0.027646245	0.206326982
1.5	251.0604873	252.103509	251.33	0.072637095	0.598316241
2	220.4096144	221.5272448	220.97	0.314032021	0.310521767
2.5	192.1281375	192.9235542	192.81	0.464936469	0.012894561
3	166.216014	166.5123835	166.855	0.408303108	0.117386066
3.5	142.6586741	142.4418029	143.104	0.198315157	0.438505008
4	121.4270208	120.7942992	121.558	0.017155551	0.583238912
4.5	102.4774299	101.5930683	102.216	0.068345593	0.388043942
5	85.75175	84.8083075	85.079	0.452592563	0.07327443
5.5	71.1773025	70.36350834	70.146	1.063584847	0.04730988
6	58.6668816	58.1417488	57.418	1.559705251	0.523812326
6.5	48.1187543	47.99198592	46.89	1.50983713	1.214372965
7.27	35.4396556	35.99406478	35	0.193297044	0.988164796
7.78	29.21282878	30.15507323	30	0.619638537	0.024047706
8.67	21.93440969	23.19138292	25	9.397843949	3.271095728
9.47	18.58825679	19.53521818	20	1.993018886	0.216022144
11.31	17.6868104	15.70853817	15	7.218950131	0.502026336
14.25	9.546343031	9.907318187	10	0.205804645	0.008589918
				26.30110432	10.13729091
				4º grado	5º grado

En la tabla anterior, se observa que la menor desviación es para el polinomio de quinto grado, donde los valores calculados son muy cercanos a los datos considerados como verdaderos. La gráfica de estos puntos es casi idéntica (no se reporta la gráfica, debido a que la línea que representa los puntos del polinomio y la línea de los datos experimentales están prácticamente empalmadas).

La ecuación final es :

$$(3) \quad Y = B_0 + B_1X + B_2X^2 + B_3X^3 + B_4X^4 + B_5X^5$$

Donde el valor de Y = Carga de sílice al reactor expresada en ppm de SiO<sub>2</sub> y el valor de la X, representa la relación R, definida por la ec. (2).

Al sustituir el valor de las constantes:

$$(4)Y = 352.258 - 69.17743 * X + 0.513582 * X^2 + 0.827295 * X^3 - 0.68892 * X^4 + 0.001678 * X^5$$

Enseguida se presenta el problema de resolver la ecuación (4) para el valor de X. Todo lo hasta aquí mencionado está contemplado en el "software" del simulador, incluyendo el módulo diseñado para resolver el valor de X, dado cualquier valor de Y.

El método de convergencia, está asegurado para el intervalo de valores lógicos de la carga de sílice al reactor, para un valor mínimo, hasta un valor máximo tolerable. Para cualquier dato mal dado en el "Input" (datos de entrada), el programa está protegido y vuelve a preguntar el valor correcto de la carga. Con esto, se protege el programa de cualquier problema de desbordamiento del sistema.

Enseguida se presenta el programa del simulador realizado en lenguaje Qbasic, que es accesible a la mayoría de los ingenieros que puedan operar la planta Cal - carbonato y que deseen auxiliarse del simulador.

Se diseñó para que inicialmente pregunte datos de fácil acceso para el usuario y, una vez capturada toda la información, genera el resumen de todos los resultados que se pensaron fueran de utilidad para los responsables del manejo de los reactores de este tipo de plantas de tratamiento.

C4

## PROGRAMA QBASIC

```

1 PRINT ""
2 PRINT "*****"
3 PRINT "*****PROCESOS DE ABLANDAMIENTO POR PRECIPITACION*****"
4 PRINT "*****(REMOCION DE DUREZA Y SILICE)*****"
5 PRINT "*****"
6 PRINT "***** TRATAMIENTO DE AGUAS INDUSTRIALES *****"
10 PRINT "*****"
20 PRINT "***** SIMULADOR DE LOS PROCESOS DE *****"
30 PRINT "***** ABLANDAMIENTO POR *****"
40 PRINT "***** PRECIPITACION *****"
50 PRINT "*****"
60 PRINT "***** REALIZADO *****"
70 PRINT "*****"
80 PRINT "***** EN LA *****"
90 PRINT "*****U.N.A.M.***"
100 PRINT "***** Y *****"
110 PRINT "*****PEMEX*****"
120 PRINT "*****"
130 PRINT "*****"
140 PRINT ""
150 PRINT ""
151 PRINT ""
152 PRINT ""
153 PRINT ""
154 INPUT "Desca.trabajar.en.este.simulador$="; Desca.trabajar.en.este.simulador$
156 IF Desca.trabajar.en.este.simulador$ = "SI" GOTO 160
158 IF Desca.trabajar.en.este.simulador$ = "NO" GOTO 5000 : 159 PRINT ""
160 PRINT "INFORMACION DE LOS PROCESOS DE ABLANDAMIENTO POR PRECIPITACION "
170 PRINT " EN AGUA CRUDA DE SUMINISTRO Y AGUAS RESIDUALES "
180 PRINT ""
190 PRINT " * DISTRIBUCION DE COMPUESTOS MAS INSOLUBLES EN EL AGUA A TRATAR"
192 PRINT ""
194 PRINT " * CONTENIDO DE IONES OXIDRILOS, CARBONATOS Y BICARBONATOS EN EL"
195 PRINT " EFLUENTE TRATADO" : 196 PRINT ""
200 PRINT " * CONSUMO TEORICO ESTEQUIOMETRICO DE CAL Y CARBONATO DE SODIO"
204 PRINT " (corregido por adiccion de coagulante inorganico FeSO4) " : 206 PRINT ""
210 PRINT " * CONSUMO TEORICO DE OXIDO DE MAGNESIO "
220 PRINT " (TOMANDO UNA BASE DE REFERENCIA, PARA LA REMOCION DE SILICE "
222 PRINT ""
230 PRINT " * EXCESO DE REACTIVOS REQUERIDOS PARA LA REMOCION ALCANZADA "
232 PRINT ""
240 PRINT " * COSTO DE REACTIVOS PARA LA CALIDAD DE AGUA ALCANZADA "
242 PRINT ""
250 PRINT " * EFICIENCIA DE REMOCION DE DUREZA"
260 PRINT " * EFICIENCIA DE REMOCION DE SILICE " : 262 PRINT ""
270 PRINT " * EFICIENCIA DE PRODUCCION DEL REACTOR-CLARIFICADOR "
290 PRINT ""
292 INPUT "Tiene. Ud. listos. sus. datos. de. laboratorio$="; Tiene. Ud. listos. sus. datos. de. laboratorio$
293 PRINT ""

