

14 2e1



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ALTERNATIVAS DE SOLUCION AL PROBLEMA DE CONTAMINACION POR LICORES DE DECAPADO

Trabajo Monográfico de Actualización

PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
PRESENTADA POR:
DANIEL BEJAR MOSCONA

FALLA DE ORIGEN



MEXICO, D. F.

1990

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

1. INTRODUCCION	1
2. GENERALIDADES	9
2.1 LA INDUSTRIA DEL HIERRO Y DEL ACERO	9
2.2 UBICACION DE LA PLANTA Y CARACTERISTICAS DE LA ZONA	14
2.3 DESCRIPCION DEL PROCESO	20
2.4 INFORMACION DISPONIBLE SOBRE LOS EFLUENTES	24
3. ALTERNATIVAS DE SOLUCION	29
3.1 NEUTRALIZACION	30
3.1.1 Generalidades y selección del agente alcalino	30
3.1.2 Técnicas de neutralización y evaluación de algunos agentes alcalinos	30
3.2 REUTILIZACION	47
3.2.1 Fundamentos	48
3.2.2 Clasificación	56
3.2.3 Tratamiento por evaporación	57
3.2.4 Tratamiento por enfriamiento	64
3.2.5 Uso de los subproductos	74
3.3 DISPOSICION Y USO SIN TRATAMIENTO	76
3.3.1 Recuperación de suelos salinos en el Valle de Texcoco	76

3.3.2	Agente reductor de cromatos	82
3.3.3	Disposición controlada	83
3.4	OTRAS SOLUCIONES	84
3.4.1	Sistema de decapado y recuperación con HCl	84
3.4.2	Recuperación por resina de intercambio iónico	89
3.4.3	Recuperación por electrodialisis	91
3.4.4	Sistema de decapado con solución neutra	92
3.4.5	Sistema de decapado mecánico	96
4.DISCUSION Y ANALISIS DE LA INFORMACION		97
4.1	COMPARACION ENTRE LOS PROCESOS DE DECAPADO-RECICLADO CON H_2SO_4 Y HCl	97
4.2	COMPARACION DE LOS DISTINTOS PROCESOS DE RECUPERACION DE H_2SO_4	100
4.3	ANALISIS DE LA DISPOSICION DIRECTA DE LOS LICORES AGOTADOS	104
4.4	LINEAMIENTOS PARA LA SELECCION DEL METODO DE TRATAMIENTO	106
4.5	COSTOS DE INVERSION PARA LOS PROCESOS DE RECUPERACION Y DE NEUTRALIZACION	115
4.6	COSTOS DE OPERACION PARA LOS PROCESOS DE RECUPERACION, NEUTRALIZACION Y CONTRATACION	117
5.	RECOMENDACIONES Y CONCLUSIONES	125
APENDICE (EJEMPLO)		132
BIBLIOGRAFIA		144

INDICE DE FIGURAS Y TABLAS

FIGURAS

2-1	Localización de la industria en estudio	15
3-1	Proceso de neutralización	32
3-2	Decantabilidad de los lodos	36
3-3	Distintas condiciones de neutralización con cal	42
3-4	Diagrama de solubilidad del FeSO_4 en soluciones de H_2SO_4	49
3-5	Diagrama de fases de tres componentes: H_2SO_4 - FeSO_4 - H_2O	51
3-6	Proceso por evaporación a bajas presiones	59
3-7	Proceso por evaporación con torre de aspersión	61
3-8	Proceso por evaporación con combustión sumergida	63
3-9	Proceso por enfriamiento con cristalizador al vacío	66
3-10	Proceso por enfriamiento con fluido refrigerante en contacto indirecto	67
3-11	Proceso por enfriamiento en cascada	69
3-12	Proceso por enfriamiento con fluido refrigerante en contacto directo (1)	72
3-13	Proceso por enfriamiento con fluido refrigerante en contacto directo (2)	73
3-14	Diagrama de fases de tres componentes: HCl - FeCl_2 - H_2O	86
3-15	Proceso de regeneración de HCl	88
4-1	Cantidades de H_2SO_4 fresco necesario para preparar los licores de decapado y de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ producido con un sistema de recuperación	110

4-2	Cantidades necesarias de H_2SO_4 y de CaO para un sistema con neutralización de licores ácidos y agua de enjuague	111
4-3	Cantidades de lodos producidos por la neutralización de los licores de decapado	112
4-4	Volumen de licor de decapado/tonelada de acero decapado para los casos de neutralización y contratación	113
4-5	Costo de inversión inicial para diferentes condiciones	118
4.6	Costos de operación anual para tratamiento de licores	120
5-1	Soluciones recomendadas a AHMSA	130
A-1	Sistema de reciclado de licores de decapado con reuso de las aguas de enjuague	138

TABLAS

2-1	Producción de productos laminados no planos por grupos de empresas	12
2-2	Producción de acero por sector	13
2-3a	Análisis de los efluentes (1)	25
2-3b	Análisis de los efluentes (2)	26
2-3c	Análisis de los efluentes (3)	27
3-1	Rapideces de sedimentación de los residuos en el proceso de neutralización con distintos agentes alcalinos	35
3-2	Reactividades de los distintos agentes alcalinos en el proceso de neutralización	37
3-3	Resultados del experimento de factibilidad del proceso de recuperación de licores de decapado	55

4-1a	Base económica de costos de operación para el tratamiento de licores de decapado agotados (1)	121
4-1b	Base económica de costos de operación para el tratamiento de licores de decapado agotados (2)	122
4-1c	Base económica de costos de operación para el tratamiento de licores de decapado agotados (3)	123
4-2	Ejemplo de cálculo	124
A-1	Análisis de una muestra de sulfato ferroso obtenido	139
A-2	Costos de capital para el proceso de recuperación	141



1. INTRODUCCION

Los seres vivos tienen necesidad de adaptarse a su *habitat* para sobrevivir; el ser humano constituye la única excepción ya que ha utilizado su capacidad de raciocinio para adecuar a su conveniencia el medio que lo rodea. Sin embargo en su intento ha alterado el equilibrio natural causando entre otros problemas, la contaminación del ambiente.

En las puertas del siglo XXI, cuando aspectos como industrialización, sobrepoblación, contaminación, crisis energética y alimentaria no pueden ya encasillarse en naciones, pues sus consecuencias no respetan fronteras políticas, son necesarias soluciones globales. Especialistas sobre el tema sostienen que la relación entre estos problemas mundiales es tan estrecha, que controlar uno e ignorar los otros carece de sentido (Chiras 1988).

Los problemas de contaminación se remontan a épocas antiguas, ya en el año 25 A.C. Virtubio postuló que el agua debía estar libre de sustancias tóxicas y perjudiciales, en 1273 Eduardo I sancionó la quema excesiva de hulla en Londres, 33 años después sentenciaron a un hombre a la horca por trasgredir el mandato real, en 1382 Carlos VI de Francia prohibió la emisión de humos malolientes y en el siglo XVIII,

Santa Hildegarda opinó que las aguas del Rin podían producir fluidos nocivos en el cuerpo si se usaban sin hervir (Vizcaino 1975).

En México también los problemas ambientales se remontan a la época prehispánica, como es el caso del sistema agrícola de roza, tumba y quema que muchos historiadores relacionan con la disminución de la producción de alimentos, posible causa de la decadencia del imperio maya. Durante el período colonial, la independencia y el porfiriato los problemas se agudizaron debido, principalmente, a la consolidación de los sistemas hacendarios y a la explotación mineral y forestal a gran escala, pero definitivamente es en la época posrevolucionaria, cuando el desordenado crecimiento urbano y la industrialización han ocasionado que el deterioro ambiental alcance niveles alarmantes.

Actualmente, la mayor parte de los problemas nacionales siguen sin resolverse, ni los que se relacionan con la actividad industrial, ni los que se deben al acelerado crecimiento demográfico, a la concentración anárquica y desordenada de la población en la meseta central o al consecuente aumento de la demanda de alimentos, insumos y servicios. De alguna manera u otra, todos ellos están ligados al proceso de industrialización que se presentó a partir de la segunda guerra mundial y que siguió un modelo de

desarrollo economicista, el cual considera al deterioro ambiental como un costo aceptable del crecimiento.

Como consecuencia de esa política que ya ha demostrado ser inadecuada en todos los países y que en años recientes, en aquellos denominados *desarrollados*, ha sido modificada para proteger el entorno y permitir un avance sostenible; las naciones en vías de desarrollo han caído en una situación muy difícil. México atraviesa ahora por esa delicada etapa en la que, por un lado no posee ni los recursos ni el tiempo para "dañar hoy su medio ambiente y repararlo después" (CMMAD 1988) y por otro enfrenta una grave crisis económica, que le impide aplicar en forma generalizada, las soluciones ideadas e implantadas en los países industrializados.

En particular, existe una gran preocupación respecto a los efectos que sobre suelos, agua y hasta en la atmósfera producen los desechos y efluentes industriales, especialmente porque México es un país con recursos hídricos limitados. Las principales industrias que generan *residuos peligrosos* son la química básica (orgánica e inorgánica), la de los procesos siderúrgicos que emplean chatarra, la de metales básicos no ferrosos, la de tratamiento de superficies, la petrolera y petroquímica y la de plaguicidas.

La industria metalmeccánica no integrada (ver sección 2.1), durante su proceso, realiza una limpieza de la materia prima

por medio de un decapado con soluciones de ácido sulfúrico. Las tinas que contienen el ácido agotado, son hasta ahora descargadas al drenaje municipal sin ningún tratamiento. En el caso de las industrias establecidas en el área metropolitana, el desagüe está conectado a un sistema general de drenaje que abastece con agua residual a dos distritos agrícolas de riego (ver sección 2.2).

La práctica de verter directamente los efluentes ácidos al drenaje se ha podido continuar hasta ahora, debido a que en México el establecimiento de reglamentos y normas para el control de la contaminación son muy recientes y ha sido difícil implantar los mecanismos de control que aseguren su cumplimiento. Además, no es sino hasta hace pocos años que la industria y los ciudadanos han tomado conciencia de los graves efectos de la contaminación.

Los primeros indicios de normas concernientes al cuidado ambiental se manifiestan en la Constitución promulgada en 1917, en el artículo 27 donde se expresa la facultad que tiene la Nación para el control del suelo y el subsuelo; sin embargo, es hasta la década de 1970 cuando en forma explícita se legisla para evitar la contaminación. Entre los aspectos más significativos se pueden señalar los siguientes* :

* Las fechas señaladas se refieren al día de su publicación en el Diario Oficial de la Federación.

— El 6 de julio de 1971 se reforma la fracción XVI del artículo 73 constitucional, con lo que se otorga al Consejo de Salubridad General la facultad para dictar medidas relacionadas al problema.

— El 23 de julio de 1971, se establece la Ley Federal para Prevenir y Controlar la Contaminación Ambiental (LFPCCA).

— El 11 de enero de 1972 se promulga la Ley Federal de Aguas, apendice del artículo 27 constitucional.

— El 29 de enero de 1972, se emite el decreto para la creación de la Subsecretaría del Mejoramiento del Ambiente que depende de la Secretaría de Salubridad y Asistencia, y se le nombra responsable de la resolución de los problemas de contaminación.

— El 29 de marzo de 1973, se publica el reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de Aguas, como parte complementaria de la LFPCCA (Vizcaino 1975).

— El 11 de enero de 1982, se publica la Ley Federal de Protección Ambiental (LFPA), que entra en vigor 30 días después de su aparición en el Diario Oficial abrogando a la ley anterior (LFPCCA).

— El 27 de enero de 1984, se establecen las reformas a la LFPA, según las cuales la responsabilidad sobre su aplicación se le asigna a la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (Sedue) (Brañes 1987).

Finalmente, en el mes de marzo de 1988 fue decretada la ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente —aún vigente—, con una sección dedicada a las corrientes de aguas (artículos 117 a 133). Esta ley se apoya en las llamadas *normas técnicas ecológicas*, donde se especifican los parámetros que deben cumplir los desechos y emisiones de cada sector productivo. Así, las que regulan la composición de los residuos líquidos de la industria metalmeccánica son dos, NTE-CCA-013/88 (industria del hierro y del acero) y NTE-CCA-017/88 (industria de acabados metálicos), publicadas respectivamente el 4 de agosto y 19 de octubre de 1988, en el Diario Oficial. Con esta nueva reglamentación, el gobierno busca acelerar la solución de los problemas más graves y asegurar que a un plazo razonable, las industrias implanten sistemas para el control de sus desechos.

Las limitaciones establecidas afectan principalmente a la pequeña y mediana industria, donde el margen del beneficio no permite realizar el desembolso que se requiere para la adquisición de la tecnología moderna, que no produce en la

mayoría de los casos, ninguna remuneración a corto plazo* ; pero también incide en empresas de mayor envergadura, comúnmente paraestatales. La causa de ello se relaciona con sus criterios administrativos, pues la distribución de los recursos está sujeta a restricciones de tipo burocrático y en muchas ocasiones, este tipo de industrias no disponen a corto plazo del presupuesto necesario para la instauración del equipo anticontaminante (OECD 1977, Pifer y Smith 1986).

No obstante las limitaciones antes señaladas, las plantas San Martín y Lechería que forman parte de la División Sur de Altos Hornos de México S. A. (AHMSA), buscaron establecer sistemas de control para cumplir con la reglamentación vigente (ver sección 2.4) por lo que solicitaron al Programa de Química e Ingeniería Química Ambiental -en el cual participan la Facultad de Química y el Instituto de Geografía de la UNAM-, un estudio para analizar sus efluentes finales y sus descargas de licores ácidos agotados y, con base en los resultados, proponer alternativas viables de solución.

Esta tesis forma parte del citado estudio, tiene el objetivo particular de llevar a cabo una investigación documental, que permita obtener información actual con respecto a lo que se hace y se ha hecho en el mundo para

* La experiencia en otros países es que los controles ambientales a largo plazo han propiciado una mejora de los procesos y por ende un beneficio económico.

solucionar el problema de contaminación por licores de decapado agotados, así como de sugerir la alternativa de solución más adecuada, desde el punto de vista ecológico y económico.

El programa en general, a través de trabajos similares a éste, busca estrechar las relaciones de la Facultad de Química tanto con la industria como con los organismos gubernamentales de México y de otros países encargados de la preservación del medio ambiente, estableciendo vínculos de comunicación y de cooperación mutua. Asimismo, se quiere establecer un nexo de apoyo con la pequeña y mediana industria para encontrar soluciones adecuadas a nivel técnico y económico en cuanto al control eficaz de la emisión de contaminantes. Por último, se pretende poner en contacto a los alumnos recién egresados de la Facultad, con situaciones reales y actuales, lo que promueve el apoyo económico de la industria hacia La Universidad. Por otro lado, esta institución educativa sin fines de lucro, donde tiene lugar la mayor parte de la investigación científica del país, puede y tiene la obligación de cooperar con el gobierno federal en la instauración de medidas que permitan resolver problemas nacionales como la contaminación ambiental.



2. GENERALIDADES

2.1 LA INDUSTRIA DEL HIERRO Y DEL ACERO

En la fabricación de piezas de hierro y acero hay varios procesos involucrados, que van desde la extracción del mineral, hasta el acabado de las piezas para fines especializados. Las industrias siderurgicas pueden clasificarse con base en su actividad productiva, en tres tipos: integradas, semi-integradas y no integradas. Aunque la clasificación no es estricta si permite sistematizar la información, la producción y otros aspectos de este sector.

Las industrias integradas son aquellas que a partir del mineral de hierro efectúan las operaciones de fabricación de hierro primario en altos hornos o reactores de reducción directa. Las operaciones de aceración se realizan en hornos de hogar abierto, de arco eléctrico o al oxígeno, disponen de tratamientos de laminación con lo que se obtienen productos semimanufacturados o terminados totalmente y llevan a cabo operaciones específicas de limpieza y acabados. Las industrias semi-integradas, son aquellas que utilizan como materia prima *pellets*, chatarra de diversos orígenes y hierro colado de importación (SRH 1976). Cuentan con equipo de aceración, generalmente hornos eléctricos de baja capacidad relativa, líneas de laminación y de acabados.

Finalmente, las industrias no integradas también conocidas como laminadoras o troqueladoras, tienen como actividad principal la laminación secundaria de piezas semiterminadas como alambros, barras, *pellets*, etc. Cuentan generalmente con líneas de acabado y revestimientos. Las operaciones de acabado incluyen la remoción de óxidos superficiales mediante agentes corrosivos (decapado), la eliminación de esfuerzos internos del material por medio de tratamientos térmicos y el temple, que le da cierta resistencia (Seyler et al. 1974, SRH 1976).

Las industrias integradas de México en 1976 sólo eran cinco, aportaban el 88% de la producción total del país y se localizaban en las zonas áridas del norte, en cuanto a las industrias semi-integradas y no integradas, eran muy numerosas y se hallaban ubicadas generalmente cerca de los centros de consumo en el Valle de México (SRH 1976).

Según datos proporcionados por la Cámara Nacional del Acero (CANACERO) en su informe de 1988 -el más reciente a la fecha-, México por su producción de acero ocupa el vigesimosegundo sitio a nivel mundial y el segundo en Latinoamérica (después de Brasil). En 1988, el total de las exportaciones superó al de las importaciones en un 6% y los volúmenes de producción rebasaron a los de 1987 en un 1.9%. De la producción nacional de acero, el 54% estuvo a cargo de industrias paraestatales y el 46% restante de la iniciativa privada; en cuanto a la modernización de los procedimientos,

cabe señalar que en 1988 se incrementó la producción a través del proceso por horno eléctrico en un 6.2%.