```

```

294 CLS
300 PRINT " PROPORCIONAR INFORMACION BASICA INCLUYENDO ANALISIS QUIMICO "
310 PRINT "          ELEMENTAL DEL AGUA A TRATAR          "
320 PRINT ""
330 PRINT ""
340 INPUT "Dureza.total          ="; Dureza.total
350 INPUT "Dureza.de.calcio      ="; Dureza.de.calcio
360 INPUT "Alcalinidad          ="; Alcalinidad: GOTO 366
365 PRINT "RECTIFIQUE EL VALOR DEL CONTENIDO DE SILICE EN LA CARGA AL REACTOR"
366 INPUT "Silice              ="; Silice
370 INPUT "ppmCO2              ="; ppmCO2
392 PRINT ""
400 PRINT "DAR EN % LA PUREZA DE LOS REACTIVOS"
402 PRINT ""
410 INPUT "Pureza.de.la.cal      ="; Pureza.de.la.cal
420 INPUT "Pureza.del.carbonato.de.sodio ="; Pureza.del.carbonato.de.sodio
430 INPUT "Pureza.del.oxido.de.magnesio ="; Pureza.del.oxido.de.magnesio
440 INPUT "Pureza.del.sulfato.ferroso   ="; Pureza.del.sulfato.ferroso
444 PRINT ""
450 INPUT "ppm.de.cal.dosificada      ="; ppm.de.cal.dosificada
460 INPUT "ppm.de.carbonato.de.sodio.dosificado ="; ppm.de.carbonato.de.sodio.dosificado
470 INPUT "ppm.de.oxido.de.magnesio.dosificado ="; ppm.de.oxido.de.magnesio.dosificado
480 INPUT "ppm.de.coagulante.dosificado      ="; ppm.de.coagulante.dosificado
482 PRINT "programado para usar como coagulante, sulfato ferroso heptahidratado"
490 INPUT "ppm.de.floculante.dosificado      ="; ppm.de.floculante.dosificado
492 INPUT "Tiene.Ud.listos.sus.costos.de.reactivos$="; Tiene.Ud.listos.sus.costos.de.reactivos$
493 CLS
494 PRINT ""
500 INPUT "Costo.por.kg.de.cal          ="; Costo.por.kg.de.cal
510 INPUT "Costo.por.kg.de.carbonato.de.sodio ="; Costo.por.kg.de.carbonato.de.sodio
520 INPUT "Costo.por.kg.de.oxido.de.magnesio ="; Costo.por.kg.de.oxido.de.magnesio
530 INPUT "Costo.por.kg.de.coagulante      ="; Costo.por.kg.de.coagulante
540 INPUT "Costo.por.kg.de.floculante      ="; Costo.por.kg.de.floculante
544 PRINT ""
550 INPUT "litros.por.segundo.tratados      ="; litros.por.segundo.tratados
554 PRINT ""
560 INPUT "Dureza.total.del.efluente.tratado ="; Dureza.total.del.efluente.tratado
570 INPUT "Silice.en.el.efluente.tratado   ="; Silice.en.el.efluente.tratado
571 PRINT "Conforme el analisis quimico del efluente tratado dar"
572 PRINT "valores de titulacion, para F y M (vire a la fenolftaleina y al ana.metilo)"
573 INPUT "F="; F
574 INPUT "M="; M
575 PRINT ""
576 PRINT "GRACIAS es toda la informacion que necesito"
577 PRINT ""
578 INPUT "Desca.los.resultados$="; Desca.los.resultados$
579 CLS
580 INPUT "pH.del.efluente.tratado      ="; pH.del.efluente.tratado
590 INPUT "Dureza.de.calcio.final        ="; Dureza.de.calcio.final
600 INPUT "Alcalinidad.final              ="; Alcalinidad.final
610 Dureza.de.magnesio = Dureza.total - Dureza.de.calcio
620 IF Dureza.de.calcio < Alcalinidad GOTO 660
630 IF Alcalinidad < Dureza.de.calcio GOTO 640
640 Bicarbonato.de.calcio = Alcalinidad

```

650 GOTO 2010  
 658 GOTO 680  
 660 Bicarbonato.de.calcio = Dureza.de.calcio  
 670 GOTO 2032  
 680 IF Alcalinidad > Dureza.total GOTO 760  
 690 IF Alcalinidad = Dureza.total GOTO 760  
 700 IF Alcalinidad > Dureza.de.calcio GOTO 740  
 710 Bicarbonato.de.magnesio = 0  
 720 GOTO 2040  
 730 GOTO 820  
 740 Bicarbonato.de.magnesio = Alcalinidad - Dureza.de.calcio  
 750 GOTO 2050  
 758 GOTO 820  
 760 Bicarbonato.de.magnesio = Dureza.de.magnesio  
 770 GOTO 2052  
 820 IF Alcalinidad > Dureza.total GOTO 860  
 830 Bicarbonato.de.sodio = 0  
 840 GOTO 2060  
 850 GOTO 880  
 860 Bicarbonato.de.sodio = Alcalinidad - Dureza.total  
 870 GOTO 2070  
 880 IF Dureza.total > Alcalinidad GOTO 940  
 890 Dureza.total.permanente = 0  
 900 Dureza.sulfato.de.magnesio = 0  
 910 Dureza.sulfato.de.calcio = 0  
 920 GOTO 2080  
 940 Dureza.total.permanente = Dureza.total - Alcalinidad  
 950 GOTO 2090  
 960 Dureza.sulfato.de.calcio = Dureza.de.calcio - Bicarbonato.de.calcio  
 970 GOTO 2100  
 980 IF Dureza.de.magnesio > Bicarbonato.de.magnesio GOTO 1030  
 990 Dureza.sulfato.de.magnesio = 0  
 1000 GOTO 2110  
 1010 GOTO 1056  
 1030 Dureza.sulfato.de.magnesio = Dureza.de.magnesio - Bicarbonato.de.magnesio  
 1040 GOTO 2120  
 1056 W = (1.27426 \* ppmCO2 + .5603 \* (Bicarbonato.de.calcio + 2 \* Bicarbonato.de.magnesio + Bicarbonato.de.sodio + Dureza.sulfato.de.magnesio))  
 1060 Wt = W + ((ppm.de.coagulante.dosificado) \* (56.08 / 278.016))  
 1070 miligramos.de.cal = (Wt / Pureza.de.la.cal) \* 100: GOTO 4000  
 1080 Wc = (1.058937 \* Dureza.total.permanente):  
 1090 Wad = ppm.de.coagulante.dosificado \* (105.989 / 278.016)  
 1100 miligramos.de.carbonato.de.sodio = (Wc + Wad) \* (100 / Pureza.del.carbonato.de.sodio): GOTO 2170  
 1110 GOTO 3001  
 1111 REFERENCIA = Oxido.de.magnesio  
 1114 REM "Esta referencia esta basada en extrapolacion de datos experimentales tomando un 60% de remocion de silice"  
 1116 REM "Bibliografia: DREW Treatment for cooling water "  
 1120 miligramos.de.oxido.de.magnesio=REFERENCIA\* (100 / Pureza.del.oxido.de.magnesio): GOTO 2180  
 1130 miligramos.de.sulfato.ferroso=ppm.de.coagulante.dosificado\* (100 / Pureza.del.sulfato.ferroso): GOTO 2190  
 1140 miligramos.de.floculante = ppm.de.floculante.dosificado: GOTO 2200

1150 Porcentaje.exceso.de.cal.Empleado = (ppm.de.cal.dosificada - miligramos.de.cal) \* (100 / miligramos.de.cal); GOTO 2210  
 1160 Porcentaje.exceso.de.carbonato.Empleado = (ppm.de.carbonato.de.sodio.dosificado - miligramos.de.carbonato.de.sodio) \* (100 / miligramos.de.carbonato.de.sodio); GOTO 2220  
 1170 Porcentaje.exceso.de.MgO.Empleado = (ppm.de.oxido.de.magnesio.dosificado - miligramos.de.oxido.de.magnesio) \* (100 / miligramos.de.oxido.de.magnesio); GOTO 2230  
 1180 Costo.de.la.cal = Costo.por.kg.de.cal \* ppm.de.cal.dosificada \* litros.por.segundo.tratados \* (86400 / 1000000); GOTO 2248  
 1190 Costo.del.carbonato.de.sodio = Costo.por.kg.de.carbonato.de.sodio \* ppm.de.carbonato.de.sodio.dosificado \* litros.por.segundo.tratados \* .0864; GOTO 2280  
 1200 Costo.del.oxido.de.magnesio = Costo.por.kg.de.oxido.de.magnesio \* ppm.de.oxido.de.magnesio.dosificado \* litros.por.segundo.tratados \* .0864; GOTO 2290  
 1210 Costo.del.coagulante = Costo.por.kg.de.coagulante \* ppm.de.coagulante.dosificado \* litros.por.segundo.tratados \* .0864; GOTO 2300  
 1220 Costo.del.floculante = Costo.por.kg.de.floculante \* ppm.de.floculante.dosificado \* litros.por.segundo.tratados \* .0864; GOTO 2310  
 1230 Costo.total = Costo.de.la.cal + Costo.del.carbonato.de.sodio + Costo.del.oxido.de.magnesio + Costo.del.coagulante + Costo.del.floculante; GOTO 2330  
 1240 Eficiencia.de.remocion.dureza.total = (Dureza.total - Dureza.total.del.efluente.tratado) \* (100 / Dureza.total); GOTO 2350  
 1250 Eficiencia.de.remocion.silice = (Silice - Silice.en.el.efluente.tratado) \* (100 / Silice); GOTO 2370  
 1260 Eficiencia.de.produccion = (litros.por.segundo.tratados / 158) \* 100; GOTO 2380  
 1360 PRINT ""

2010 PRINT " \*\*\*\*\* RESULTADOS \*\*\*\*\* "  
 2012 PRINT ""  
 2020 PRINT " \* DISTRIBUCION DE COMPUESTOS QUIMICOS MAS INSOLUBLES EN EL AGUA: "  
 2030 PRINT "Bicarbonato.de.calcio ="; Bicarbonato.de.calcio; GOTO 658  
 2032 PRINT " \*\*\*\*\* RESULTADOS \*\*\*\*\* "  
 2033 PRINT " \* DISTRIBUCION DE COMPUESTOS QUIMICOS MAS INSOLUBLES EN EL AGUA: "  
 2034 PRINT "Bicarbonato.de.calcio ="; Bicarbonato.de.calcio; GOTO 680  
 2040 PRINT "Bicarbonato.de.magnesio = 0 "; GOTO 730  
 2050 PRINT "Bicarbonato.de.magnesio ="; Bicarbonato.de.magnesio; GOTO 758  
 2052 PRINT "Bicarbonato.de.magnesio ="; Bicarbonato.de.magnesio; GOTO 820  
 2060 PRINT "Bicarbonato.de.sodio = 0"; GOTO 850  
 2070 PRINT "Bicarbonato.de.sodio ="; Bicarbonato.de.sodio; GOTO 880  
 2080 PRINT "Dureza total permanente = 0 (como Ca/Mg-SO4/Cl) "; GOTO 1056  
 2090 PRINT "Dureza total permante ="; Dureza.total.permanente; GOTO 960  
 2100 PRINT "Dureza sulfato.de.calcio ="; Dureza.sulfato.de.calcio; GOTO 980  
 2110 PRINT "Dureza sulfato.de.magnesio = 0 (como Mg-SO4/Cl) "; GOTO 1010  
 2120 PRINT "Dureza sulfato.de.magnesio ="; Dureza.sulfato.de.magnesio; GOTO 1056  
 2121 PRINT ""  
 2130 PRINT ""  
 2140 PRINT "REQUERIMIENTOS ESTEQUIOMETRICOS EN BASE A 1 litro de agua"  
 2150 PRINT " "  
 2154 GOTO 4000  
 2155 INPUT "Desea.continuar\$="; Desea.continuar\$

```

2156 IF Desea.continuar$ = "SI" GOTO 4000
2157 IF Desea.continuar$ = "NO" GOTO 5000
2158 IF Desea.continuar$ = "no" GOTO 5000
2159 PRINT "REQUERIMIENTOS TEORICOS ESTEQUIOMETRICOS EN BASE A 1 L"
2160 PRINT "miligramos.de.cal" ="; miligramos.de.cal: GOTO 1080
2170 PRINT "miligramos.de.carbonato.de.sodio" ="; miligramos.de.carbonato.de.sodio: GOTO 1110
2180 PRINT "miligramos.de.oxido.de.magnesio" ="; miligramos.de.oxido.de.magnesio: GOTO 1130
2190 PRINT "miligramos.de.sulfato.ferroso" ="; miligramos.de.sulfato.ferroso: GOTO 1140
2200 PRINT "miligramos.de.floculante" ="; miligramos.de.floculante: GOTO 1150
2210 PRINT "Porcentaje.exceso.de.cal.empleado" ="; Porcentaje.exceso.de.cal.empleado: GOTO 1160
2220 PRINT "Porcentaje.exceso.de.carbonato.empleado" ="; Porcentaje.exceso.de.carbonato.empleado:
GOTO 1170
2230 PRINT "Porcentaje.exceso.de.MgO.empleado" ="; Porcentaje.exceso.de.MgO.empleado: GOTO 1180
2240 PRINT ""
2248 INPUT "Deseas.costos.y.eficiencias$="; Deseas.costos.y.eficiencias$
CLS
2250 PRINT " ***** COSTOS ***** "
2260 PRINT " EL COSTO EN $/DIA ES: "
2270 PRINT " Costo.de.la.cal" ="; Costo.de.la.cal: GOTO 1190
2280 PRINT " Costo.del.carbonato.de.sodio" ="; Costo.del.carbonato.de.sodio: GOTO 1200
2290 PRINT " Costo.del.oxido.de.magnesio" ="; Costo.del.oxido.de.magnesio: GOTO 1210
2300 PRINT " Costo.del.coagulante" ="; Costo.del.coagulante: GOTO 1220
2310 PRINT " Costo.del.floculante" ="; Costo.del.floculante: GOTO 1230
2320 PRINT ""
2330 PRINT " Costo.total" ="; Costo.total: GOTO 1240
2340 PRINT " "
2350 PRINT " EN PORCIENTO "
2360 PRINT " Eficiencia.de.remocion.dureza.total" ="; Eficiencia.de.remocion.dureza.total: GOTO 1250
2370 PRINT " Eficiencia.de.remocion.silice" ="; Eficiencia.de.remocion.silice: GOTO 1260
2380 PRINT " Eficiencia.de.produccion" ="; Eficiencia.de.produccion: GOTO 1270
2390 PRINT " ": GOTO 2510

2510 PRINT " ***** DESEA OTRO CALCULO ? *****"
2530 INPUT "Otro$="; Otro$
2540 IF Otro$ = "SI" GOTO 340
2550 IF Otro$ = "si" GOTO 340
2560 IF Otro$ = "NO" GOTO 2580
2570 PRINT " "
2580 PRINT " ***** "
2590 PRINT " * FUE UN PLACER SERVIRLE, HASTA LUEGO ** "
2600 PRINT " ***** "
2610 PRINT " "
2620 PRINT " "
2630 PRINT " "
2640 PRINT " "
2650 PRINT "Última revisión: Miércoles 20 de Septiembre de 1995"
5000 END