Para ilustrar los volúmenes de producción de acero de los distintos sectores y de las principales industrias, se muestran las siguientes tablas donde se aprecia que la paraestatal AHMSA, conformada por distintas plantas industriales, es la empresa más fuerte del país.

TABLA 2-1

Producción de productos laminados no planos por
grupos de empresas (miles de toneladas)

AÑO	INTEGRADAS	SEMI INTEGRADAS *	NO INTEGRADAS **	TOTAL
1979	1,572	802	289	2,663
1980	1,747	845	340	2,932
1981	1,833	855	392	3,080
1982	1,613	875	387	2,875
1983	1,721	828	378	2,927
1984	1,889	889	404	3,182
1985	1,706	890	456	3,052
1986	1,920	863	333	3,116
1987	2,018	997	295	3,310
1988 [@]	1,966	1,082	228	3,276

* En los datos de CANACERO llaman a este tipo de industria "micro y mini acerera".

** En los datos de CANACERU llaman a este tipo de industria "relaminadora".

@ - Valores estimados.

TABLA 2-2

Producción de acero por sector
(miles de toneladas)

AÑO	AHMSA	HYLSA	SICARTSA	TAMSA	SEMI INT.*	TOTAL
1979	2,541	1,548	646	421	1,073	6,229
1980	2,272	1,562	792	377	1,179	6,182
1981	2,424	1,775	904	392	1,207	6,702
1982	2,279	1,579	869	383	1,109	6,219
1983	2,227	1,643	1,013	386	1,172	6,441
1984	2,468	1,637	1,028	343	1,226	6,702
1985	2,603	1,671	613	279	1,290	6,456
1986	2,868	1,582	1,192	233	1,096	6,971
1987	3,086	1,662	1,190	485	1,219	7,642
1988 ^e	3,083	1,708	1,131	540	1,327	7,789

* En los datos de CANACERO llaman a este tipo de industria "micro y mini acerera".

^e - Valores estimados

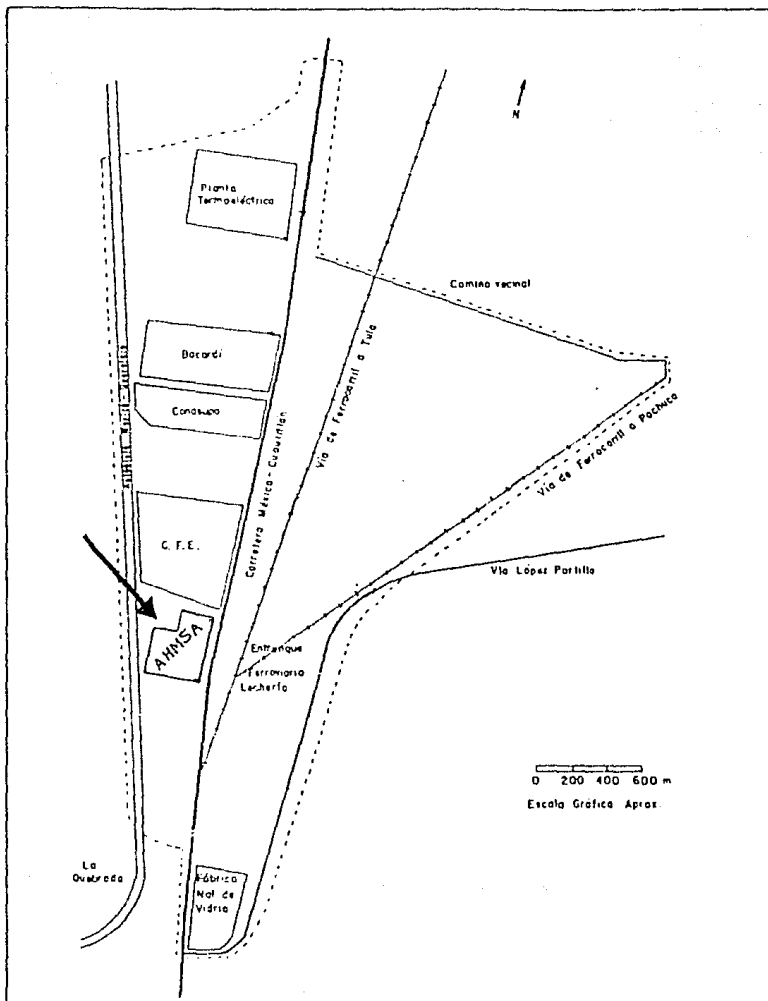
2.2 UBICACION DE LA PLANTA Y CARACTERISTICAS GENERALES DE LA ZONA (Gutiérrez-Ruiz et al. 1987, Valverde et al. 1980)

La planta metalmeccánica en estudio se localiza en la porción sureste del municipio de Tultitlán (ver figura 2-1), una de las once entidades del estado de México que integran el área Metropolitana de la Ciudad de México.

Durante mucho tiempo Tultitlán fue una entidad básicamente agropecuaria, pero a partir de 1950 comenzó a manifestar un crecimiento notable de su población, mismo que estuvo acompañado de un acelerado desarrollo industrial y urbano, la población aumentó de 9,237 habitantes en 1950, a 52,317 en 1970; según censos del Edo. de México. Como consecuencia se produjeron intensos cambios en el uso del suelo y una disminución de las actividades primarias.

El valle de Cuautitlán, donde se localiza el municipio de Tultitlán, es una antigua cuenca lacustre cuaternaria, originada durante los procesos tectónicos y volcánicos que dieron lugar a la cuenca de México, cuando se generaron ambientes lacustres vinculados a cierto tipo de vulcanismo activo. Estas condiciones permitieron la acumulación de algunos centenares de metros de sedimentos arcillosos lagunares interestratificados con depósitos de arenas y gravas provenientes del acarreo fluvial de las laderas vecinas, así como arenas y lavas volcánicas. Los

FIGURA 2-1
Localización de la industria en estudio



sedimentos de origen lacustre alcanzan un espesor de por lo menos 300 m. En forma interrumpida se presentan a profundidades variables, pero a partir de los 50 m, cuerpos de lavas, brechas andesíticas y basálticas, muy fracturadas y alteradas, producto de las explosiones volcánicas del terciario superior y cuaternario. De todos los materiales señalados, los que contienen y transmiten agua en mayor cantidad y con mayor rapidez son los arenosos, gravosos y volcánicos.

Según las condiciones estratigráficas, las características del subsuelo pueden cambiar en forma radical y dentro de distancias cortas debido al medio heterogéneo y discontinuo.

Existen dos tipos de suelos en la zona, básicos y de textura fina; ambos vinculados genéticamente con los lagos cuaternarios. Dominan los versitales y en pequeñas porciones se presentan los solonchak, con más de 15% de saturaciones de sodio intercambiable. Los versitales que se extienden por toda la planicie se encuentran asociados con suelos negros (feozem), son suelos originalmente aptos para la agricultura aunque presentan cierta salinidad.

En cuanto a las características hidrológicas, la zona está limitada al norte y occidente por el parteaguas general del Valle de México que corre por las cimas de las sierras de Monte Alto, Monte Bajo y Tepetzotlán; al sur por el

parteaguas de la Sierra de Guadalupe y al oriente está confinada por el Gran Canal.

Las precipitaciones van disminuyendo de poniente a oriente. El promedio anual (1920-58) en la planicie fue de 677 mm; ello representó un volumen medio anual, en este lapso, de 211 millones de m³.

Las corrientes superficiales más importantes son los ríos Cuautitlán y Tepotzotlán, al norte, que tienen origen en las fuertes precipitaciones que ocurren en las sierras del poniente. Es importante señalar que los niveles estáticos de las corrientes subterráneas, que fluyen de poniente a oriente, han ido disminuyendo debido a la extracción excesiva del agua por las industrias de la zona.

Los efluentes de la industria y de las casas habitación son colectados a través del sistema de drenaje constituido por los siguientes subsistemas, que se clasifican como independientes aunque están comunicados en puntos específicos (DDF 1982, SOGREAH 1987):

— El sistema de Drenaje Profundo está constituido por los interceptores Centro-Poniente, Central y Oriente que se conjugan, formando el Emisor Central que conduce las aguas fuera de la Ciudad de México hacia el norponiente en dirección a Tula, Hidalgo; pero antes de llegar a esta ciudad desemboca en el río del Salto, donde su caudal de aguas

residuales pasa a formar parte del sistema hidrológico del distrito de riego 63.

— El sistema del interceptor Poniente fue puesto en operación en 1960 y colecta las descargas del poniente de la Zona Metropolitana. El flujo se deriva, en parte al interceptor Central y en parte al río Hondo, el cual posteriormente se incorpora al vaso de Cristo, almacenamiento de agua que está conectado con el río de Los Remedios. El interceptor parte del vaso de Cristo, en sección cerrada, hacia la laguna de Zumpango y a través del Tajo de Nochistongo hacia el río del Salto, afluente del río Tula, con lo que su caudal queda también integrado al sistema hidrológico del distrito de riego 63 (Gutierrez 1982).

— El sistema del "Río de la Piedad-Río Churubusco" drena las aguas no recogidas por el interceptor Poniente y las transfiere hacia el oriente de la ciudad. El caudal del río de La Piedad se dirige hacia el Gran Canal y el del río Churubusco hacia el lago de Texcoco. Según SOGREAH (1987), estaba prevista una descarga del río Churubusco hacia el interceptor Central del Drenaje Profundo, actualmente en proceso de ampliación. El río Churubusco colecta adicionalmente las aguas de la zona sur de la ciudad.

— El sistema del Gran Canal de desagüe drena principalmente por bombeo, las aguas de los colectores del centro del ciudad y las aguas del río de la Piedad. En

ausencia de bombeo, las aguas de la zona central se vierten en el interceptor Central. Ya fuera de los límites del Distrito Federal capta las aguas del río de Los Remedios que son reguladas previamente en los vasos de Cristo, Fresno y Carretas. El Gran Canal mide 47.5 km de longitud, se dirige hacia la serranía de Guadalupe y en el km 20 cambia su dirección hacia el noroeste, con rumbo al distrito de riego 88, donde se encuentra ubicada la estación de bombeo que suministra aguas residuales a los cultivos. Atraviesa este distrito y posteriormente se conecta con la laguna de Zumpango y, a través de los túneles de Iquisquiac con el río Salado, que es el afluente más importante del río Tula. La distribución de su caudal en el distrito de riego 63 se lleva a cabo mediante las presas Salitron, Salitrillo y Tlamaco.

— El sistema de colectores de la zona centro atraviesa la ciudad de oriente a poniente, está conectado a los interceptores Central y Centro-Poniente del sistema de Drenaje Profundo. Los gastos derivados hacia los interceptores están limitados por la capacidad de las obras hidráulicas de captación y por la del Drenaje Profundo. Cuando el flujo sobrepasa la capacidad máxima, la evacuación se dirige hacia el Gran Canal.

— Un 74% de la población cuenta con desgués conectados al sistema de alcantarillas que vierte un flujo total de 2,500,000 m³/día.

Existen varias plantas de tratamiento con una capacidad media de $1.6 \text{ m}^3/\text{s}$, que dentro del D.F. tratan una pequeña porción de las aguas para su reuso en el riego de parques y jardines; el resto se conduce al norte a través del sistema general de drenaje (DDF 1982, SOGREAH 1987).

La planta industrial en estudio descarga sus licores ácidos a través de desagües al colector Poniente* que como ya se mencionó, llega en su fase final a formar parte del sistema de hidrológico del distrito de riego 63.

2.3 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

En el tratamiento de hierros y aceros, es necesario limpiar las piezas que se van a transformar para eliminar grasas y óxidos; a esta operación se le llama decapado (pickling en inglés) y la mayoría de las veces se efectúa usando ácido sulfúrico, aunque también puede utilizarse ácido clorhídrico. El uso de H_2SO_4 tiene ciertas desventajas, en comparación con el HCl , pero requiere instalaciones más simples y baratas y se ajusta a los procesos intermitentes o discontinuos (batch en inglés), por lo que su aplicación

* Comunicación personal Ing. José Vázquez, ARMSA División Sur.

-principalmente en las industrias no integradas- es muy frecuente. En el decapado con H_2SO_4 , la concentración del ácido fresco varía del 6 al 15%*, mientras que la composición del baño de desecho del 1 al 5% de ácido libre y del 20 al 25% de $FeSO_4$ (ECE 1981, Haubrich 1976, Kobayashi 1976, Lynman 1964).

En el proceso de decapado, algunas veces se utilizan mezclas de H_2SO_4 y HCl o incluso HNO_3 , cuando el acero tiene una composición y características muy especiales. Al baño de decapado pueden adicionársele inhibidores, como H_3PO_4 , para evitar que el ataque sea demasiado severo. Hay ocasiones en que se realiza un tratamiento previo con un lavado alcalino, donde suelen incluirse agentes secuestrantes que facilitan la eliminación de compuestos de calcio, zinc, magnesio, y otros metales que puedan crear problemas en el decapado. En el proceso deben controlarse factores como temperatura, tiempo de reacción, agitación, concentración de las sales de hierro y del inhibidor para lograr un acabado uniforme en la superficie de las piezas terminadas (Lynman 1964).

De una manera o de otra, en la industria siderúrgica se producen toneladas de desperdicios ácidos que constituyen un problema muy serio, razón por la cual desde hace ya muchos

* Las composiciones expresadas en %, se refieren a masa/masa (cuando no se aclara otra cosa).

años se han hecho estudios para hallar una solución adecuada al problema mencionado.

En la planta de San Martín, el proceso de decapado químico se lleva a cabo de manera intermitente. Se tiene un tren con varios recipientes: cinco tinajas de solución de H_2SO_4 al 18-20% (10% en volumen) aproximadamente, con una capacidad de 13,000 litros cada una, que se utilizan alternativamente; dos tinajas con agua para el enjuague, con capacidad de 10,000 litros cada una; dos tinajas con una solución con 3-5% de CaO y 5% de $NaOH$; tres tinajas con una solución de borax al 15% y un lubricante comercial; y tres tinajas más con 9.8% de un compuesto fosfatado comercial. Todas las piezas de hierro se sumergen en la solución ácida, pero el uso de las distintas tinajas de enjuague depende del destino que se les asigne.

El decapado de los rollos de alambrión de una y media toneladas se lleva a cabo mediante una grúa, que levanta y sumerge el material durante un tiempo determinado por el mismo operario, en alguna de las tinajas de solución ácida. Se saca el rollo y se introduce en el recipiente de enjuague por el mismo método, para colocarlo finalmente en un lugar donde se escurre y se seca al aire. Las cinco tinajas de decapado y las dos de aguas de enjuague están rebosantes de líquido, de manera que en cada inmersión se desparrama una cantidad de licor de decapado y líquido de enjuague, respectivamente. Este fluido va a dar a sendas fosas (una para el licor de

decapado y la otra para el agua de enjuague) de una capacidad aproximada de 225 m³, donde permanece algun tiempo hasta que se derrama, cuando es desplazado por el liquido de nuevo ingreso a traves de un vertedero en la parte superior que se tiene para tal efecto. El nivel de las tinas de decapado se mantiene constante al añadirseles licor fresco. Cuando el operario juzga que la actividad del acido de las tinas ya no es adecuada se renueva la solucion, descargando los licores agotados a los tanques de desecho mencionados anteriormente.

Se estima que por cada tina (13,000 L), se limpian unos 150 rollos de alambón (225 ton) y que diariamente se descargan un promedio de 3 tinas y media, o sea, unos 45,000 litros diarios de solucion acida, con una concentración aproximada de H₂SO₄ del 3 al 4% (2% en volumen). Asimismo, se calcula que el consumo de agua de enjuague, es del doble o del triple respecto al consumo de los licores de decapado.

En la sección de galvanizado -situada en la planta de Lecheria-, se maneja un volumen mucho menor, lo que se usa es ácido clorhidrico concentrado (31%). Este proceso esta totalmente automatizado pero los residuos también se descargan al drenaje sin ningún tratamiento.

2.4 INFORMACION DISPONIBLE SOBRE LOS EFLUENTES

La empresa en estudio contrato en 1987 los servicios del *Laboratorio de Especialidades de Aguas* para analizar sus emisiones. Para esas fechas, la norma en vigor establecía que el intervalo permisible de pH en las descargas líquidas era de 4.5 a 10.0 unidades.

La firma que llevo a cabo los analisis, entregó un informe donde recomendaba realizar una neutralización de las aguas provenientes de los emisores poniente y sur, así como del efluente de la sección de decapado. El documento era deficiente ya que proponía efectuar una neutralización de los flujos de los distintos emisores por separado, sin considerar que la única fuente de acidez a controlar era la sección de decapado; no hacían mención alguna sobre el manejo de los lodos que hubiesen resultado después de efectuada la neutralización; y no analizaron la posibilidad de establecer un sistema de recuperación de ácido.

A principios de 1989, se volvieron a analizar las descargas, esta vez por parte de la Universidad Nacional Autónoma de México. De acuerdo a las normas técnico ecológicas NTE-CCA-013/88 y NTE-CCA-017/88, los parámetros fuera del intervalo permitido eran: pH, Fe (hierro), Zn (zinc), Mn (manganeso), Pb (plomo) y Cr (cromo), tal y como se muestra en la tabla 2-3.

TABLA 2-3a

Analisis de los efluentes

Primer Muestreo

28 de marzo de 1989.