```

```

3001 REM "MODULO DE AYUDA PARA CALCULAR R=(Mg precipitada/SiO2 removida) EN
FUNCION DE LA Carga de SiO2 al reactor"
3002 REM "A PARTIR DE LA EXTRAPOLACION DE DATOS EXPERIMENTALES, DE DONDE SE
OBTIENE UN POLINOMIO DE 5º GRADO Y "
3003 REM "CORRELACIONAR X=R CON Y=CARGA DE SILICE AL REACTOR"
3020 j = .45
3030 i = .01
3040 j = j + i
3050 X = j
3060 K = 352.258-69.17743 * X+.513582 * X ^2 + .827295 * X ^3 - .068892 * X ^4 + .001678 * X ^5 - Silice
3070 REM "CANDADO PARA EVITAR DESBORDAMIENTO"
3080 IF K < -1000 GOTO 365
3090 IF K > 1000 GOTO 365
3100 IF K > .0001 GOTO 3030
3110 Magnesio.precipitado = X * Silice * .6
3130 Oxido.de.magnesio = Magnesio.precipitado * (40.3114 / 100.09)
3140 GOTO 1111

4000 REM "MODULO PARA EVALUAR EL CONTENIDO DE CO3=, HCO3- Y OH-, EN"
4001 REM "LA COMPOSICION DEL EFLUENTE"
4004 PRINT "CONTENIDO DE IONES OH- , CO3= , Y HCO3- EN EL EFLUENTE TRATADO"
4010 Alcalinidad.total = M
4050 IF F = 0 GOTO 4100
4060 IF F < .5 * M GOTO 4200
4070 IF F = .5 * M GOTO 4300
4080 IF F > .5 * M GOTO 4400
4090 IF F = M GOTO 4500
4100 PRINT "Iones.oxhidrilo      = 0"
4110 PRINT "Iones.carbonato      = 0"
4120 Iones.bicarbonato = M
4130 PRINT "Iones.bicarbonato    ="; Iones.bicarbonato: GOTO 4540
4200 PRINT "Iones.oxhidrilo      = 0"
4210 Iones.carbonato = 2 * F
4220 PRINT "Iones.carbonato      ="; Iones.carbonato
4230 Iones.bicarbonato = M - 2 * F
4240 PRINT "Iones.bicarbonato    ="; Iones.bicarbonato: GOTO 4540
4300 PRINT "Iones.oxhidrilo      = 0"
4310 Iones.carbonato = 2 * F
4320 PRINT "Iones.carbonato      ="; Iones.carbonato
4330 PRINT "Iones.bicarbonato    = 0": GOTO 4540
4400 Iones.oxhidrilo = 2 * F - M
4410 PRINT "Iones.oxhidrilo      ="; Iones.oxhidrilo
4420 Iones.carbonato = 2 * (M - F)
4430 PRINT "Iones.carbonato      ="; Iones.carbonato
4440 PRINT "Iones.bicarbonato    = 0": GOTO 4540
4500 Iones.oxhidrilo = M
4510 PRINT "Iones.oxhidrilo      ="; Iones.oxhidrilo
4520 PRINT "Iones.carbonato      = 0"
4530 PRINT "Iones.bicarbonato    = 0": GOTO 4540
4540 PRINT "Alcalinidad.total    ="; Alcalinidad.total: GOTO 2159 / END.

```

## D-1

## PROCESOS DE CLARIFICACIÓN, COAGULACIÓN Y FLOCULACIÓN

### COAGULACIÓN

La coagulación es empleada para la remoción de contaminantes suspendidos o en forma coloidal. Los coloides están presentes como partículas en un rango de 0.1 a 1 nm o sea de  $10E-7$  a  $10E-8$  cm. Estas partículas no sedimentan y no pueden ser removidas por procesos convencionales de tratamiento físico.