Muestra	Hora	pH	Cr mg/l	Pb mg/l	Fe mg/l	Zn mg/l	Mn mg/l	Cd mg/l	Al mg/l	Ni mg/l	Cu mg/l
1	8:40	1.5	1.5		1830.8	5.7	17.7	vest	-	-	-
1		1.5	1.5		1890.0	5.8	18.3	"	-	-	-
2	9:10	1.9	0.6		892.2	3.0	8.1	"	-	-	-
2		1.9	0.7		896.1	3.8	7.5	"	-	-	-
3	14:00	5.3	vest		89.8	0.8	1.3	"	-	-	-
3		5.4	0.1		89.5	0.9	1.4	-	-	-	-
4	17:05	5.6	0.2		41.8	1.0	1.2	-	-	-	-
4		5.8	-		37.6	1.0	1.1	-	-	-	-
5	21:00	6.0	0.1		36.8	0.7	0.7	-	-	-	-
5		5.9	0.1		37.5	0.7	0.9	-	-	-	-
6	1:10	5.9	0.1		35.5	0.5	0.9	-	-	-	-
6		5.8	0.2		36.5	0.6	0.9	-	-	-	-
7	comp.	2.1	0.6	2.6	538.5	2.1	4.3	vest	-	-	-
7 *		2.1	0.7	2.7	546.1	2.2	3.8	vest	-	-	-

Limite maximo permisible

Prome- dio		6-9	0.5	0.1	1.0	0.5	2.0	0.2	1.0	2.0	0.5
Instan- taneo		6-9	1.0	0.2	1.2	1.0	2.4	0.4	1.2	2.4	1.0

(*)..... Muestra filtrada.

(-)..... ND, no detectado, el elemento se encuentra abajo del limite de deteccion del equipo.

(vest).. Vestigio, el elemento se encuentra en concentraciones muy cercanas al limite de deteccion del equipo.

(comp).. Compuesto.

TABLA 2-5b

Análisis de los efluentes

Segundo Muestreo

04 de abril de 1989.

Muestra	Hora	pH	Cr mg/l	Pb mg/l	Fe mg/l	Zn mg/l	Mn mg/l	Cd mg/l	Al mg/l	Ni mg/l	Cu mg/l
1	17:00	3.1	vest.	4.1	49.7	11.1	0.8	-	-	-	-
1'		2.9	-	4.7	39.0	10.7	0.8	-	-	-	-
2	21:00	5.5	-	-	40.5	20.9	1.3	vest.	-	-	-
2'		5.7	-	-	41.0	20.3	1.3	vest.	-	-	-
3	1:00	0.7	4.7	2.2	12260.0	27.0	92.7	vest.	vest.	-	-
3'		0.7	4.3	2.2	11007.7	21.0	86.7	vest.	vest.	-	-
4	5:00	2.7	0.1	3.4	103.5	1.8	0.9	-	-	-	-
4'		2.5	-	4.1	105.0	1.8	0.9	-	-	-	-
5	9:50	5.9	vest.	-	36.8	7.3	0.9	-	-	-	-
5'		6.0	vest.	-	21.7	7.3	0.9	-	-	-	-
6	12:00	5.9	-	1.4	9.8	2.2	0.5	-	-	-	-
6'		6.1	-	1.2	10.7	2.0	0.5	-	-	-	-
7	comp.	1.5	0.8	1.9	1893.9	11.6	17.2	-	-	-	-
7'	*	1.3	0.7	1.6	1696.7	10.3	15.4	-	-	-	-

Límite máximo
permisible

Prome- dio		6-9	0.5	0.1	1.0	0.5	2.0	0.2	1.0	2.0	0.5
Instan- táneo		6-9	1.0	0.2	1.2	1.0	2.4	0.4	1.2	2.4	1.0

(*)..... Muestra filtrada.

(-)...ND, no detectado, el elemento se encuentra abajo del límite de detección del equipo.

(vest).. Vestigio, el elemento se encuentra en concentraciones muy cercanas al límite de detección del equipo.

(comp).. Compuesto.

TABLA 3-2c

Análisis de los efluentes

Tercer Muestreo

18 de abril de 1989.

Muestra	Hora	pH	Cr mg/l	Pb mg/l	Fe mg/l	Zn mg/l	Mn mg/l	Cu mg/l	Ni mg/l	Ni mg/l	Cu mg/l
1	17:05	2.3	-	4.0			1.7	-	-	-	-
1		2.4	vest.	3.7	78.2	3.1	1.8	-	-	-	-
2	21:05	2.3	vest.	3.1	74.2	1.9	1.7	-	-	-	-
2		2.3	vest.	3.5	103.4	3.5	1.7	-	-	-	-
3	11:00	2.2	vest.	4.9	119.0	1.1	2.2	-	-	-	-
3											
4	5:00	1.8	0.3	3.4	293.4	3.0	4.1	-	-	-	-
4											
5	8:40	0.7	1.6	3.1	4139.0	13.4	31.1	-	-	-	-
5		0.7	1.7	3.0	4188.0	13.8	34.0	-	-	-	-
6	13:00	5.6	-	-	44.3	0.5	1.5	-	-	-	-
6		5.6	-	0.2	55.8	0.6	1.3	-	-	-	-
7	comp.	1.3	0.3	3.0	1005.3	4.0	8.5	-	-	-	-
7 *		1.4	0.4	3.0	927.7	3.8	7.9	-	-	-	-

Límite máximo
permisible

Prome- dio	6-9	0.5	0.1	1.0	0.5	2.0	0.2	1.0	2.0	0.5
Instan- táneo	6-9	1.0	0.2	1.2	1.0	2.4	0.4	1.2	2.4	1.0

(*)..... Muestra filtrada.

(-)..... ND, no detectado, el elemento se encuentra abajo del límite de detección del equipo.

(vest).. Vestigio, el elemento se encuentra en concentraciones muy cercanas al límite de detección del equipo.

(comp).. Compuesto.

La variabilidad de datos obtenidos indica claramente que la evacuación de las aguas de decapado es intermitente y no está controlada, como la solubilidad de los cationes metálicos aumenta con la acidez, las mayores concentraciones de estos coinciden con los menores valores de pH.

Se recomienda, con base en los resultados del análisis, la implantación de algún tipo de tratamiento del licor de decapado agotado para evitar el deterioro del sistema de drenaje y el establecimiento de un control en el desecho de los baños.



3. ALTERNATIVAS DE SOLUCION

Los vertidos de decapado deben ser tratados antes de arrojarse al desagüe. En la actualidad, relacionado con el hecho de que en los países industrializados los problemas de contaminación generados por la industria se han estudiado desde hace varios años, existen diversas alternativas para el tratamiento de estos licores agotados. Es importante estudiar con cuidado cada una de las posibilidades antes de hacer una elección definitiva, considerando que si su diseño fue hecho de acuerdo a las situaciones que prevalecían en naciones desarrolladas, los sistemas requieren de adaptaciones para poder operar correctamente en México.

El procedimiento de decapado que más se aplica a nivel mundial, es el que utiliza soluciones de ácido sulfúrico como medio de corrosión. Aunque en la actualidad existen otros métodos, no hay ningún indicio de que el consumo de H_2SO_4 vaya a reducirse drásticamente en un futuro próximo (Niecko 1987). Cuando se emplea este sistema (ver sección 2.2), se generan grandes cantidades de licores ácidos agotados, que pueden constituir un peligroso contaminante. Las posibilidades para su manejo son:

- neutralización
- reutilización
- disposición controlada

Se describen a continuación cada uno de estos procesos.

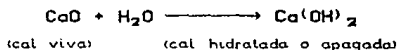
3.1 NEUTRALIZACIÓN

3.1.1 Generalidades y selección del agente alcalino

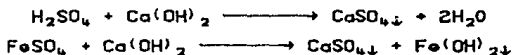
Este sistema consiste en la neutralización del ácido residual con diversas sustancias alcalinas, generalmente se utiliza cal (óxido de calcio) en sus diversas formas.

Entre los inconvenientes de esta práctica se tiene la formación de lodos (constituídos principalmente por sulfatos de calcio y de los metales presentes en el efluente); y la necesidad de grandes extensiones de terreno para el establecimiento de la planta de tratamiento. A mediados de este siglo, cuando los procesos industriales no se controlaban de manera tan estricta, esta solución era la que comúnmente se aplicaba.

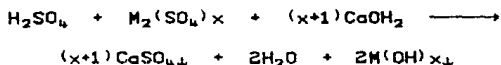
En una neutralización típica, se utiliza cal viva como agente alcalino, que en primer término se *apaga* con agua, para producir la cal hidratada.



La lechada resultante se mezcla con el licor agotado, en exceso (15-35%). Las reacciones que se llevan a cabo son la neutralización del ácido libre para dar agua y la formación del hidróxido de hierro, a partir del respectivo sulfato.



la reacción general se puede expresar:

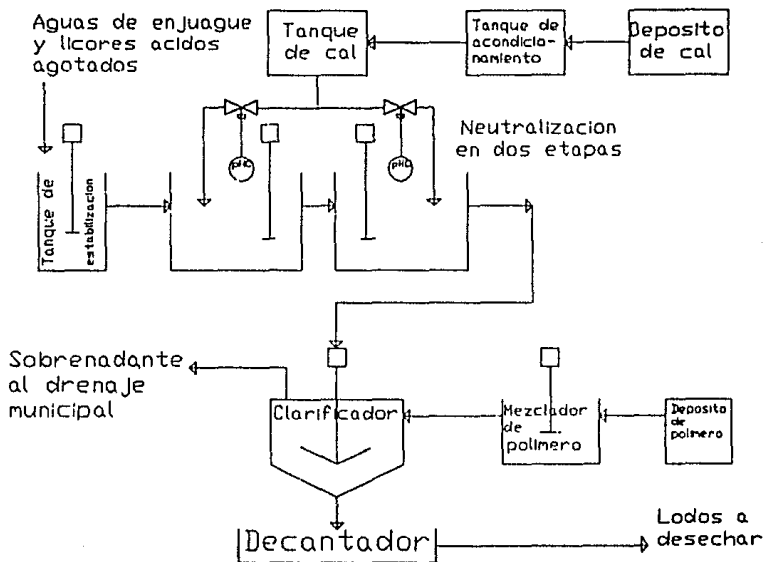


donde "M" representa al hierro y otros metales presentes y "M(OH)_x" en algunos casos corresponde a óxidos hidratado "MO_x·yH₂O".

La sedimentación de los precipitados es bastante problemática y para llevar a cabo el proceso completo se requiere de una infraestructura especial (Ver figura 3-1) (EPA 1978, Hessenberg 1956, Lyman 1964, Nemerow 1977, Richmond 1956).

FIGURA 3-1

Proceso de neutralización



Existen dos tipos de factores que influyen en la elección del agente alcalino a emplear, aquellos inherentes al alcali, tales como la basicidad, el costo y la reactividad; y aquellos resultantes de la situación particular de la industria, tales como horarios de trabajo, áreas disponibles para el tratamiento y tipo de desagüe existente. Por lo general, las condiciones prevalecientes en las plantas son inalterables, de modo que el agente a elegir debe adecuarse a estas características. De acuerdo con Hoak y colaboradores (1948) la decisión se toma según las siguientes consideraciones:

Costo. Es costumbre en ingeniería, usar el material disponible más barato; sin embargo, el costo por tonelada de material entregado no siempre es un parámetro correcto, pues hay otras variables que afectan el balance final de gastos. Se recomienda hacer análisis rutinarios a la llegada de los lotes, aun tratándose de material barato, pues la composición de este, puede variar enormemente. En seguida se nombran los agentes alcalinos más comunes, en orden decreciente a su relación costo/basicidad*: hidróxido de sodio, carbonato de sodio, amoníaco, óxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de calcio y magnesio (dolomita), cal viva, cal de dolomita viva, caliza y caliza de dolomita.

* El costo de los materiales puede variar de acuerdo al lugar y a la época.

Espacio disponible. Cuando no existe terreno disponible para establecer una laguna de sedimentación, debe utilizarse el agente que produzca un lodo fácil de decantar, incluso si su precio es más elevado. El manejo de los lodos puede representar un costo varias veces mayor a la neutralización misma; pues se manejan grandes volúmenes de material semisólido que presenta problemas para su transportación, de manera que un material -incluso de un precio más alto- que genera residuos sólidos de fácil disposición, constituye un ahorro para la empresa en cuanto a que permite la simplificación del equipo y la reducción de mano de obra. Para tener una idea del comportamiento de esta variante, se utiliza un parámetro íntimamente relacionado, que es la *rapidez* de sedimentación de los sólidos suspendidos (ver tabla 3-1 y figura 3-2).

Tiempo de reacción. Las *rapideces* de reacción de los diversos agentes alcalinos, cubren un amplio intervalo. En los casos en que el tiempo de reacción está limitado por el espacio disponible para la planta de neutralización, conviene elegir entre los materiales más reactivos y rápidos. Cuando el tiempo entre cada vaciado de tanque es prolongado (en una instalación con decapado intermitente), debe aprovecharse este hecho y escoger un agente que produzca reacciones más lentas pero que sea más barato, por ejemplo se puede usar caliza con alto contenido de calcio (ver tabla 3-2).

TABLA 3-1

Rapideces de sedimentación de los residuos en el proceso de neutralización con distintos agentes alcalinos

CONDICIONES DE REACCION*

Agente alcalino	1	2	3	4
NaOH	0.03-83	0.04-79	0.03-84	0.00-96
Na ₂ CO ₃	4.40-16	3.60-22	5.60-14	2.40-20
MgO (reactivo)	0.22-58	0.55-44	0.18-44	0.0-100
MgO (no reactivo)	@	@	@	1.35-11
CaO	0.01-91	0.07-69	0.01-92	0.01-81
CaO·MgO	0.0-100	0.10-70	0.05-51	0.05-57
Ca(OH) ₂	0.07-68	0.13-70	0.01-93	0.03-95
Ca(OH) ₂ ·MgO	0.03-71	0.10-57	0.67-48	0.00-60
Lodos de acetileno	0.13-75	0.27-69	0.67-70	0.27-80
Folvo de cemento, (reactivo)	1.73-62	1.33-58	1.26-70	1.24-67
Folvo de cemento, (no reactivo)	@	@	@	@
CaCO ₃ , precipitado	0.67-63	0.63-65	0.13-72	0.20-57
CaCO ₃ , caliza	@	@	0.57-46	0.13-77

* Los números 1, 2, 3 y 4 se refieren a cuatro diferentes condiciones del proceso que son, respectivamente, temperatura ambiente sin aereación, T = 60 °C sin aereación, temperatura ambiente con aereación y T = 60 °C con aereación. El primer valor representa la rapidez inicial en %/min, mientras que el segundo indica el volumen final del lodo decantado en % del volumen original.

• El concepto de *rapidez* de sedimentación, no tiene sentido en este caso a causa de una pequeña fracción de hierro precipitado.

Figura 3-2 Decantabilidad
de los lodos

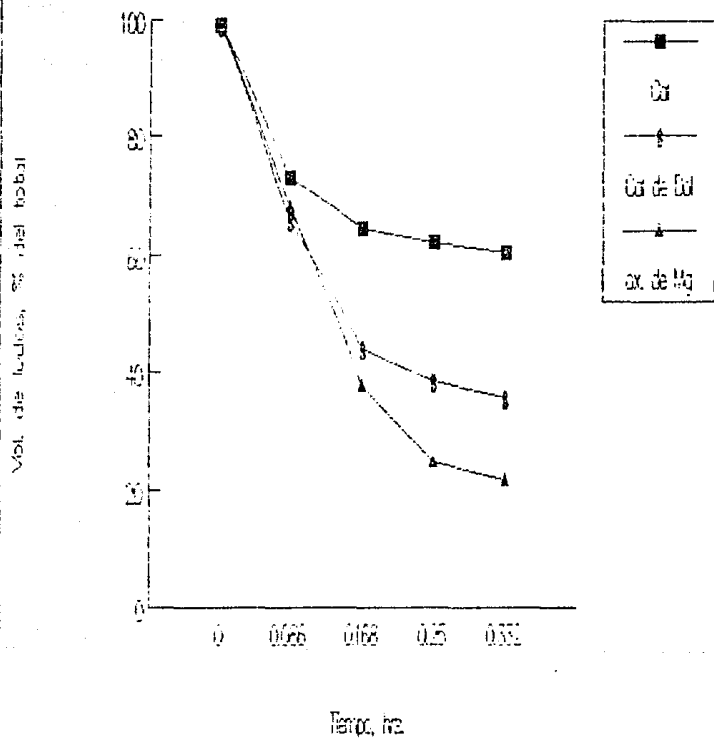


TABLA 3-2

Reactividades de los distintos agentes
alcalinos en el proceso de neutralización

CONDICIONES DE REACCION*

Agente alcalino	1	2	3	4
NaOH.....	@	@	@	@
Na ₂ CO ₃	0/0.75 h	0/0.75 h	0/0.75 h	0/0.5 h
MgO (reactivo).....	0/3 hr	0.72	0/0.5 h	0/0.25 h
MgO (no reactivo).....	14.08	14.08	11.99	2.50
CaO.....	0/0.25 h	0/0.25 h	0/5 min	0/5 min
CaO·MgO.....	1.88	3.14	1.04	0.30
Ca(OH) ₂	0/0.5 h	0/0.5 h	0/0.5 h	0/0.5 h
Ca(OH) ₂ ·MgO.....	1.23	1.53	0.55	0/3.5 h
Lodos de acetileno	1.66	1.04	0/3.5 h	0/3.5 h
Polvo de cemento, (reactivo).....	9.44	8.02	2.43	0/4 h
Polvo de cemento, (no reactivo).....	13.81	14.00	8.02	3.49
CaCO ₃ , precipitado.....	8.95	5.17	0/2 hr	0/1.5 h
CaCO ₃ , caliza.....	20.40	18.80	2.95	0.03

* Mismas condiciones que en la tabla anterior de rapidez de sedimentación de los residuos. El dto expresa la concentración de F₀ en el sobrenadante (g/L) después de 6 horas.

• - La reacción ocurre prácticamente en forma instantánea.

Volumen del licor de decapado. Cuando las cantidades de licor a neutralizar son muy grandes y se tiene la posibilidad de disponer de considerables extensiones de terreno; se puede realizar un ahorro considerable si se elige un agente barato. Por ejemplo, puede hacerse un tratamiento completo con polvo de piedra caliza con alto contenido de calcio, siempre y cuando se apliquen la aereación y agitación adecuadas y se permita que la reacción se efectúe durante el tiempo necesario, en general varias horas. Si se usa una lechada de cal, bastan 15-20 minutos de reacción, pero con un costo -calculado con base a su alcalinidad- tres veces mayor.

Abastecimiento de agua. En algunas plantas, el abastecimiento de agua esta limitado, por lo que en esos casos conviene usar un agente -como por ejemplo cal con alto contenido de calcio- con el que se pueda recuperar la mayor cantidad de agua con la menor concentración de sales; de modo que se reutilice en algún otro proceso.

Recuperación de subproductos. Por lo general, la neutralización de licores de decapado no produce subproductos con valor comercial puesto que se tiene una solución diluida de solutos baratos. Sin embargo, existen algunos casos en que pueden obtenerse subproductos de alto valor, por ejemplo al neutralizar con óxido de magnesio, donde se recuperan sulfato de magnesio y óxido de hierro. No obstante este tipo de alternativas deben ser estudiadas a fondo antes de

llevarse a cabo, pues su rentabilidad depende de las condiciones del mercado.

Disponibilidad del agente. Cuando se va a construir una planta de neutralización, con base en un determinado agente alcalino, debe tenerse la seguridad de que dicho material estará disponible, aun a largo plazo, lo que especialmente resulta importante cuando se ha elegido un subproducto de alguna industria aledaña.

3.1.2 Técnicas de neutralización y evaluación de algunos agentes alcalinos

Normalmente las industrias metalmeccánicas manejan grandes cantidades de licores de decapado, después del proceso de neutralización, se producen volúmenes muy importantes de lodos, por lo que una disminución porcentual -incluso pequeña- del volumen final de los residuos sólidos, representa un considerable ahorro para la industria. Es por esto que se han desarrollado diversas técnicas para facilitar y mejorar el proceso de neutralización; a continuación se mencionan algunas de las más exitosas:

Tratamiento "dividido". Es factible aplicar este proceso en localidades donde se puede adquirir a bajo precio, caliza pulverizada con alto contenido de calcio o algun otro agente alcalino; ya que la primera parte de la neutralizacion se realiza con este tipo de materiales, que reaccionan con el acido libre y el Fe^{2+} remanente de los licores agotados. En una segunda etapa, se utiliza otro agente más reactivo para completar el tratamiento. La proporcion de los álcalis se determina con base en las condiciones especificas de cada industria. El método resulta conveniente cuando el reactivo burdo tiene un costo del 56-61% del precio del otro agente y si ambos reactivos se pueden considerar practicamente puros; es decir cuando el contenido del material activo es aproximadamente igual al que se ha previsto.

Tratamiento con "pulido". Este procedimiento es similar al anterior, pero en este caso se utiliza el reactivo barato para llevar a cabo la mayor parte de la neutralización y el alcali caro, unicamente para terminar el proceso.

Tratamiento de "neutralizacion y oxidacion". Debido a que los costos más importantes en el proceso de neutralización se derivan de la disposicion de los lodos, en este tratamiento se busca reducir su volumen. El principio en que se basa, es la oxidacion del hidrato ferroso a oxido ferrosferrico, que produce residuos solidos más compactos y fácilmente separables. El procedimiento se lleva a cabo en

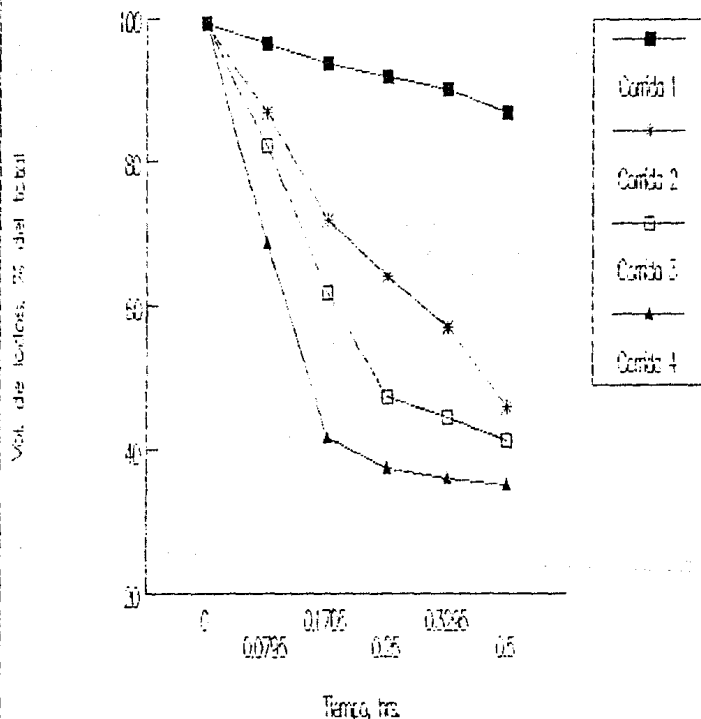
un reactor donde se mantiene una temperatura superior a los 80 °C y se provee de una aereación adecuada. La relación Fe^{3+}/Fe^{2+} debe mantenerse entre 2 y 5, o de ser posible entre 2.5 y 3.5. Este procedimiento se ha llevado a cabo con diversos agentes alcalinos, entre ellos oxido de magnesio, cal de alto contenido en calcio y cal de dolomita. Para cada caso, se obtiene respectivamente una reducción del volumen de los lodos hasta un 20%, 35% y 22% del volumen original (Hoak & Sindlinger 1949). En la figura 3-3, se muestra una gráfica construida a partir de resultados obtenidos al utilizar esta técnica. Las condiciones propias de cada corrida son:

Corrida número	Temperatura	pH	Fe^{3+}/Fe^{2+}	Fe en sol. (g/L)	Vol. final (% de inic.)
1	76 °C	—	4.66	1.01	—
2	72 °C	5.2	2.04	2.10	—
3	73 °C	5.1	3.09	0.76	35
4	80 °C	5.5	2.54	0.70	34

A continuación se presenta una evaluación de los materiales que con mayor frecuencia se usan para neutralizar:

Sosa cáustica. Es el material más reactivo, pues se trata de una base fuerte, además produce una cantidad muy baja de lodos, porque las sales de sodio que se producen son muy solubles en agua. Los lodos que se llegan a sedimentar, con alto contenido de oxido de hierro son reutilizables y constituyen una fuente de ingresos para la industria. Es

Figura 3-3 Distintas Condiciones
de neutralización con CaO



importante señalar, que cuando se usan agentes de este tipo (con baja formación de lodos), el agua de descarga, lleva consigo una altísima concentración de Na^+ (o del catión soluble de la sal), que en algunos casos resulta más nocivo que el propio ácido original.

El costo es mucho mayor que con los otros compuestos de origen mineral, de manera que su única aplicación consiste en su uso en el tratamiento con "pulido" que anteriormente se discutio, como el álcali de alto costo o en plantas que manejan volúmenes muy pequeños de residuos ácidos.

Sosa (carbonato de sodio). Es un compuesto similar a la sosa caustica en cuanto a costo, pero además presenta una baja reactividad, por ello no se utiliza para el tratamiento de licores ácidos.

Amoniaco. El precio de este reactivo es muy alto, no precipita completamente al hierro debido a que forma un compuesto de coordinación hierro-amoniaco soluble y como para su aplicación se requiere un equipo especial, es muy raro que se use y además el agua de descarga lleva iones amonio (NH_4^+) que es un agente eutroficante de ríos, lagos, etc.

Cal con alto contenido de calcio. Por su bajo costo y alta reactividad es el agente más recomendable. Para asegurar su completa eficiencia, es importante que

previamente se realice un acondicionamiento, a fin de que; la cal viva se *apague* y el hidrato de calcio se moje perfectamente. Puede usarse tanto para el tratamiento completo como para "pulir" la neutralización.

Cal de dolomita. Aunque presenta una reactividad menor que las cales de calcio, su basicidad es mayor. Generalmente su costo es similar por lo que considerando la relación alcalinidad/costo, su uso resulta mas economico. El principal inconveniente radica en que se requiere un mayor tiempo para que la reacción se efectue; pero se puede resolver si se emplea la técnica adecuada. Cuando se estudian cuidadosamente las condiciones, puede obtenerse una neutralización total del hierro en aproximadamente 15 minutos).

Caliza con alto contenido de calcio. Es un agente barato que puede conseguirse practicamente en todas partes. El problema es que su reactividad es baja y su comportamiento varia mucho según su procedencia. Se ha observado que el CaCO_3 contenido en este mineral no constituye un agente efectivo para la neutralización, pues al reaccionar con el ácido produce sulfato de calcio soluble, que forma una capa superficial e impide que el CaCO_3 continúe reaccionando (Richmond 1956).

Precipitados arenosos de sosa. Este material es mas reactivo que el carbonato de calcio natural, pero su precio es ligeramente mas alto. Puede resultar una opcion atractiva cuando existe alguna industria aledaña que lo obtenga como subproducto.

Polvo de cementos. Se han realizado pruebas con subproductos de industrias de cementos portland y debido a su bajo costo puede resultar util para un tratamiento "dividido".

Lodos de acetileno. Es una cal impura que se genera en la producción del acetileno y es un material apropiado para el tratamiento "dividido" o con "pulimiento".

Oxido de magnesio. Es un compuesto de alto costo, con una reactividad variable. Debido a que cuando se usa es posible recuperar subproductos relativamente puros de sulfato de magnesio y óxido de hierro, algunas veces se le utiliza, especialmente cuando existe demanda en la zona para los subproductos antes señalados.

En las diferentes regiones del pais y del mundo existen en la naturaleza diversos materiales alcalinos que pueden ser agentes apropiados para la neutralización de licores ácidos. La mayoría de las veces se usan las calizas, que tienen cierto contenido de CaO y de CaCO_3 . El carbonato de calcio,

reacciona con ácido clorhídrico y con ácido nítrico, pero no con sulfúrico; por lo que cuando se hacen los cálculos para determinar la cantidad necesaria de caliza para la neutralización completa, deben tomarse en cuenta estas diferencias, en los materiales y la composición de los licores de decapado. Algunas veces se incluyen factores de corrección o ajuste a los balances teóricos para tener cifras más precisas, e incluso se construyen nomogramas para facilitar los cálculos. De cualquier modo, debe implantarse un control de contaminantes en las aguas de desecho de la planta para asegurar su calidad (Brak-Levinson 1978).

Cuando se elige un agente que produce sales solubles, se evita la formación de lodos, sin embargo, lo único que se logra es cambiar el tipo de contaminante. Por ejemplo y como ya se comentó, en el uso del amoníaco se forma sulfato de amonio, que cuando se desecha al drenaje, causa con el tiempo, graves problemas de hipertrofia en la flora de ríos y lagos, esto se debe a que el sulfato de amonio es un poderoso fertilizante (Rohlich & Stewart 1967). La posibilidad de vender o distribuir el fertilizante es limitada, tanto por el alto costo de transporte -pues la mayor parte del volumen lo constituye el agua de la solución- como por las restricciones que existen en México para producir este tipo de sustancias. Por otro lado, en los métodos que se aplican comúnmente para neutralizar, se generan grandes cantidades de residuo insoluble, que debe disponerse adecuadamente, pues cualquier

sustancia que se adiciona en exceso al ambiente perjudica su equilibrio.

El yeso es uno de los subproductos de la neutralización y puede utilizarse para recuperar suelos salinosódicos (Fizarro 1978, Udovento 1985) -el licor de decapado gastado constituye también un recuperador de estos suelos, tal como se verá en la sección 3.3.1-. Otras posibilidades para la utilización del yeso resultante, después de que se ha eliminado el exceso de agua, las constituyen su aplicación como coagulante de cemento o como material de construcción, aunque la calidad que se obtiene no es muy buena (Hessinger 1956, Richmond 1954).

3.2 REUTILIZACION

En los últimos 20 años, los procesos orientados a eliminar el sulfato ferroso para recuperar la solución ácida, basados en la disminución de solubilidad de la sal mediante evaporación y refrigeración, han tomado mucha fuerza. Sus principales ventajas son: *

* No obstante la reutilización no es posible en las plantas donde se utiliza como licor de decapado ácido nítrico en solución, ya sea combinado o sin mezclar (EPA 1978).

i) Eliminación de contaminantes líquidos.

ii) Recuperación de una fracción importante del ácido libre contenido en el licor gastado y ahorro de agua.

iii) Producción de sulfato ferroso como subproducto, cuya venta que constituye un aporte económico para la empresa.

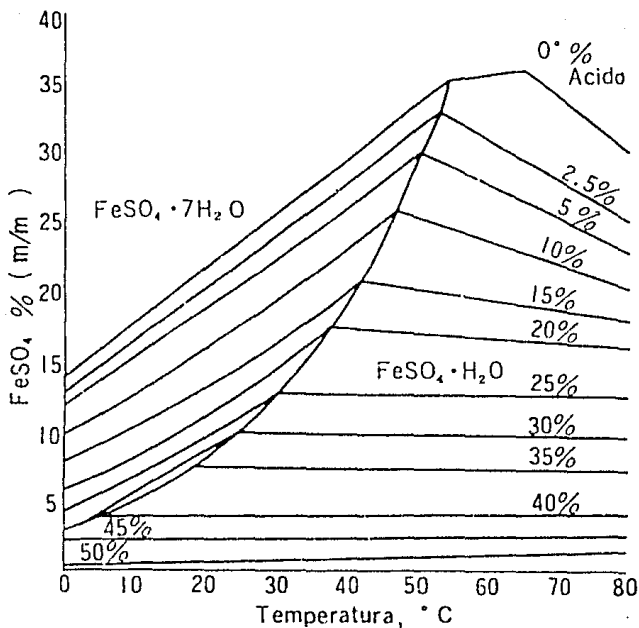
iv) Un mayor control y calidad en el decapado debido a que la composición de la solución ácida no varía con el tiempo (Niecek 1987).

3.2.1 Fundamentos

La solubilidad del $FeSO_4$ en soluciones de H_2SO_4 , depende tanto de la temperatura como de la concentración del ácido (ver figura 3-4*). Variando estas condiciones se puede separar el sulfato de la solución de decapado. Teóricamente existen tres posibilidades para que este proceso se efectúe:

* La figura, tomada del artículo de Kobayashi, representa los datos de solubilidad obtenidos por Bullough Canning y Strawbridge (Linke 1958, Seyler 1974).

FIGURA 3-4
 DIAGRAMA DE SOLUBILIDAD DEL FeSO_4
 EN SOLUCIONES DE H_2SO_4



- i) disminuir la temperatura de la solución;
- ii) añadir H_2SO_4 concentrado;
- iii) eliminar parte del agua de la solución.

Con base en cualquiera de las opciones antes mencionadas o usando una combinación de ellas, puede efectuarse la separación de los cristales de $FeSO_4$ y recircular a la línea de decapado el licor que se obtiene y que presenta una alta relación $H_2SO_4/FeSO_4$, (Haubrich 1976, Hessenberg 1956, Hoak 1952, Jenkins & Lewis 1986, Kadlas & Podmolik 1987, Kobayashi 1976, Linke 1958, Lyman 1964, Nemerow 1977, Niecko 1987, Richmond 1956, Specchia & Ramondetti 1980, U.S. EPA 1978).

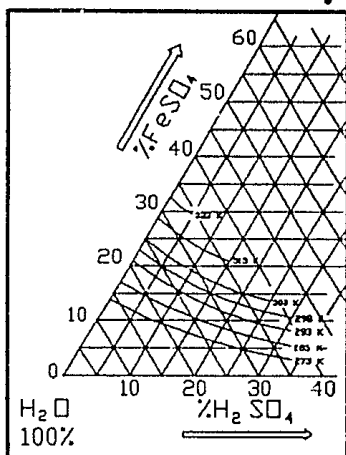
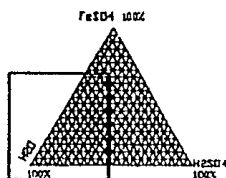
De acuerdo con el diagrama de tres fases (ver figura 3-5), se observa que existe la posibilidad de eliminar gran parte de la sal por medio de un enfriamiento o de un aumento en la concentración de los solutos. Las líneas que se han trazado en el diagrama representan el límite de saturación del $FeSO_4$ a distintas temperaturas, por encima de estos trazos la sal precipita.

No se obtienen resultados favorables cuando únicamente se adiciona ácido fresco para aumentar su concentración (Kadlas & Podmolik 1987) puesto que la cantidad que se necesita agregar ocasiona que se genere más ácido del requerido, en

FIGURA 3-5

Diagrama de fases
de tres componentes:

H_2SO_4 - FeSO_4 - H_2O



otras palabras, no se cumple el balance de materia (Haubrich 1976).

Cuando se establece un sistema que elimina el agua por medio de evaporación, se tienen problemas en el control del proceso, de hecho este tipo de tratamiento se lleva a cabo solo cuando los volúmenes de licor son altos.

En los sistemas que trabajan por enfriamiento, el control es más sencillo y pueden aplicarse aun en procesos intermitentes y en aquellos que tratan cantidades menores. Otra ventaja es que se tiene la posibilidad de regular la calidad del licor tratado mediante la temperatura de enfriamiento (Haubrich 1976).