Los coloides presentes en aguas no tratadas pueden ser:

- **HIDROFÓBICOS** (arcillas). No poseen afinidad por el medio líquido y carecen de estabilidad en presencia de electrolitos y son fácilmente susceptibles a la coagulación.
- **HIDROFÍLICOS** (proteínas). Exhiben una marcada afinidad por el agua.

El agua adsorbida retarda la floculación y frecuentemente requiere especial tratamiento para alcanzar una coagulación efectiva.

Los coloides poseen propiedades eléctricas las cuales crean fuerzas de repulsión e impiden la aglomeración y sedimentación.

Los iones estabilizadores son fuertemente adsorbidos en una capa fija interior, la cual provee a la partícula una carga que varía con la valencia y el número de iones adsorbidos.

Los iones de una carga opuesta forman una capa exterior difusa, la cual es contenida cerca de la superficie mediante fuerzas electrostáticas.

El potencial  $\psi$  ( $\psi$ ) es definido como la caída de potencial entre la interface del coloides y el cuerpo de la solución.

El potencial zeta ( $\zeta$ ) es la caída de potencial entre el plano geométrico de la partícula (slipping plane) y el cuerpo de la solución y está relacionado con la carga de partícula y el espesor de la doble capa.

El espesor de la doble capa ( $x$ ) es inversamente proporcional a la concentración y la valencia de un electrolito no especificado.

Las fuerzas atractivas de van der Waals son efectivas en la proximidad de la partícula coloidal.

La estabilidad de un coloide es debida a las fuerzas electrostáticas repulsivas y, en el caso de coloides hidrofílicos, a la solvatación en la cual una sobrecubierta de agua retarda la coagulación.

### POTENCIAL ZETA

Ya que la estabilidad de un coloide es inicialmente debido a fuerzas electrostáticas, la neutralización de estas cargas son necesarias para inducir la floculación y la precipitación.

Aunque no es posible medir el potencial  $\psi$ , el potencial zeta puede ser determinado y por lo tanto la magnitud de la carga y el grado de estabilidad resultante puede ser medido también.

El potencial zeta es función de:

- La velocidad de la partícula.
- La constante dieléctrica y la viscosidad del medio.
- Potencial aplicado por unidad de longitud de la celda.
- Movilidad electroforética<sup>(1)</sup>

Para usos prácticos, simplificando se puede determinar:

- El potencial zeta =  $12.8 \cdot EM$  donde EM = movilidad electroforética.

El potencial zeta es determinado por medición de la movilidad de la partícula coloidal a través de una celda, vista en un microscopio.

Ya que usualmente habrá variaciones estáticas en la movilidad de una partícula individual, alrededor de 20 o 30 valores deberán ser promediados para cualquier determinación.

<sup>(1)</sup> Efecto electroforético - Efecto retardado de la movilidad de un ion en una solución electrolítica sujeta a un gradiente de potencial.

La magnitud del potencial zeta para el agua y coloides no tratados, se ha encontrado en un valor promedio de -16 a -22 mV en un rango de -12 a -40 mV.

El potencial zeta no se ve afectado para un rango de pH de 5.5 a 9.5

El potencial zeta es reducido mediante:

1. Cambio en la concentración de los iones.
2. Adición de iones de carga opuesta.

Puesto que la gran mayoría de los coloides en aguas de desecho industrial poseen una carga negativa, el potencial zeta es reducido y la coagulación es inducida por la adición de cationes con alta valencia.

En la precipitación de óxido arsenioso, el poder de precipitación debido a la efectividad de la valencia de cationes es:  $\text{Na(I)} : \text{Mg(II)} : \text{Al(III)} = 1:63:570$

La coagulación óptima ocurrirá cuando el potencial zeta sea cero, esto es definido como EL PUNTO ISOELÉCTRICO. La coagulación efectiva usualmente ocurrirá en un intervalo de potencial zeta de +/- 0.5 mV.

## MECANISMO DE LA COAGULACIÓN

La coagulación resulta de dos mecanismo básicos:

1. COAGULACIÓN PERICINÉTICA o ELECTROCINÉTICA - En el cual el potencial zeta es reducido por iones o coloides de carga opuesta a un nivel menor de las fuerzas de atracción de van der Waals.
2. COAGULACIÓN ORTOCINÉTICA - En la cual se agregan micelas y forman grupos mediante la cual se aglomeran las partículas coloidales.

La adición de cationes de valencia alta, disminuyen la carga de partícula y la distancia efectiva de la doble capa, de esta manera reduce el potencial zeta.

A medida que el coagulante se disuelve, los cationes sirven para neutralizar la carga negativa sobre el coloide. Esto ocurre antes de la formación visible del floculo en el mezclador rápido y el "revestimiento" del coloide es efectivo en esta fase. Microfloculos son entonces formados los cuales retienen una carga positiva en el intervalo ácido, debido a la absorción de iones  $H^+$ . Estos microfloculos también sirven para neutralizar y cubrir la partícula coloidal. En esta fase la adsorción de superficie es también activa.

Los coloides inicialmente no adsorbidos son removidos por entrapamiento en el floculo.

Se ha propuesto una secuencia deseada de operación para una efectiva coagulación:

1. Puede adicionarse inicialmente bicarbonato, ya que tiene la ventaja de proveer alcalinidad sin elevar el pH
2. Las sales férricas o de aluminio deben adicionarse enseguida, ya que cubren al coloide con  $Al^{3+}$  o  $Fe^{3+}$  y ahora se tienen microfloculos cargados positivamente
3. Al final se puede adicionar la sílice activada y/o un polielectrolito para fortalecer el floculo y controlar el potencial zeta
4. Después de la adición del álcali y del coagulante es recomendado un rápido mezclado de 1 a 3 min seguido de la floculación por un tiempo aproximado de 20 ó 30 min.
5. La adición de un POLÍMERO CATIONICO provoca desestabilización y puede conducir al sistema, al punto isoelectrico sin un cambio significativaivo en el pH.

Aunque los polímeros son más caros, son de 10 a 15 veces más efectivos que los coagulantes inorgánicos.

## PROPIEDADES DE LOS COAGULANTES

El uso de un mol de coagulante  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ , en presencia de hidróxido de calcio, produce 3 moles de dureza temporal (sulfato de calcio).