A nivel laboratorio, usando una muestra de licor gastado (la composición de los licores de decapado es distinta en cada planta), pueden realizarse experimentos que confirmen la factibilidad teórica del proceso. A continuación se presenta un ejemplo de un experimento realizado por un investigador polaco, con una muestra típica de ácido (Niecko 1987).

El objetivo del experimento fue determinar la relación entre la cantidad de agua evaporada, la temperatura de enfriamiento para la precipitación del sulfato ferroso, la cantidad de ácido que se pierde (durante la destilación y la precipitación), la composición del ácido recuperado y el

consumo energetico.

La composición del licor de decapado estudiado era la siguiente: 7.62% de H_2SO_4 (90.7 g/L), y 15.1% de $FeSO_4$ (180 g/L); como el sulfato ferrico en el licor estaba presente en cantidades vestigiales, su presencia se desprecia. Para evitar errores experimentales debidos a una cristalización parcial del $FeSO_4$, el licor ácido se muestreo y se transportó a temperaturas mayores a los los 20 °C (293 K), pues en ese punto la sal empieza a cristalizar.

En un primer experimento se realizó una destilación simple del licor ácido. El residuo de destilación se mantuvo en un cristizador durante 20 horas a 20 °C (293 K). Los cristales de sulfato de hierro II se filtraron a vacío, el residuo se dejó enfriar a 0 °C (273 K). Posteriormente cristalizó el sulfato de hierro, durante otras 20 horas.

En un segundo experimento, se repitió la destilación simple y la primera cristalización, pero el filtrado se sometió a una segunda destilación y el residuo se dejó cristalizar durante 20 horas a 20 °C (293 K).

En ambos experimentos se controlaron los siguientes parámetros: la cantidad de ácido sulfurico perdida en los destilados y en los cristales de sulfato ferroso, la cantidad obtenida de sulfato ferroso cristalizado, la densidad de los destilados y filtrados. Se calculó la relación de

H_2SO_4/F_0SO_4 y la relación masa del producto respecto la cantidad inicial de licor agotado (m/mo). En el ácido recuperado se obtuvieron los porcentajes de ambas sustancias, (ver tabla 3-3).

A partir de lo observado en el experimento, pudieron fijarse tres casos o calidades de separación, que difieren tanto en cantidad y calidad de productos como en consumo energético.

Los porcentajes recuperados de H_2SO_4 y $F_0SO_4 \cdot 7H_2O$ respectivamente fueron: para el caso 1, 92.4% y 69.7%; para el caso 2, 90.4% y 85.3%; y para el caso 3, 89.7% y 92.7%.

En el primer caso, solo se consumió la energía necesaria para evaporar la mitad del volumen total de los licores agotados. En el segundo, se empleó energía adicional para enfriar la solución ácida hasta 273 K (0 °C). En el último caso, la energía extra usada (en relación al primero) fue la necesaria para evaporar la mitad del volumen del licor remanente de la primera separación, poco menos de un 50% adicional al evaporado en primera instancia). A medida que en el proceso consumió más energía, aumentó la cantidad de $F_0SO_4 \cdot 7H_2O$ extraído; aunque se perdió más H_2SO_4 , pues los cristales de esta sal lo acarrean. Sin embargo, es claro que la tendencia de mejoramiento en la separación es mucho más fuerte que la de la pérdida de producto útil.

TABLA 3-3

Resultados del experimento de factibilidad del proceso de recuperación de licores de decajado

	Densidad a 293 K (g/l)	Concentración (% m/m)		R	m/m
		H ₂ SO ₄	FeSO ₄		
SPL	1.19	7.62	15.1	0.782	1.00
Filtrado 1	1.22	17.7	11.5	2.38	0.398
Filtrado 2	1.18	19.5	6.31	4.80	0.353
Filtrado 3	1.30	35.5	5.75	9.56	0.193
Cristales 1	-	3.18	57.8	0.0853	0.182
Cristales 2	-	3.39	52.8	0.0994	0.0447
Cristales 3	-	4.83	82.3	0.0899	0.0418
Destilado 1	1.00	0	0	-	0.420
Destilado 2	1.00	1.a.	0	-	0.163

	% de Distribución			
	Experimento 1		Experimento 2	
	H ₂ SO ₄	FeSO ₄	H ₂ SO ₄	FeSO ₄
SPL	100	100	100	100
Filtrado 1	92.4	30.3	92.4	30.3
Filtrado 2	90.4	14.7	-	-
Filtrado 3	-	-	89.7	7.3
Cristales 1	7.6	69.7	7.6	69.7
Cristales 2	2.0	15.6	-	-
Cristales 3	-	-	2.6	23.0
Destilado 1	0	0	0	0
Destilado 2	-	-	vestigios	0

SPL = Licor de decajado agotado (*Spent Pickle Liquor*).

R = Relación mol H₂SO₄/FeSO₄ libre.

m_p/m = Relación en masa del producto y la masa inicial de SPL.

l. a. = Ligeramente ácido.

3.2.2 Clasificación

Los procedimientos de reciclado de licores de decapado pueden dividirse en dos, el método de evaporación donde la recuperación generalmente se lleva a cabo en evaporadores al vacío, pero algunas veces por combustión sumergida; y el método de cristalización por enfriamiento donde la disminución de la temperatura se logra mediante vacío o con el uso de fluidos refrigerantes. Usualmente, el método por evaporación se aplica para el tratamiento de grandes volúmenes con operación continua y el de enfriamiento para cantidades menores y/o procesos intermitentes. Los costos de inversión inicial son mayores en los sistemas de evaporación que en los de enfriamiento.

Mientras que en el método de evaporación se recupera una solución con 40 a 50% de ácido, mediante enfriamiento se obtienen concentraciones menores al 30%. En cada caso el contenido de FeSO_4 remanente es de 1-2% y de más de 5% respectivamente (Kobayashi 1976).

3.2.3 Tratamiento por evaporación:

Evaporador al vacío. La tecnología del evaporador a vacío que se menciona más adelante fue desarrollada el 1958-59 por Daido Chemical Engineering y Yawata Works del Nippon Steel Corporation; aunque ya se había propuesto un sistema con el mismo principio en Estados Unidos, unos diez años antes (Hoak 1952).

Un evaporador que opera a vacío y altas temperaturas concentra el licor gastado hasta que se forma una solución ácida al 50-97%, mientras que el sulfato disuelto forma cristales monohidratados. El proceso se realiza en tres etapas, en la primera se alcanza una concentración de ácido del 40-50%, y en las siguientes etapas, se logra respectivamente una composición de un 70-75 y 90-97%. Existe la posibilidad de llevar a cabo la separación sólo hasta la primera o segunda etapas. Es en la tercera fase cuando la evaporación al vacío cobra mayor importancia.

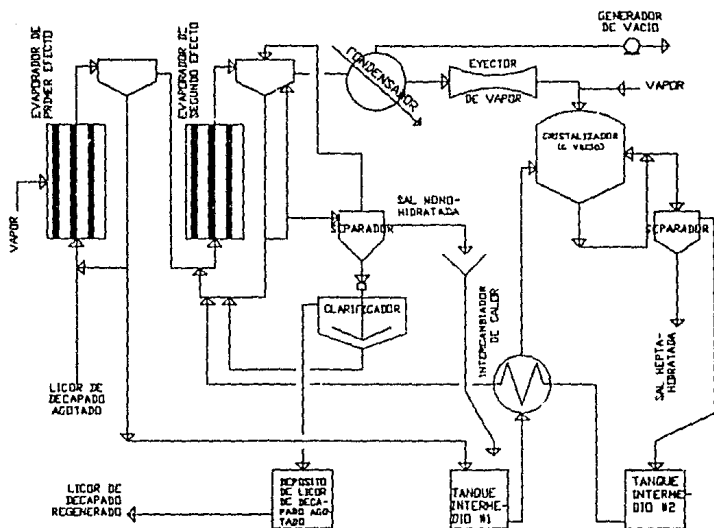
El evaporador de vacío consta de un cuerpo con tubos verticales conectados a un separador centrifugo adyacente, en el cual comunmente se emplea circulación forzada, pues se logra una rapidez del flujo de licor varias veces mayor. No obstante cuando la unidad es pequeña puede ser suficiente con la circulación natural.

La turbulencia debe ser alta para evitar la formación de costras o cristales de $F_0SO_4 \cdot H_2O$. Además, cuando el mezclado es adecuado, la transmisión de calor se facilita y el calentamiento dentro de los tubos se mejora; por consiguiente la rapidez de la evaporación aumenta. Cuando las cantidades que han de manejarse son muy grandes se requiere ahorrar energía, es necesario utilizar evaporadores de doble efecto, con el fin de aprovechar el vapor de salida del primer evaporador en el segundo, cuyo consumo de vapor representa el 60% del de efecto simple. En el interior del evaporador se manejan temperaturas de 50-80 °C y vacíos de 720-730 mmHg, el punto de ebullición de la solución se eleva por la presencia de los solutos hasta 25 °C (ver figura 3-6) (Kobayashi 1976).

Existen otros métodos que operan bajo los mismos principios, pero introducen algunas modificaciones. Un ejemplo de ello es el sistema que utiliza una torre de evaporación donde el licor se introduce por aspersión; y a contracorriente se hace pasar aire calentado por combustión de metano (Hessinger 1956, Specchia y Ramondetti 1980). El introducir el licor de decapado por un aspersor, hace que la superficie de contacto aumente considerablemente, con el consiguiente mejoramiento en la transmisión de calor y ahorro energético. Por otro lado, cuando se usa como combustible gas natural el sistema se vuelve flexible, pues la

FIGURA 3-6

Proceso por evaporación a bajas presiones



temperatura de los gases de combustión se regula fácilmente mediante el suministro dosificado del combustible, lo que permite variaciones en la operación sin necesidad de realizar adaptaciones. No obstante, se debe tomar en cuenta que el consumo constante del energético provoca un mayor gasto, lo que constituye un serio inconveniente (ver figura 3-7).

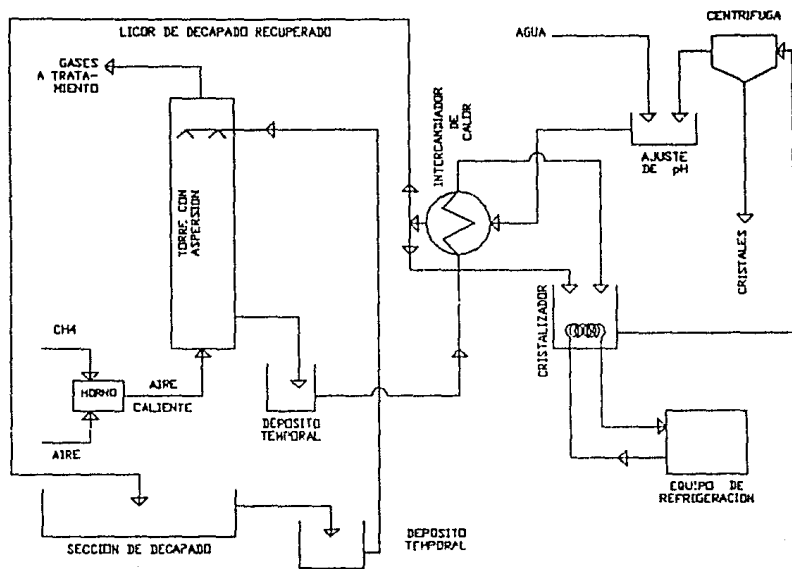
Es importante señalar que para evitar el riesgo de incrustaciones de los cristales en el equipo hay que dar un margen de 30 °C en la temperatura de operación con respecto a la temperatura de saturación.

Evaporador de combustión sumergida. En los sistemas de combustión sumergida, se usa un quemador para generar gases calientes de combustión que se inyectan al licor de decapado gastado, con el fin de calentarlo y evaporarlo directamente. Con ello, la solución ácida se regenera y se obtiene $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como subproducto.

Los evaporadores de este tipo están recubiertos de hule, sobre una pared de piezas de porcelana resistente a la corrosión, ya que el licor en el interior alcanza temperaturas superiores a los 100 °C. El cilindro de combustión, tiene una gran durabilidad y se construye de carbón. Los gases calientes en contacto con el ácido sulfúrico, provocan su descomposición y generan vapores de SO_x , vapor de ácido y niebla. Todos estos productos salen

FIGURA 3-7

Proceso por evaporacion con torre de aspersión



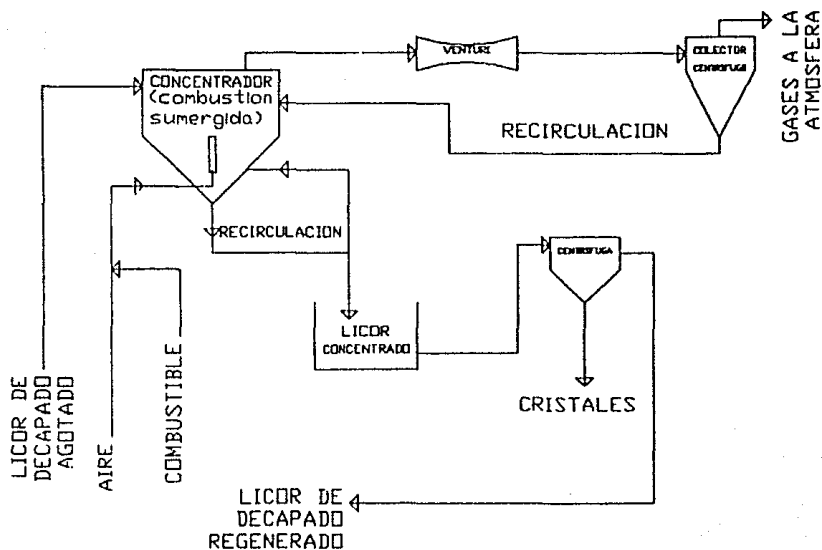
junto con los gases de combustión y se llevan a un enfriador. La neblina se atrapa en un precipitador *cottrel* y el 50% se lleva a un neutralizador de sosa caústica; la solución ácida se concentra hasta un 60-65% (Kobayashi 1976).

La tecnología para la generación de sistemas de este tipo se desarrolló hace casi 40 años. Los sistemas actuales presentan diferencias principalmente en el tipo de materiales empleados y en los sistemas de ahorro de energía (Ver figura 3-8) (Bartholomew 1950, Hessinger 1956).

En los casos de industrias que aplican este sistema para recuperar el ácido sulfúrico contaminado con componentes orgánicos, se aplican procesos especialmente desarrollados para este propósito (Hussien 1980; Kueng & Reimann 1982, Rodger 1982, Smith & Mantius 1978). La mayoría de estos compuestos orgánicos son volátiles, por lo que generalmente se utiliza un sistema por evaporación para destilar la materia orgánica. Aunque la tecnología usada para estos fines, se basa en los mismos principios que la que se aplica para el tratamiento de licores de decapado, es importante señalar que este tipo de tecnología raramente se adapta en forma directa a la industria metalmeccánica.

FIGURA 3-8

Proceso por evaporacion
con combustion sumergida



3.2.4 Tratamiento por enfriamiento:

Cristalizador al vacío. En este proceso se separan las sales metálicas y las sustancias orgánicas mediante el enfriamiento adiabático del ácido gastado. Con ello se logra eliminar una considerable cantidad de sulfato de hierro heptahidratado y se concentra el licor para su reutilización.

Un abundante flujo de licor agotado caliente se introduce a un tanque sellado herméticamente. La presión en el tanque es menor que la presión de vapor de la solución que ingresa, por lo que de inmediato, se lleva a cabo una evaporación adiabática; la temperatura desciende hasta el punto de ebullición de la solución (a esas condiciones de presión) y se establece el equilibrio. Con la variación de la temperatura, la solubilidad de las sales disminuye y se forman los cristales. La solución tiene un punto de ebullición ligeramente más elevado que el del agua pura debido a la presencia de los solutos. Con este procedimiento se alcanza una temperatura de unos 10 °C. Si no se efectúa un enfriamiento posterior, la cantidad de FeSO_4 que permanece es mayor que en el caso de enfriamiento por salmuera, donde se alcanzan temperaturas más bajas.

En la parte superior del tanque cristalizador se conecta un eyector de vapor, al que a su vez se le acopla un

condensador que sirve para agotar el vapor y el aire mediante la induccion de agua con un eyector de chorro. Una bomba pone en recirculacion al licor en tratamiento, haciéndolo pasar por un separador de cristales con lo que se elimina continuamente el $F_2SO_4 \cdot 7H_2O$ (ver figura 3-9) (Kobayashi 1976).

Cristalizador con fluido refrigerante. En este proceso una salmuera se pone en contacto indirecto con los licores a temperaturas menores a los 0°C.

El cristalizador de salmuera es un cilindro vertical con doble pared, en cuyo centro hay un agitador que trabaja constantemente para homogeneizar la solución. El licor en la parte de adentro, es enfriado hasta la temperatura deseada por medio de la salmuera que se hace pasar por el enchaquetado, generalmente se usan soluciones acuosas de etilen-glicol. Se colocan limpiadores en el domo para eliminar las costras de cristales que se forman constantemente en la superficie enfriada de la pared interna del cilindro. Las costras raspadas se dispersan por la agitación en la solución y actúan como núcleos para la formación de cristales mayores. El cristalizador está provisto de un fondo inclinado con salida para los lodos que se producen, los cuales se hacen pasar posteriormente a través de una válvula especial que impide taponamientos (ver figura 3-10) (Kobayashi 1976).