El flocúlo de este coagulante inorgánico es menos soluble a valores de pH de aproximadamente 7

El flocúlo tiene una carga POSITIVA a valores de pH menores de 7.5 y carga NEGATIVA a valores de pH arriba de 8.2.

Entre estos límites la carga del flocúlo es una mezcla.

Altas dosificaciones de coagulante inorgánico, usados en el tratamiento de algunos desechos industriales pueden conducir por todos lados a una postprecipitación de flocúlos del coagulante a base de aluminio, dependiendo del pH de la floculación.

Las sales férricas son también comúnmente usadas como coagulantes, pero tienen la desventaja de que su manejo es más difícil.

El hidróxido férrico es producido en un intervalo de pH de 3 a 13:



LA CARGA DEL FLÓCULO ES POSITIVA EN UN INTERVALO ÁCIDO Y ES NEGATIVO EN EL ALCALINO; EXISTE MEZCLA DE CARGAS EN EL INTERVALO DE 6.5 - 8.0

La presencia de aniones alterará el intervalo de floculación efectiva. El ion sulfato incrementa el intervalo ácido, pero decrementa el alcalino. El ion cloruro incrementa el intervalo ligeramente hacia ambos extremos.

La cal no es un verdadero coagulante, pero reacciona con los bicarbonatos para precipitar carbonato de calcio y con ortofostato, precipita hidroxiapatita de calcio.

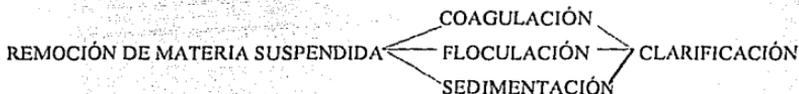
El hidróxido de magnesio precipita a niveles altos de pH; una buena clarificación usualmente requiere la presencia de hidróxido de magnesio gelatinoso, pero esto hace el lodo más difícil de manejar para eliminar el agua contenida.

### AYUDA-COAGULANTES

La adición de algunos compuestos químicos puede incrementar la coagulación.

### CLARIFICACIÓN

El agua para la industria requiere de la remoción de MATERIA SUSPENDIDA, la cual si consiste de grandes partículas puede sedimentarse por gravedad y si tiene partículas no sedimentables, generalmente de naturaleza coloidal, requiere de los sistemas ya mencionados.



### PASOS DE LA CLARIFICACIÓN

Partículas finamente divididas suspendidas en el agua se repelen unas a otras, debido a que en la mayor parte de su superficie están CARGADAS NEGATIVAMENTE.

Para conseguir la aglomeración se requiere de los siguientes pasos:

**COAGULACIÓN.** Se consigue con la adición de sales inorgánicas, como las de hierro. Estas sales inorgánicas neutralizan las cargas de las partículas causando turbidez y también hidrolizándose para formar precipitados insolubles los cuales atrapan partículas.

La coagulación puede también efectuarse mediante la adición de polímeros orgánicos solubles en agua, con numerosos sitios ionizados para neutralizar las cargas de las partículas.

**FLOCULACIÓN.** Es la aglomeración de partículas desestabilizadas, formando grandes conglomerados, mediante la adición de polímeros orgánicos de alto peso molecular.

Estos polímeros incrementan el tamaño del flóculo mediante ENLACES DE SITIOS CARGADOS o mediante PUENTES MOLECULARES.

### COAGULANTES INORGÁNICOS

Los coagulantes de hierro son sales ácidas que bajan el pH del agua tratada por hidrólisis. Dependiendo de la alcalinidad y del pH del agua cruda a tratar, un álcali como la cal puede ser adicionado para contrarrestar la depresión del pH causada por la adición del coagulante primario. La hidrólisis de la sal de hierro juega un papel muy importante en el proceso de la coagulación.

Variaciones en el pH afectan la carga superficial de la partícula y la precipitación de flóculos durante la coagulación.

Flóculos de hidróxidos de Al y Fe precipitan mejor a los niveles de pH en que es mínima la solubilidad del coagulante.

Sin embargo, la mejor clarificación no siempre coincide con el óptimo pH para la formación del flóculo del hidróxido. También los hidróxidos de Al y Fe incrementan el volumen de lodos, lo que aumenta el problema de su disposición.

La óptima coagulación con sales de aluminio, y mínima solubilidad de los flóculos ocurren en un pH entre 6 y 7.

Los coagulantes de sales de Fe, se usan con mas éxito en un intervalo mas amplio de pH (entre 5 y 11).

SI SE USAN COMPUESTOS FERROSOS, ES NECESARIA LA OXIDACIÓN A ION FÉRRICO PARA UNA COMPLETA PRECIPITACIÓN: ESTO REQUIERE ADICIÓN DE CLORO O AJUSTE DE pH.

Formación del coagulante hidróxido férrico:



### FLOCULANTES o POLIELECTROLITOS (polímeros orgánicos solubles)

Hay varios tipos de floculantes:

- ANIÓNICOS. Forman sitios de carga negativa a lo largo de la cadena.
- CATIONICOS. Forman sitios de carga positiva a lo largo de la cadena.
- NO IÓNICOS. Forman sitios leves de carga negativa a lo largo de la cadena polimérica.

Una características de los coagulantes primarios es la siguiente:

- Los de tipo polimérico cationicos tienen un peso molecular relativamente bajo (< 500,000). La densidad de carga catiónica es muy elevada (disponibilidad de sitios cargados positivamente).

Una característica de los floculantes es:

- Son denominados también ayuda-coagulantes y pueden ser cationicos, aniónicos o no iónicos, y sus pesos moleculares pueden ser tan grandes como de  $50 \times 10^6$  g/g-mol (daltons)

Para una partícula dada, existe un peso molecular ideal y una densidad de carga ideal, para una óptima coagulación.

Existe también una óptima densidad de carga y un peso molecular para una floculación más eficiente.

Debido a que las suspensiones no son uniformes normalmente, se requieren pruebas específicas para encontrar el coagulante y floculante con el intervalo más amplio de acción.

### COAGULANTES PRIMARIOS (POLIELECTROLITOS)

Son polielectrolitos (ligeros) CATIONICOS, exhiben fuerte ionización catiónica y su peso molecular típico es de menos de 500,000. Cuando se usan como coagulantes primarios, absorben partículas, reduciendo las cargas negativas de repulsión, ESTOS NO SON PARTICULARMENTE EFECTIVOS COMO FLOCULANTES.

El uso de polielectrolitos permite la clarificación del agua sin la precipitación de hidróxidos adicionales de los sólidos formados por los coagulantes inorgánicos y el pH del agua no se afecta.