FIGURA 3-9

Proceso por enfriamiento
con cristizador al vacío

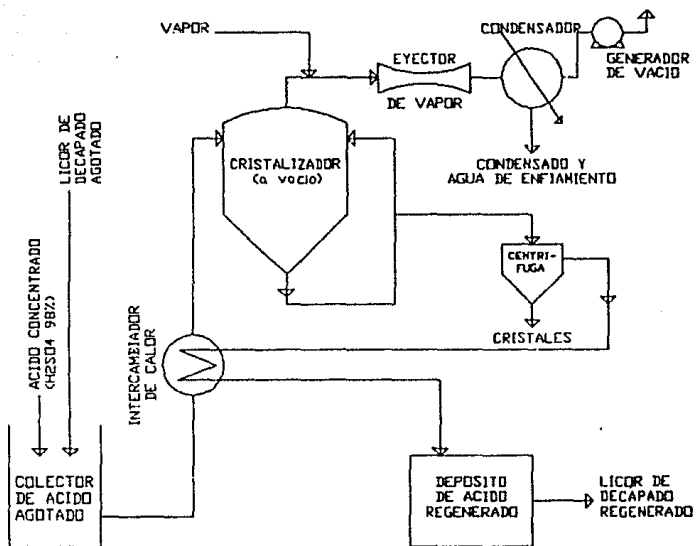
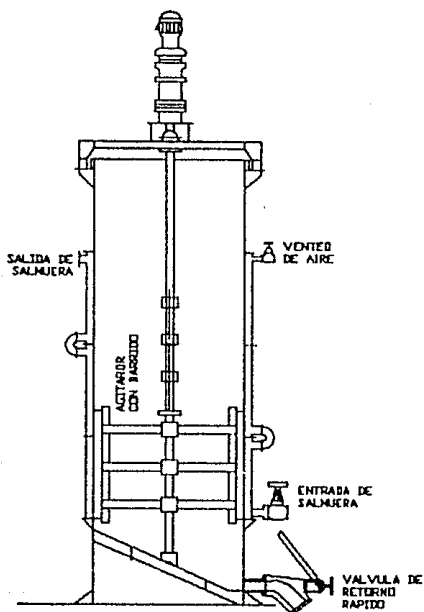


FIGURA 3-10

Proceso por enfriamiento
con fluido refrigerante
en contacto indirecto



Los sistemas que se basan en este principio se utilizan cuando los volúmenes son bajos y/o cuando el tratamiento se realiza en forma intermitente o *batch*. Una variante del mismo sistema usa enfriamiento en cascada y a contracorriente (ver figura 3-11). El objetivo de esta modificación es el de tener un mejor control sobre la cristalización, evitar la formación de costras y obtener un ahorro energético. La capacidad de un sistema de este tipo es de unas 130 ton/h; las concentraciones de los licores que manejan son de,

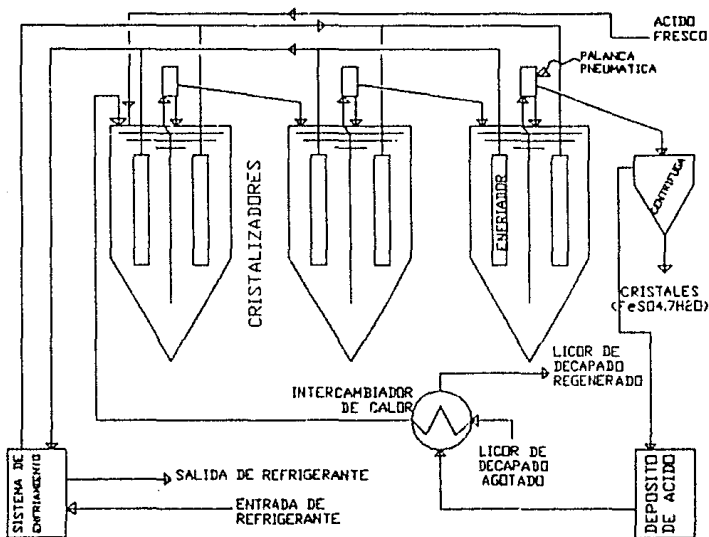
licor fresco: H_2SO_4 al 25-27% en agua,

licor gastado: H_2SO_4 al 15% (190 g/L); $FeSO_4$ al 15%
(170 g/L ó 70 g/L de Fe).

En regiones de climas fríos, es factible realizar el primer enfriamiento con aire o agua a temperatura ambiente (Haubrich 1976).

Cristalizador con fluido refrigerante en contacto directo. Recientemente se diseñó un equipo de separación en el que el refrigerante y la solución ácida gastada se ponen en contacto directo, a fin de establecer una mejor transmisión de calor y economizar energía. Para que un sistema de esta naturaleza funcione, es necesario que el fluido refrigerante cumpla con características muy especiales. Su temperatura de ebullición debe ser tal que le permita cambiar de estado de agregación (líquido-gaseoso) a lo largo del proceso y adicionalmente ser un material de

FIGURA 3-11
Proceso por enfriamiento
en cascada (fluido refrigerante
en contacto indirecto)



bajo costo, insoluble en el licor de decapado e inerte al medio. Un compuesto que cumple con todos los requerimientos anteriores es el n-butano. Con el uso de este sistema se logran ahorros energeticos mayores al 90%. En un desarrollo promedio, el sistema elimina 0.5 ton/h de hierro aproximadamente; con lo cual se producen unas 2.5 toneladas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Este proceso puede aplicarse también para separaciones de otro tipo de mezclas.

A continuación se hace una breve descripción de este sistema innovador, que presenta dos variantes, que se diferencian en la manera de llevar a cabo el ciclo de refrigeración.*

El licor de decapado agotado entra en un tanque de deposición a unos 42 °C, donde se bombea n-butano que proviene de un tanque de almacenaje *flash* con una temperatura de 32 °C y una presión manométrica de 200,000 Pa (2.0 bar). Con la disminución de presión el butano líquido se evapora tomando el calor de la solución ácida, la cual consecuentemente se enfría y se forma el precipitado. El licor sobresaturado se pasa a otro tanque en donde se separa la fase sólida. Los lodos se llevan a una centrifuga donde se obtienen los cristales. El licor remanente se envía a una columna de mezclado. Por su parte el vapor de butano del

* De los diagramas, por similitudes, se explica sólo el más complejo.

tanque de deposición se mezcla con el proveniente del tanque flash para comprimirse posteriormente (420,000 Pa, 4.2 bar manométrica y 52 °C) y transportarse a la columna de mezclador. En esta columna empacada se mezclan el gas y el licor formándose una emulsión líquida, misma que se lleva a una columna de separación -en este equipo se dejan separar las dos fases-. Mediante controles de flotamiento, el licor se saca por el fondo y después de concentrarse a las condiciones adecuadas para su reutilización, se envía a la zona de decapado. El n-butano, por su parte, se regresa al tanque flash donde se le disminuye la presión a 20,000 Pa (0.2 bar manométrica), volviendo a la primera etapa del ciclo (ver figuras 3-12 y 3-13).

La diferencia entre los dos últimos sistemas mostrados, radica en la manera en que se logra que el fluido refrigerante vuelva a las condiciones iniciales del ciclo de enfriamiento. Así, en el método representado por la figura 3-13, el n-butano se licúa nuevamente mediante una torre de enfriamiento con agua, en lugar del tanque de separación (Jenkins & Lewis 1986).

FIGURA 3-12

Proceso por enfriamiento con fluido refrigerante en contacto directo
(con tanque de separacion)

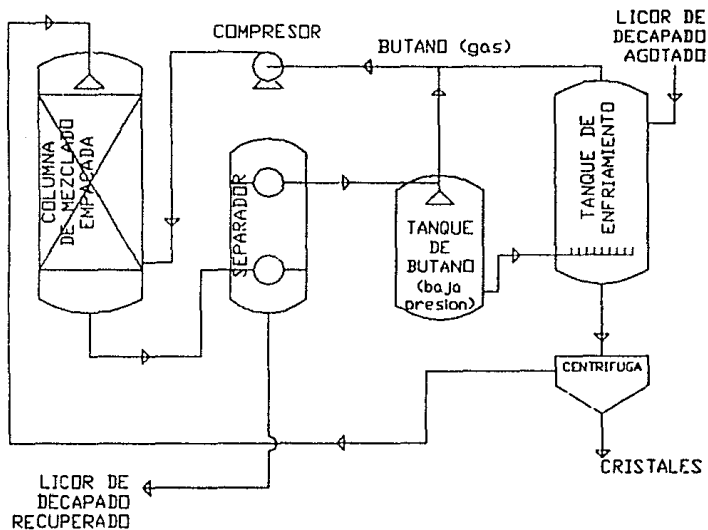
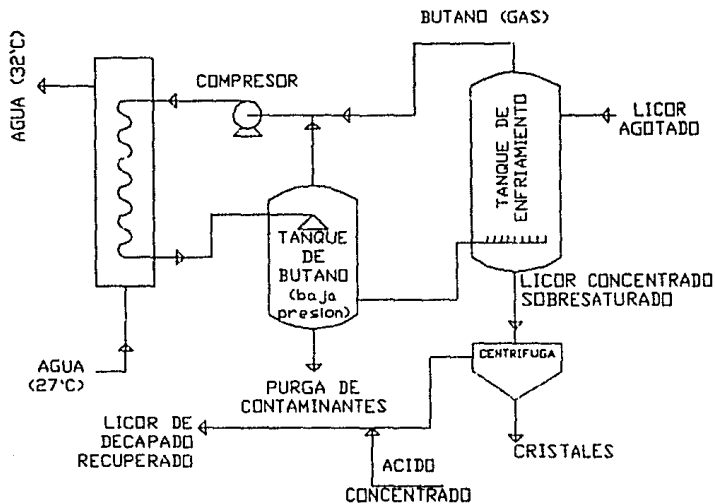


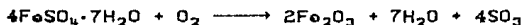
FIGURA 3-13

Proceso por enfriamiento con fluido refrigerante en contacto directo
(con torre de enfriamiento)



3.2.5 Uso de los subproductos

El sulfato de hierro, tanto en su forma monohidratada como en la heptahidratada, puede ser usado con varios propósitos. Cuando se le somete a una calcinación:

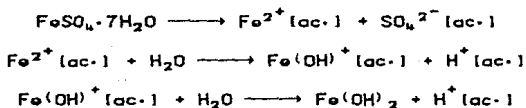


el producto obtenido puede usarse como materia prima para fabricar ácido sulfúrico, óxido de hierro útil en la fabricación de *pellets* para altos hornos, como aditivo para cemento, como polvo de metalurgia; como pigmento amarillo y rojo y como base para ferrita en la fabricación de materiales magnéticos.

La sal obtenida sin calcinar también tiene diversas aplicaciones, se puede usar como desodorante para excrementos municipales y del campo; para formar yeso burdo aplicable en la construcción; como óxido de hierro artificial micáceo, para recubrimiento contra oxidación; como coagulante para aguas residuales; como materia prima para fabricar FeSO_4 ; como materia prima para fabricar tintas; como sensibilizador para impresiones azules; como corrosivo para colorantes y para fabricar productos farmacéuticos tales como astringentes, antianémicos y desodorantes (Kobayashi 1976, Hessinger 1956, Richmond 1956).

La forma heptahidratada es la mas usada y dentro de los usos ya descritos se emplea en mayor proporcion como pigmento y materia prima para ferrita. También se tiene un consumo considerable en el tratamiento de aguas residuales, y se ha probado que puede sustituir satisfactoriamente al sulfato de aluminio en el tratamiento de agua potable. Su uso en una estacion de tratamiento fisicoquimico de residuos urbanos permite realizar un ahorro importante en el gasto de reactivos.

Esta sal es muy soluble en agua, por lo que pueden prepararse soluciones a 15 °C sin ninguna dificultad. Las soluciones que se obtienen son ácidas (pH = 2.8, en solución al 25%) porque el hierro II se hidroliza.



Este producto puede usarse para la precipitación y coagulación en el tratamiento de aguas residuales, dado que forma floculos gruesos que permiten una buena decantación. También puede usarse para acondicionar lodos, ya sea sin ningún tratamiento posterior o mediante la utilización de

calor, deshidratación y filtración al vacío. Otra posibilidad es utilizarlo durante el tratamiento terciario del agua, para el proceso de eliminación de fosfatos (desfosfatación), donde la relación Fe/P usada es de 2.5 a 3. Su distribución, transporte y venta puede realizarse a granel en camiones de 15 a 20 toneladas, o bien en sacos de polietileno de 50 kg (Bernard 1977).

3.3 DISPOSICION Y USO SIN TRATAMIENTO

El manejo de los licores ácidos sin ningún acondicionamiento previo no debe realizarse sino con un carácter temporal y debe estudiarse previamente en forma muy cuidadosa.

3.3.1 Recuperación de suelos salino-sódicos en el valle de Texcoco

Existen diversas clasificaciones y agrupaciones de suelos, en México una de las más usadas es la del *Laboratorio de Salinidad del Departamento de Agricultura* de Estados Unidos

de America, donde se consideran dos parametros, la conductividad electrica (CE) en el extracto de la pasta de saturación y el porcentaje de sodio intercambiable (PSI); de este modo se tienen tres diferentes tipos:

a) Suelos salinos, cuando $CE > 4$ mmhos/cm y $PSI < 15$, con lo que generalmente se tiene un $pH < 8.5$.

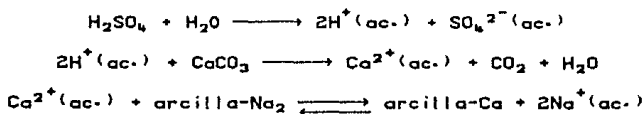
b) Suelos salinosódicos, cuando $CE > 4$ mmhos/cm y $PSI > 15$.

c) Suelos sódicos, cuando $CE < 4$ mmhos/cm y $PSI > 15$, con lo que generalmente se tiene el intervalo de $8.5 < pH < 10$ (Nolasco 1987).

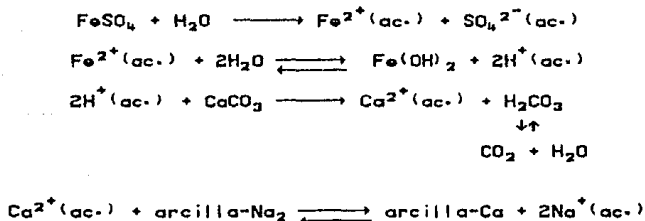
Las altas concentraciones de sodio impiden el crecimiento de la vegetación y el desarrollo de la agricultura, porque por un lado se eleva la presión osmótica en la solución del suelo, lo que impide que las raíces de las plantas absorban el agua necesaria para su metabolismo; y por otro, la sustitución del calcio por sodio en los procesos de intercambio alteran las propiedades físicas del suelo como su estabilidad estructural, conductividad hidráulica, velocidad de infiltración, etc (Nolasco 1987, Otero 1986, Pizarro 1978, Udovenko 1985, Velázquez et al 1981).

Cuando se quiere rehabilitar una zona con problemas de sodicidad y salinidad, usualmente se recurre a dos soluciones, la recuperacion del suelo mediante la aplicacion de un mejorador quimico, y el desarrollo de especies vegetales resistentes a estas condiciones. Cuando los suelos a recuperar ademas de las sales de sodio, presentan carbonatos de calcio (CaCO_3) o caliza, los agentes recuperadores de suelos mas recomendables son el acido sulfurico y/o los sulfatos de hierro y aluminio. Cuando se adicionan estos compuestos adecuadamente al suelo, se efectúa una reaccion en la que el ion Ca^{2+} sustituye al ion Na^+ en los enlaces del suelo como se muestra a continuacion.

CON ACIDO SULFURICO:



CON SULFATO DE HIERRO (II):



de modo que con un lavado posterior, puede eliminarse el sodio desplazado con lo que se mejora la calidad del suelo (Pizarro 1978).

Los suelos salinizados se extienden por todo el mundo, especialmente en la URSS, India Egipto, Pakistan, E.U.A., España, Peru, Australia, Cuba y Mexico (Udoenko 1985). En nuestro país abundan los suelos clasificados como salinosódicos, una de las regiones más problemáticas es la del exlago de Texcoco, donde la concentración de sales de sodio y calcio (Na_2SO_4 y CaSO_4) es tal, que en determinadas épocas del año afloran formando costras; los habitantes las recogen del suelo para venderlas a las industrias de los alrededores (Velázquez et al. 1981).

Por todo lo anteriormente mencionado, la posibilidad de usar los licores de decapado agotados provenientes de la planta industrial de AHMSA, división sur, para tratamiento de suelos, aparece muy atractiva. A continuación se muestra una estimación burda de la cantidad de licres agotados necesarios para obtener un mejoramiento del suelo en la región del exlago de Texcoco -cercana a la planta industrial-*

* Para mayor información verbal sobre el "Estudio sobre la utilización de los licores ácidos de la industria metalúrgica en la recuperación de suelos salino-sódicos" consultar a Francisco Bautista Zúñiga y Margarita Gutiérrez Ruiz, en el Laboratorio de Análisis de Suelos del Instituto de Geografía, UNAM.

La dosis teórica necesaria para la recuperación esta dada por la siguiente ecuación (Pizarro 1978):

$$D_t = (PSI_i - PSI_f) * T * P_e * h * d_a / 100$$

siendo:

D_t - dosis teórica del mejorador [kg/ha].

PSI_i - PSI inicial [%].

PSI_f - PSI final [%].

T - capacidad de intercambio de cationes [meq/100g].

P_e - peso equivalente del mejorador.

h - profundidad del terreno a mejorar [cm].

D_a - densidad aparente del suelo.