La eficiencia de la coagulación por uso de coagulantes polielectrolitos, depende de:

- La naturaleza de las partículas.
- La cantidad de turbidez.
- La energía de reacción disponible durante la coagulación.

Con baja turbidez en el influente (carga al reactor), más turbulencia o mezclado es requerido para alcanzar la máxima neutralización de cargas.

Las aguas crudas con menos de 10 UNT, no son clarificadas al usar solamente un polímero catiónico. Se obtienen mejores resultados con una combinación de sales inorgánicas y un polímero catiónico.

Los clarificadores en línea deben ser considerados cuando se tratan aguas con baja turbidez.

En aguas que tengan de 10 a 60 UNT, se obtienen mejores resultados cuando son tratadas con coagulantes inorgánicos y polímeros (floculantes) catiónicos.

Las aguas con más de 60 UNT, se pueden tratar únicamente con un coagulante primario polimérico.

El uso de polímero orgánico, ofrece varias ventajas sobre el uso de coagulantes inorgánicos, como p.ej.:

- La cantidad de lodos producidos durante la clarificación, puede ser reducido desde un 50 a un 90%
- La cantidad de lodos producidos contienen menos productos químicos y pueden ser secados más fácilmente
- No afecta el pH, no requiere consumo adicional de cal
- No incrementa el contenido en la concentración de sólidos disueltos totales.  
(por ejemplo, 1 ppm de sal de aluminio incrementa en 0.45 ppm los iones sulfatos)

El uso de coagulantes inorgánicos puede ocasionar arrastre de Fe en el efluente del clarificador. Por lo tanto, la eliminación de coagulantes inorgánicos pueden minimizar el depósito de Fe en los filtros, unidades de intercambio iónico y sistemas de enfriamiento.

### AYUDA-COAGULANTES (FLOCULANTES)

En ciertos casos, un exceso de coagulante primario (ya sea inorgánico, polímero o combinación de ambos), puede ser alimentado para promover grandes tamaños de flóculo e incrementar la velocidad de asentamiento. Sin embargo, en algunas aguas aún con altas dosificaciones de coagulante primario no producirá la claridad del efluente deseado.

Un ayuda-coagulante polimérico adicionado después del coagulante primario, puede desarrollar un gran flóculo a bajos niveles de tratamiento, reduciendo la cantidad de coagulante primario requerido.

Generalmente, las poliacrilamidas aniónicas de muy alto peso molecular, son los ayuda-coagulantes más efectivos. Tipos no iónicos o cationes han demostrado éxito en algunos sistemas clarificadores.

Esencialmente, los polímeros causan una aglomeración rápida donde los flóculos son más cohesivos y se sedimentan más rápidamente.

Los polímeros de alto peso molecular, actúan sobre los sólidos suspendidos más efectivamente.

Los ayuda-coagulantes han sido probados con bastante éxito en ablandamientos por precipitación y clarificación, alcanzando mejorar en las velocidades de asentamiento y precipitación alcanzando una aceptable claridad del agua.

### SELECCIÓN DE COAGULANTES Y ALIMENTACIÓN PARA LA CLARIFICACIÓN EN LÍNEA

Para escoger el coagulante polimérico y la velocidad de la alimentación, debe considerarse el diseño del equipo y la turbidez del agua a tratar.

PARA LA MAYOR PARTE DEL AGUA, EL USO DE COAGULANTES POLIMÉRICOS CATIÓNICOS ES SUFICIENTE, SIN EMBARGO, LA ADICIÓN DE UN POLÍMERO ANIÓNICO DE ALTO PESO MOLECULAR (FLOCULANTE) MEJORA LA EFICIENCIA DE FILTRACIÓN.

### PRUEBAS DE COAGULACIÓN

El análisis del agua cruda a tratar no es muy útil en la predicción de las condiciones de coagulación.

Los coagulantes químicos y las velocidades de alimentación apropiadas deben seleccionarse de acuerdo a la experiencias de operación con una simulación de clarificación a escala de laboratorio.

Las pruebas de jarra es la forma más efectiva de simular la clarificación química.

### OBJETIVOS DE LAS PRUEBAS

1. Permite la comparación de varias combinaciones químicas (todas las cuales están sujetas a condiciones hidráulicas idénticas)
2. Puede observarse los efectos de la duración en una rápida y lenta intensidad de mezclado.
3. Se puede determinar el óptimo programa químico
4. Es posible establecer el correcto orden de adición

### LAS MEDICIONES MÁS CRÍTICAS EN LAS PRUEBAS DE JARRA SON:

1. La óptima dosificación del coagulante y floculante
2. pH
3. Tamaño del floculo
4. Características de sedimentación
5. Tiempo de formación del floculo
6. Claridad final del agua

PARA SIMULAR LA CIRCULACIÓN DE LODOS, EL LODO FORMADO EN UNA SERIE DE PRUEBAS DE JARRA (o lodos formados de un clarificador en operación), PUEDE SER ADICIONADO A LA SIGUIENTE PRUEBA DE JARRA.

LOS RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE JARRA SON RELATIVOS Y SON NECESARIOS FRECUENTES AJUSTES A ESCALA COMPLETA DE LA OPERACIÓN DE LA PLANTA.

Para un monitoreo y control de la planta, puede ser usado un detector en la corriente para un control retroalimentador (feedback) en línea.

Las mediciones del Potencial Z han sido usadas experimentalmente para predecir los requerimientos de coagulante y niveles óptimos de pH.

Debido a que las técnicas de medición requieren aparatos especiales y un técnico experimentado, el potencial zeta, no ha venido a ser práctico para control industrial en las plantas de clarificación. Este argumento mencionado es válido hasta finales de 1993. En la actualidad existen equipos modernos que miden el potencial Z y pueden ajustar la dosificación requerida, como en el caso de efectuar una titulación potenciométrica, solo que en este caso se grafica el potencial Z (medido en mV, contra mL de coagulante dosificado), donde el equivalente al punto de inflexión en una titulación, ahora lo es el punto isoeléctrico del agua analizada.

### ADICIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS

El método más eficiente para la adición de agentes químicos coagulantes varía conforme el tipo de agua y el sistema usado y debe ser estudiado mediante pruebas de jarra.

Una secuencia usual sería:

1. Uso de coagulantes primarios inorgánico y/o polimérico
2. Ajuste de pH con agentes químicos
3. Uso de un ayuda-coagulante

Aguas con alto contenido de materia orgánica, requieren cantidades altas de coagulante primario. El cloro puede ser usado para ayudar a la coagulación, ya que ésta se favorece mediante la oxidación de contaminantes orgánicos (los cuales tienen propiedades dispersantes).

La cloración, previa a la coagulación, reduce el consumo de coagulantes primarios.

CUANDO UN COAGULANTE INORGÁNICO ES USADO, LA ADICIÓN DE AGENTES QUÍMICOS PARA EL AJUSTE DEL pH debe hacerse previo al uso del coagulante para establecer el pH apropiado del sistema.

TODOS LOS REACTIVOS QUÍMICOS DEL TRATAMIENTO (con excepción de los floculantes) DEBEN SER ADICIONADOS DURANTE LA MÁXIMA TURBULENCIA DE MEZCLADO DEL AGUA A TRATAR Y UN MEZCLADO RÁPIDO ES REQUERIDO, MIENTRAS LOS COAGULANTES IÓNICOS SON ADICIONADOS ASEGURANDO UNIFORMIDAD DE ADSORCIÓN DEL CATION SOBRE EL MATERIAL SUSPENDIDO.

UNA ALTA VELOCIDAD DE MEZCLADO ES ESPECIALMENTE IMPORTANTE CUANDO SE ADICIONAN POLÍMEROS CATIONICOS USADOS COMO COAGULANTES PRIMARIOS. SIN EMBARGO, CUANDO SE USE FLOCULANTE (AYUDA-COAGULANTE), SE DEBE EVITAR UNA ALTA VELOCIDAD DE MEZCLADO PARA PREVENIR INTERFERENCIAS CON LA FUNCIÓN DE PUENTE DEL POLÍMERO Y ÚNICAMENTE UNA TURBULENCIA MODERADA ES REQUERIDA PARA GENERAR EL CRECIMIENTO DEL FLÓCULO.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Para muchos trabajos de tesis se torna, en muchos casos, difícil su búsqueda y localización. En este caso se presenta lo contrario. Es importante hacer notar, que el tema de tesis presentado, tiene una variedad muy extensa de información. Ahora el problema es la selección de la misma. Enseguida se presenta la bibliografía seleccionada en base a la calidad, claridad de exposición de sus autores y, sobre todo, la aplicación específica en el trabajo expuesto.

### BIBLIOGRAFÍA BASE

REFERENCIA :	TEMAS :
1. Betz Laboratories Inc. <i>BETZ HANDBOOK INDUSTRIAL WATER CONDITIONING</i> . 1a. edición (1942) - Capítulo 3 9a edición (1991) - Capítulo 7, pág. 38	Procesos de ablandamiento en frío, en tibia y en caliente. Torres de enfriamiento. Coagulación y clarificación.
2. Eskel Nordell. <i>WATER TREATMENT FOR INDUSTRIAL AND OTHER USES</i> . - (1956) Reinhold Publishing Co 3a. edición Capítulo 18, pág. 527	Procesos de ablandamiento. Solubilidades. Principios de operación. Reactores de lecho suspendido. Efectos de la temperatura para la remoción de sílice. Estequiometría del sulfato ferroso.
3. James W. McCoy. <i>CHEMICAL ANALYSIS OF INDUSTRIAL WATER</i> . 1a. edición (1969) Chemical Publishing Co Capítulo I, pág. 5	Principios químicos del tratamiento del agua. (equilibrio químico y relaciones de alcalinidad).
6. Stacy L. Daniels. <i>AGENTES FLOCULANTES DESCRIPCIÓN DEL PROCESO</i> . AICHE Symposium Series (1974) American Institute of Chemical Engineers - Núm. 136 - Volumen 70 pág. 266	Procesos de coagulación y floculación.
4. The American Water Works Association, Inc. A handbook of public water supplies <i>WATER QUALITY AND TREATMENT</i> . 3a. edición - (1965) Mc Graw Hill Book Co. Capítulo 9, pág. 313.	Reacciones y estequiometría del proceso químico Cal - carbonato. Disposición final de lodos.
5. W. Wesley Eckenfleder, Jr. <i>INDUSTRIAL WATER POLLUTION CONTROL</i> . 2a. edición (1989) Mc Graw Hill - Capítulo 4, pág. 84	Mecanismos de coagulación.

## BIBLIOGRAFÍA SECUNDARIA

7. R. Norris Shreve and Joseph A. Brink, Jr.- *CHEMICAL PROCESS INDUSTRIES*.  
4a. edición (1977) - Mc Graw Hill. - Capitulo 3
8. American Society for Testing and Materials - MÉTODOS ASTM  
Edición 1993 - Tomos 11.1 y 11.2
9. A.E.Greenberg - L.S. Clesceri-A.D.Eaton - *STANDAR METHODS FOR THE  
EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER* - 18a. edición (1992)
10. J.B. Pierce - *QUÍMICA DE LA MATERIA*  
2a. reimpression.(1975) - Publicaciones Cultural, S.A.
11. Gilbert H. Ayres - ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO  
reimpression. 1975 - Harla, S. A. de C. V.
12. Drew Chemical Corporation - *DREW PRINCIPLES OF INDUSTRIAL WATER  
TREATMENT* - 1a. edición (1977) (datos experimentales remoción de sílice)
13. Perry and Chilton. *CHEMICAL ENGINEERS HANDBOOK*  
5a. edición - McGraw-Hill
14. Glasstone Samuel. *TERMODINÁMICA PARA QUÍMICOS*.  
5a. edición 1967 - Ediciones Aguilar
15. Willard - Merritt - Dean. - *MÉTODOS INSTRUMENTALES DE ANÁLISIS*  
4a. edición (1981) - C.E.C.S.A.
16. R.M.Felder-R.W.Rousseau. *PRINCIPIOS BÁSICOS DE LOS PROCESOS  
QUÍMICOS* (1978) John Wiley & Sons, Inc.
17. Donald Q. Kern. *PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR*  
14a. edición (1965) - C.E.C.S.A.
18. Alkis Constantinides. *APPLIED NUMERICAL METHODS WITH PERSONAL  
COMPUTERS*  
1a. edición (1987) - McGraw Hill Chemical Engineering Series.

**POR EL AMOR QUE VIENE DEL CIELO, LO PLASMA EN TI  
Y LO QUE HEMOS CREADO**

**CON TODO MI AMOR PARA:**

**OLI**

**DIANA MONTSERRAT**

**JOSUE ALBERTO Y**

**MARIO ELIAS**