Se asignan los siguientes valores: PSI_f^{*2} de 10, PSI_i promedio en los suelos de la región de 35 (Velazquez et al 1981), T^* de 60, P_e de 130 (tomando los valores de la tabla 2 del texto de Pizarro para $H_2SO_4 = 49$ y $FeSO_4 \cdot 7H_2O = 139$ y haciendo un promedio ponderal suponiendo una concentración de ácido del 1% y de sulfato de 10%), h^* de 30 y D_a^* de 1.0.
Así:

* Los valores marcados son típicos de la zona en cuestión, aunque naturalmente existen amplias variaciones en la región.

$$Dt = [(35 - 10) * 60 * 130 * 30 * 1.0]/100 = 58,500.0 \text{ kg/ha}$$

La reacción de sustitución del sodio no es completa, para tomar esto en cuenta sin complicar el modelo, se multiplica la Dt obtenida por un factor de corrección experimental (C), que para el H_2SO_4 y para el $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ es 1.10, de este modo:

$$\begin{aligned} \text{Dosis práctica} = D_p &= Dt * C = 58,500.0 * 1.10 \\ D_p &= 64,350.0 \text{ kg/ha} \end{aligned}$$

En la región del exlago de Texcoco hay poco mas de 15,000 ha de suelos salinosódicos (Velázquez et al 1981), por lo que la cantidad total requerida es:

$$64.35 \text{ ton/ha} * 15,000 \text{ ha} = 965,250 \text{ ton de solución acida.}$$

Se estima que en las condiciones actuales, AHMSA produce un promedio de 45,000 L/día de licores agotados, con un contenido aproximado de 1% de ácido y 10% de sulfato ferroso, por lo que asumiendo que la solución tiene una densidad aproximada de 1.1 kg/L:

$$45,000 \text{ L/día} * 1.1 \text{ kg/L} = 49,500 \text{ kg/día} = 49.50 \text{ ton/día,}$$

y

$$965,250 \text{ ton} / 49.50 \text{ ton/día} = 19,500 \text{ días.}$$

Se trabaja 6 días a la semana, lo que equivale a unos 300 días/año, por tanto:

$$19,500 \text{ días} / 300 \text{ días/año} = 65 \text{ años.}$$

Aunque los cálculos no han sido muy rigurosos, queda claro que esta solución permitiría resolver el problema del manejo de los licores ácidos de AHMSA durante un largo periodo. Sin embargo se requiere realizar un estudio detallado en el que se consideren el costo de transporte y la velocidad a la que, La Comisión del exlago de Texcoco podría consumir el licor, ya que es muy caro dotar a los suelos del drenaje adecuado. Contar con ayuda económica por parte del gobierno federal para la aplicación del licor sería muy benéfico. Recientemente se aplicó con éxito una solución similar en Cuba (Otero y Ortega-Sastriques 1986), además se debe tener en cuenta que el tratamiento de suelos salinos con soluciones de ácido sulfúrico es una práctica común en E.U.A. y en la U.R.S.S.

3.3.2 Agente reductor de cromatos

Cuando se tiene necesidad de un agente reductor para eliminar algún otro contaminante, los licores de decapado son

ideales, el Fe^{2+} disuelto, puede oxidarse a Fe^{3+} fácilmente en las condiciones ácidas que prevalecen en los licores, provocando la reducción de algún compuesto indeseable. El tiempo que pueden usarse los residuos para estos propósitos, depende de las cantidades a tratar, pero por lo general no es muy largo.

En el Valle de México existe la posibilidad de reducir el Cr^{6+} a Cr^{3+} ; depositado en Lechería y que procede de la planta "Cromatos de México", ya clausurada. Una vez reducido el cromo, forma sales insolubles en agua que pueden controlarse adecuadamente por estar poco disponibles en el ecosistema.

3.3.3 Disposición controlada

La llamada disposición de residuos peligrosos se ha realizado en sitios especiales, tales como pozos profundos, minas de cal abandonadas, lagunas de evaporación, y flujo controlado en cuerpos naturales de agua. Pero se ha visto que esta práctica produce otros problemas y en algunos casos ha sido causa de contaminación de acuíferos y suelos; pues es difícil predecir los cambios y el destino de los contaminantes en el medio natural. De hecho, las

restricciones al respecto son muy severas, puesto que se tiene conocimiento de diversos problemas relacionados con la acumulacion de residuos que, de momento y en determinadas condiciones, no parecian peligrosos. En suma, esto no constituye una solucion adecuada (Richmond 1956, Boraiko y Ward 1985).

3.4 OTRAS SOLUCIONES

3.4.1 Sistema de decapado y recuperaci3n con HCl

En a1os recientes se ha cambiado el uso de H_2SO_4 por HCl, sobre todo en las grandes industrias que cuentan con recursos para adquirir el complejo equipo de recuperaci3n que se requiere. Las concentraciones t3picas en este tipo de tratamiento son:

Licor fresco: HCl al 20%.

Licor gastado: HCl al 3%, $FeCl_2$ al 22% (272 g/L 3 120 g/L de Fe).

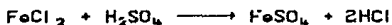
De manera an3loga al caso se licores de H_2SO_4 , la solubilidad de las sales en la soluci3n puede representarse en un diagrama de tres fases como el que se muestra a

continuación (figura 3-14). A diferencia del caso anterior, se observa que la separación del FeCl_2 formado, no puede efectuarse mediante métodos físicos (disminución de la solubilidad) por dos razones:

i) La máxima concentración posible de HCl en solución acuosa es del 36% (industrialmente se vende al 31%).

ii) Al evaporar el agua de la solución, se forma un azeótropo. Para resolver estas limitaciones, la separación se hace por medio de reacciones químicas.

Se han desarrollado dos métodos para separar el FeCl_2 de la solución ácida. En el primero se añade H_2SO_4 concentrado para regenerar el HCl y formar el FeSO_4 , sal que posteriormente se separa en su forma monohidratada por métodos físicos.



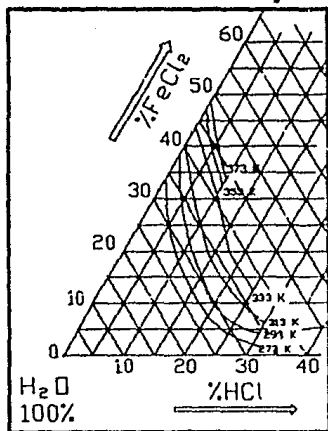
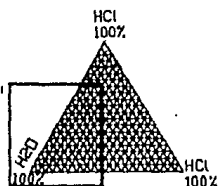
Este sistema no se aplica en la industria, quizá por la necesidad de consumir H_2SO_4 y por que el producto formado $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tiene pocas aplicaciones prácticas (Haubrich 1976). En el proceso que usa la industria, se regenera totalmente el HCl:



FIGURA 3-14

Diagrama de fases
de tres componentes:

HCl - FeCl₂ - H₂O

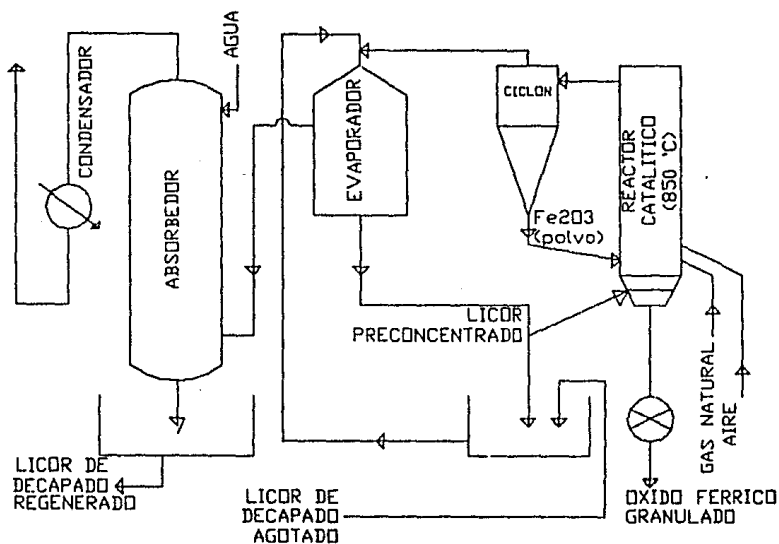


Los procesos Lurgi y Ruthner, introducidos en Hungría, constituyen ejemplos de este tipo de sistemas (ECE 1981); también se ha utilizado el sistema Blaw-Knox Ruthner que introduce HCl como medio para recuperar el H_2SO_4 , mediante la reacción entre el ácido muriático y el sulfato ferroso en forma inversa a la ya descrita (Nemerow 1977).

Se informa que en el proceso Lurgi el factor de recuperación es del 85 al 90%. Tres equipos principales conforman la unidad: un preconcentrador, un reactor y un absorbedor. El licor que llega en forma intermitente se almacena en un tanque (las composiciones del licor son: Fe 80-100 g/L, ácido 40- 60 g/L, ácido total 180-200 g/L). Del contenedor se bombea al preconcentrador donde permanece hasta que el $FeCl_2$ alcanza el intervalo de concentración de 150-170 g/L con la energía del gas proveniente del reactor, que es introducido con la ayuda de un sistema Venturi. El licor preconcentrado se hace pasar a través de tubos de titanio en un reactor de lecho fluidizado, donde se forma óxido ferrico a partir del $FeCl_2$, de oxígeno y de agua. La temperatura de trabajo es aproximadamente de 850 °C, que se logra mediante la combustión de gas natural a altas presiones (gas: 300 m^3/h , aire: 3600 m^3/h). Los granulos de óxido de hierro que se forman actúan como catalizador del proceso que requiere un volumen mínimo de 2 toneladas de licores agotados. La composición del licor regenerado es de 170-190 g/L de ácido libre y 1-2 g/L de Fe (ver figura 3-15).

FIGURA 3-15

Proceso de regeneración de HCl ("Lurgi")



El proceso Ruthner, opera bajo los mismos principios químicos aunque con algunas diferencias a nivel ingeniería. El óxido de hierro que se obtiene con estos procesos se puede emplear en la fabricación de magnetos (ECE 1981).

3.4.2 Recuperación por resina de intercambio iónico

La retención de un ácido sobre resinas, se basa en la propiedad que presentan de absorber los ácidos fuertes (como el sulfúrico, el clorhídrico y el nítrico), dejando pasar las sales metálicas de estos ácidos. Este fenómeno de "adsorción-desorción" permite una repartición cromatográfica de los iones en el seno de la resina de intercambio. Los iones que se adsorben con más fuerza, se retienen en la parte superior, mientras que los iones más débilmente fijados migran rápidamente a la base del intercambiador (Sales y Sulzer 1981).

La desorción de los iones se efectúa con la ayuda de una simple corriente de agua. El intercambio iónico en circulación alternada permite realizar la desorción del ácido adsorbido en fases, con lo que se evitan su dilución sobre el lecho de la resina de intercambio.

Una unidad de purificación de soluciones acidas comprende: un lecho de resinas anionicas, dos recipientes que permiten la inyección tanto del agua como de los licores al lecho y el equipo de control, unidades que funcionan automáticamente. La purificación se lleva a cabo en las dos fases que a continuación se describen:

Percolación de abajo hacia arriba. En esta fase el licor ácido se hace pasar con aire a presión, a través del lecho donde el ácido se retiene mientras que las sales metálicas son eluidas rápidamente por la parte alta.

Percolación de arriba hacia abajo. En esta fase el agua se envía sobre el lecho de resinas para desplazar al ácido, que una vez liberado que sale purificado por la parte baja.

Este proceso se utiliza básicamente para dos propósitos, la purificación de ácidos fuertes usados en tratamientos superficiales (ácidos sulfúrico, nítrico y clorhídrico), especialmente cuando están contaminados por sales de aluminio, y la recuperación del exceso de ácido (sulfúrico) usado para la regeneración de un intercambiador catiónico (Sales y Sulzer 1981).

3.4.3 Recuperación por electrodiálisis

A escala experimental, el hierro metálico puro ha sido recuperado mediante electrodeposición de los iones del hierro realizando una electrolisis del licor gastado. Este proceso permite la purificación y concentración de la solución ácida.

Una celda electrolítica con una membrana de intercambio, se divide en una semicelda anódica, donde se coloca el ácido a recuperar y una catódica, donde se pone una solución diluida de ácido sulfúrico y un electrodo de plomo. El éxito de este proceso depende básicamente de los siguientes factores: la acidez procedente de la celda anódica de la solución próxima al cátodo, la solución amortiguadora para el catolito, la densidad de corriente, las características de la membrana y la cantidad de electricidad.

En un sistema análogo, se habla de membranas de intercambio aniónico que separan la celda en una cámara aniónica, dos cámaras centrales y la cámara catiónica. Una solución de FeSO_4 al 7-22% (200-600g/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) se hace circular como catolito y en las cámaras centrales una solución diluida de ácido sulfúrico 1-5% (1-60g/L). La cámara anódica se llena con una solución circulante de ácido sulfúrico un poco más concentrada (10-40g/L) que la otra, con una densidad de corriente de 0.2-15 A/dm², a un pH 2-4.5 para

el catolito, y en un intervalo de temperatura de 30-70 °C. Mediante la electrolisis se recuperan 100-300 g/L de H_2SO_4 . La relacion de electrodeposicion del hierro es mayor del 90% (Kobayashi 1976).

3.4.4 Sistema de decapado con solución neutra

El proceso de decapado electrolitico neutro (DEN), es un tratamiento que se realiza en una solución neutra de sulfato de sodio y que elimina la herrumbre de la superficie de las piezas de acero al silicio y al carbon de extrusion en caliente.

Este procedimiento es competitivo desde un punto de vista economico con los métodos de decapado convencionales. Como no se usan materiales agresivos para el ambiente, se elimina la contaminación causada por licores de decapado. Actualmente se encuentra en la etapa de evaluación a nivel laboratorio y planta piloto, no obstante ya han adquirido varias patentes.

Los pasos que se efectúan en este proceso son:

— Condicionamiento mecánico de la herrumbre.

— decapado electrolítico mediante ciclos anódicos y catódicos alternados, en una solución neutra de sulfato de sodio.

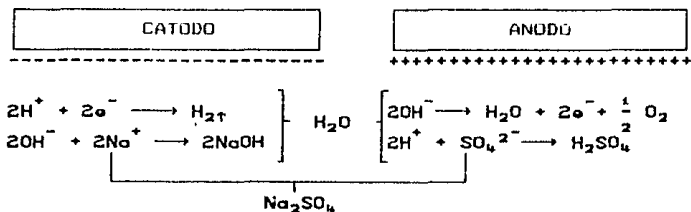
— Enjuague y secado.

— Recuperación de la solución por extracción de los lodos.

— Reutilización de los residuos (en caso de estar presentes).

Durante una electrolisis de agua pura; en el ánodo (electrodo positivo) se induce una carencia de electrones que provoca la formación de oxígeno a partir de los iones OH^- , mientras que en el cátodo (electrodo negativo) se produce la reducción de los iones H^+ a hidrógeno molecular, por efecto de la disponibilidad de electrones que se provoca. En el proceso DEN, se tiene en solución Na^+ para ayudar a estabilizar al ión OH^- , que abunda alrededor del cátodo, y SO_4^{2-} que actúa como contraión del H^+ en la región vecina al ánodo (tal como se muestra en el siguiente diagrama). Como resultado de las interacciones señaladas, alrededor del ánodo se forma una solución rica en H_2SO_4 y una rica en NaOH en las cercanías del cátodo; con el uso de microelectrodos se ha

logrado determinar que en las interfaces se alcanza un pH de 1 y 13 respectivamente.

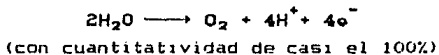
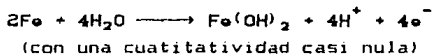


En la etapa anodica, el H_2SO_4 formado alrededor del electrodo, constituido por la pieza a decapar, reacciona eliminando la herrumbre presente, de la misma manera que en un decapado convencional. El FeSO_4 que se forma reacciona con una cantidad equivalente de NaOH producida en el electrodo auxiliar (cátodo), con lo que se completa la regeneración total de la sal y el hierro precipita en forma de hidróxido insoluble; de modo que la única pérdida de sal se debe a oclusiones o arrastres en los lodos.

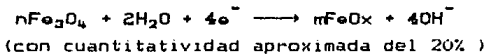
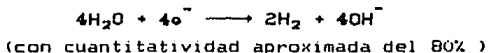
Una descripción más rigurosa, incluiría la disolución directa del Fe en el anodo, que da como resultado el mismo producto; así como la reducción parcial los óxidos superficiales del cátodo a cargo del hidrógeno formado, lo que ocasiona un rompimiento mecánico de la herrumbre,

benefica para el decapado. Las reacciones electroquímicas que ocurren se numeran a continuación (ECE 1981):

En el ánodo,



En el cátodo,



la primera reacción en el ánodo podría no considerarse porque prácticamente no ocurre, por otro lado la segunda reacción del cátodo se presenta de manera esquemática.

El proceso DEN se opera por etapas en las que se alterna la polaridad de los electrodos, las reacciones se realizan con una diferencia de potencial relativamente baja, un intervalo mínimo en la celda de 3.0 a 3.4 V para iniciar la reacción; consecuentemente, lo que ocasiona un mayor gasto

energetico es la caída óhmica en el electrolito y a través de la herrumbre (ECE 1981).

3.4.3 Sistema de decapado mecánico

Existe la posibilidad de eliminar la herrumbre de las piezas metálicas por medios físicos utilizando para ello dos máquinas, la primera que utiliza esferas de acero de un diámetro aproximado de 0.25 mm y la segunda que emplea arena angular de un tamaño menor. Los abrasivos actúan y se recirculan continuamente, pero esta técnica es muy poco usada por razones de calidad y costo (Nemerow 1977).



4. DISCUSION Y ANALISIS DE LA INFORMACION

4.1 COMPARACION ENTRE LOS PROCESOS DE DECAPADO-RECICLADO CON H_2SO_4 Y HCl

En la actualidad, las industrias metalurgicas con procesos modernos y grandes volúmenes de producción, utilizan en la mayoría de los casos soluciones de HCl para el tratamiento de decapado. Dentro del proceso se incluye un sistema de regeneración* de los licores agotados.

El uso de HCl, presenta importantes ventajas y ciertas limitantes respecto a la utilización de H_2SO_4 , las cuales impiden que se generalice su aplicación. En primer término se enumeran sus virtudes y posteriormente sus desventajas:

--- Mayor calidad en el acabado.

— Menor tiempo de decapado, con el consecuente ahorro general de mano de obra. Durante esta etapa se puede operar a menor temperatura, lo que aparentemente representaría un ahorro de energía, pero debido a la

* Se habla de procesos de recuperación en el caso de separación física de las sales, cuando se usa ácido sulfúrico, y de regeneración cuando se utiliza una reacción química en un reactor catalítico que opera a temperaturas de alrededor de 800 grados Celsius para recuperar el ácido clorhídrico a partir del cloruro ferroso.

influencia de otros factores no se obtiene un balance final favorable, como se explica posteriormente.

— Fácil lavado de las piezas tratadas.

— Menor formación de lodos de decapado como consecuencia de la solubilización parcial de los óxidos de hierro en el licor agotado.

— Factibilidad de recuperar hasta el 99% del licor agotado, a diferencia de los sistemas que utilizan H_2SO_4 , en donde únicamente es posible recobrar del 40 al 50% de ácido.

— Obtención de un subproducto de mayor valor comercial, ya que se genera Fe_2O_3 .

Por otra parte, como ya se comentó el uso de este ácido presenta las siguientes inconvenientes que limitan su aplicación, a saber:

— Elevado costo de inversión inicial y necesidad de operar en forma continua el equipo de recuperación.

— Alto consumo de energía en la etapa de regeneración ya que se requiere operar un reactor a más de

800 °C, lo que ocasiona que el consumo final de energía sea más alto que para otros sistemas.

— Mayor formación de vapores, por lo que se requiere realizar el proceso con equipo sellado para evitar el desprendimiento de gases, mientras que en el tratamiento con ácido sulfúrico es suficiente operar mediante un sistema abierto con aspirador.

— Alto costo de los materiales de construcción, que deben presentar elevada resistencia a la corrosión, ya que el ácido clorhídrico es más agresivo que el sulfúrico.

— Mayor costo de transportación del ácido clorhídrico fresco, pues la solución comercial disponible en el mercado es diluida, con una concentración aproximada del 31% a diferencia del H_2SO_4 que usualmente se vende al 98%.

En términos generales, un proceso que usa ácido clorhídrico para la limpieza de las piezas metálicas solamente se justifica, desde un punto de vista económico, cuando el volumen de licores agotados es alto --arriba de unos $3.4 \text{ m}^3/\text{h}$ (15 gpm) según Seyler y colaboradores (1974)--, de manera que resulte factible instalar un equipo de recuperación de tipo continuo.

4.2 COMPARACION DE LOS DISTINTOS PROCESOS DE RECUPERACION DE H_2SO_4

Existen diversos procesos para recuperar el acido de los licores agotados (ver seccion 3.2), a continuacion se describen sus principales características, enfatizando sus ventajas y desventajas.

Los *sistemas por evaporación*: generalmente se utilizan en forma continua, son más apropiados para operacion a gran escala (varias toneladas por hora), por lo que compiten con los procesos que utilizan HCl; obtienen una mejor separacion de las sales, que se aislan en su forma monohidratada.

Uno de estos sistemas, el *evaporador al vacio* presenta diversas ventajas, entre ellas un bajo riesgo de operacion durante su funcionamiento, ya que la temperatura no sobrepasa los 100 °C; un modesto requerimiento de espacio de instalacion; un rapido alcance del equilibrio de operacion -estado estacionario-; y la posibilidad de detener en forma simple el proceso. Cuando en este sistema se usa una torre de aspersión, la transferencia de calor aumenta y disminuye el gasto de energia pero la operacion se vuelve más compleja.

Por su parte el *evaporador por combustión sumergida* tiene una altísima eficiencia térmica (que llega a sobrepasar el 90%) y su operación es simple y flexible, pues usa combustible gaseoso o líquido como fuente directa de calentamiento. No obstante, su implantación requiere de una considerable extensión de terreno, para la instalación de los enfriadores, el separador de niebla, el neutralizador de SO_x y equipos adicionales; además es necesario contar con sistemas de seguridad estrictos, ya que opera a temperaturas mayores a los 100 °C y de un alto presupuesto para gastos de mantenimiento.

Los *sistemas de recuperación por enfriamiento*, son adecuados para procesos intermitentes y con volúmenes bajos de producción, por lo que compiten con el tratamiento de neutralización. Como subproducto se obtiene una sal llamada caparrosa o sulfato ferroso heptahidratado.

El *sistema de enfriamiento a vacío* o cristalizador adiabático presenta las siguientes ventajas: construcción y mantenimiento simples -con la bomba de circulación de licor como único equipo rotatorio-; operación estable y totalmente cerrada que trae como consecuencia un ambiente de trabajo limpio seguro y con reducción de mano de obra; bajos requerimientos de espacio de instalación; adaptabilidad para recuperar grandes volúmenes de ácidos agotados; eliminación

de los problemas de depósito de los cristales del subproducto en el equipo, pues no existe ninguna superficie de enfriamiento; y utilización de vapor de baja presión (solo 2-3 kg/cm² para el eyector). El principal inconveniente estriba en que no se logra una separación tan alta como en el caso de los sistemas con evaporación.

Existen dos tipos de procesos por *enfriamiento con fluido refrigerante* y ambos alcanzan temperaturas más bajas que el sistema de vacío, el de *contacto indirecto* -donde el líquido se hace circular por serpentines o encaquetados (ver sección 3.2.4)- logra una mejor calidad del producto a costa de un alto consumo energético; requiere de espacios pequeños; forma cristales homogéneos y es muy flexible en su operación. En cambio, el sistema de *enfriamiento por fluido refrigerante en contacto directo*, permite ahorrar una gran cantidad de energía debido al aumento en la transferencia de calor, ya que el gas refrigerante está en contacto directo con la solución ácida, pero reduce la flexibilidad en la operación. El sistema está patentado por lo que es posible que sea de uso restringido (ver sección 3.2.4).

Para terminar las observaciones a propósito de esta alternativa, es importante señalar que la competitividad económica de los sistemas de este tipo depende enormemente de la demanda por el subproducto existente. Las expectativas

economicas para transformar el sulfato ferroso a oxido ferrico no son muy favorables, por ello, si se tienen problemas para la disposicion del $FeSO_4 \cdot nH_2O$ en la region, la alternativa puede resultar completamente desfavorable. En el caso de la neutralizacion, ocurre algo similar con el manejo de los lodos neutralizados, con la diferencia de que estos son rara vez comerciables y su manipulacion, a causa de sus caracteristicas fisicas, es mas problematica. Cabe aclarar que aquellas empresas ubicadas cerca del exlago de Texcoco, pueden depositar los licores agotados, los lodos neutralizados o los sulfatos recuperados en areas con suelos salinosdicos que se encuentran en etapa de recuperacion y para los cuales en determinadas dosis, resultan beneficos (ver seccion 3.3.1).

Con lo que respecta a los procesos de tipo electroquimico, su alto costo derivado de la complicacion en la operacion a gran escala, impide -en la gran mayoria de los casos- su aplicacion en la industria. A pesar de ello el sistema de decapado con solucion neutra (según informes de los propios fabricantes) esta diseñado para uso industrial, aunque se encuentra aun en etapa experimental ofrece ciertas ventajas (de acuerdo con la misma fuente) que son: el manejo de materiales que no constituyen un peligro para el medio, el estricto control de proceso que se logra con el simple suministro de corriente y la mayor resistencia a corrosion

que presentan las piezas tratadas con este procedimiento. Entre sus desventajas, se pueden nombrar: la necesidad de un tratamiento mecánico previo en la superficie oxidada, la limitación de su aplicación al tratamiento de aceros al silicio y al carbono, el consumo elevado de energía eléctrica y el requerimiento de corriente continua.

4.3 ANÁLISIS DE LA DISPOSICIÓN DIRECTA DE LOS LICORES AGOTADOS

La posibilidad de utilizar los licores agotados como mejoradores de suelos, como ya se comentó, es aplicable solo cuando las distancias a cubrir desde la planta de acabados hasta la zona de aplicación de los residuos es corta, y el costo de el transporte puede absorberse -en las condiciones actuales esta distancia no debe sobrepasar los 30 km-. Adicionalmente debe considerarse que la cantidad de licores agotados que pueden consumirse principalmente depende de la velocidad a la que se estén recuperando los suelos, pues las áreas sodificadas son tan grandes que pueden absorber grandes cantidades de licores durante muchos años. Un cálculo muy aproximado indica que una planta que produce 45,000 L/día de licores, podría disponerlos durante 65 años (ver sección 3.3.1).

Aunque en primera instancia parezca difícil cumplir con las condiciones que impone este tipo de alternativa, una gran parte de las industrias metalmecánicas catalogadas como no integradas, están ubicadas en el norte de la ciudad de México, a no más de 30 km de la región del exiágo de Texcoco (sección 2.1 y 2.2), que conforma una zona potencial para el uso del licor, de los lodos y de los sulfatos producidos durante la neutralización o durante el reciclado. En el caso en que se llevara a cabo una acción de este tipo, la industria emisora de licores agotados, sólo cubriría los gastos que representan el transporte de los licores hasta la zona de aprovechamiento; en forma análoga a la situación que impera en Estados Unidos, donde se denomina con el término *contratación* al hecho de contratar a alguna compañía responsable para que disponga **apropiadamente** de los desechos industriales.

El uso del licor agotado como agente reductor es muy limitado, únicamente en el caso de la planta de AHMSA -División Sur-, que es vecina del cementerio industrial de Cromatos podría considerarse viable, pues como ya se dijo, las características químicas de la solución ácida agotada permiten una estabilización de los residuos (ricos en cromatos) del cementerio. No obstante la cantidad de ácido que puede utilizarse es muy limitada, por lo que no conforma una solución permanente.

4.4 LINEAMIENTOS PARA LA SELECCION DEL METODO DE TRATAMIENTO

Cuando no es posible implantar un sistema de decapado con acido clorhidrico, ni se tienen las condiciones para utilizar los licores agotados como agentes reductores o recuperadores de suelos salinosódicos, se tiene la necesidad de implantar cualquiera de los otros sistemas descritos para el tratamiento de licores agotados.

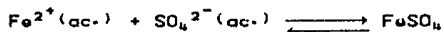
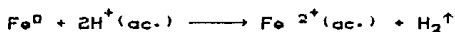
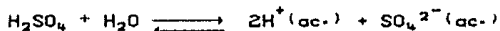
Como paso inicial se deben contrastar, con un criterio economico, las opciones de tratamiento del acido sulfúrico ya mencionadas: neutralización, recuperación y contratación. En el caso de las dos primeros, se requiere determinar la composición del licor agotado y, con base en las concentraciones de hierro y ácido sulfúrico, calcular la cantidad de hierro perdido por efecto de los baños de decapado, lo que comunmente se conoce como porcentaje de hierro perdido (gramos u otra unidad de masa de hierro que se disuelve en los licores acidos por gramo de hierro tratado):

$$\% \text{ de Fe perdido} = \frac{\text{masa de Fe en solución}}{\text{masa de Fe tratado}} * 100 \quad (1)$$

la EPA (1978) expresa esta ecuacion en funcion del acido sulfúrico adicionado, para lo cual se requieren realizar

diversas consideraciones y operaciones algebraicas, que a continuacion se enlistan.

Se sabe que durante el decapado ocurren principalmente las siguientes reacciones:



la reaccion global presenta una relacion estequiometrica de 1:1 ($\text{Fe}:\text{H}_2\text{SO}_4$)*, la masa molar del hierro y el acido son respectivamente 56 y 98 gramos por mol, lo que implica que por cada gramo de Fe^{2+} disuelto reaccionan $98/56 = 1.75$ gramos de acido. Por otro lado, no todo el H_2SO_4 de los baños reacciona, por lo que pueden distinguirse tres tipos de acido, el adicionado que corresponde a la cantidad que se utiliza para preparar la solucion (AA); el efectivo que es la cantidad que reacciona (AE); y el libre que se refiere a la cantidad que permanece sin reaccionar en los licores agotados

* A lo largo de todo este estudio se considera hipotéticamente un acido sulfurico al 100%, aunque la concentracion comercial es al 98%, ya que esta suposicion simplifica las operaciones considerablemente y no invalida los resultados.

(AL). La suma de los dos últimos debe ser igual al primero, así:

$$AA = AE + AL \quad (1)$$

además, suponiendo que la cantidad de hierro insoluble es despreciable, se puede considerar que el hierro en solución (HS) es igual al hierro perdido o hierro que ha reaccionado, por lo que se establece la siguiente igualdad:

$$HS = AE/1.75 \quad (2)$$

se divide (1) entre HS:

$$AA/HS = AE/HS + AL/HS \quad (3)$$

se substituye el primer sumando con (2):

$$AA/HS = AE/(AE/1.75) + AL/HS = 1.75 + AL/HS \quad (4)$$

se invierte (4) (en la relación dividendo/divisor):

$$\frac{HS}{AA} = \frac{1}{1.75 + AL/HS} \quad (5)$$

se multiplican ambos lados de la igualdad (5) por AA:

$$HS = \frac{AA}{1.75 + AL/HS} \quad (6)$$

y por ultimo se sustituye (6) en (1), con lo que se logra obtener la ecuación informada por EPA (1978) donde interviene, tanto el F_0 como el H_2SO_4 :

$$\%Fe \text{ perdido} = \frac{AA * 100}{\text{Hierro tratado } (1.75 + AL/HS)} \quad (11)$$

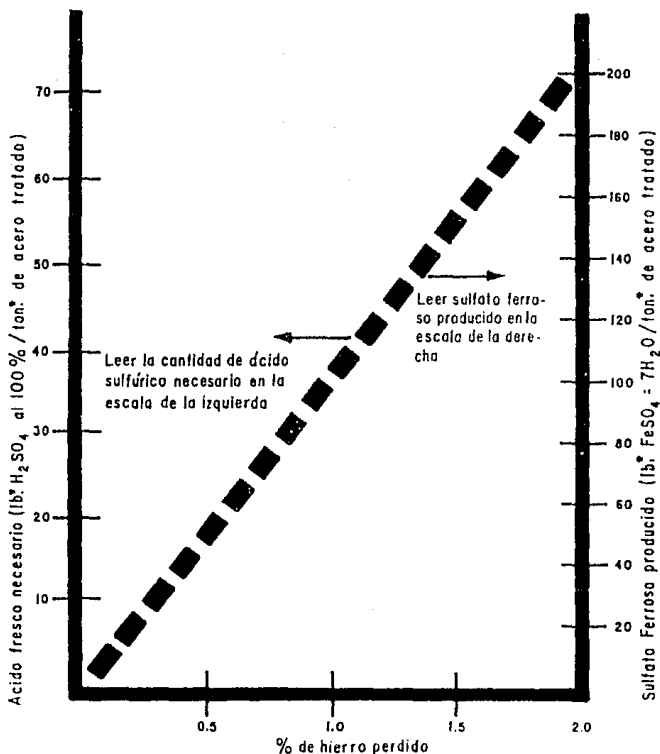
El %Fe perdido es un parámetro muy importante para las estimaciones económicas como se muestra mas adelante, ya que indica de manera simple la composición de los desechos, con lo cual se puede saber cuanto acido es factible recuperar con el proceso de reciclado o en su caso, calcular la cantidad de alcali necesario para neutralizar los efluentes.

A partir de la ecuación (11), de las igualdades presentadas y por medio de operaciones similares a las ya mostradas, se construyen las graficas 4-1, 4-2, 4-3 y 4-4 que relacionan las variables de la ecuación y ponen en evidencia claramente la importancia de cada uno de los siguientes parámetros, con lo que se facilita su estimación para diferentes casos:

Figura 4-1, que relaciona el % de Fe perdido con el acido adicionado y el sulfato de hierro heptahidratado formado.

CANTIDADES DE ACIDO SULFURICO FRESCO NECESARIO PARA PREPARAR LOS LICORES DE DECAPADO Y DE SULFATO FERROSO HEPTAHIDRATADO PRODUCIDO CON UN SISTEMA DE RECUPERACION

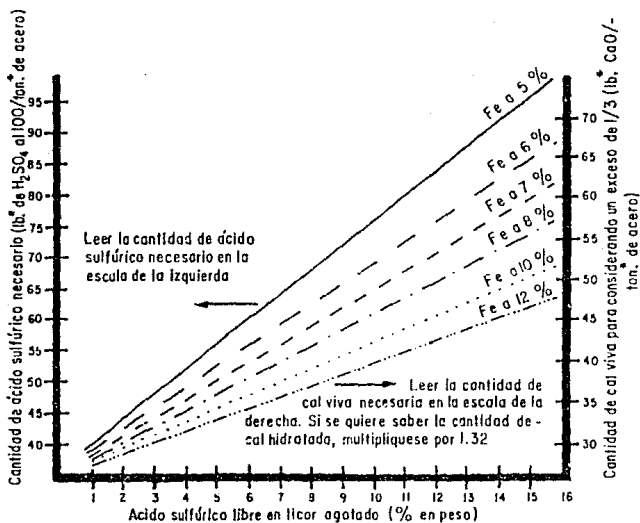
FIGURA 4-1



* lb = libra / 11b = 453.59g / ton = tonelada / 1 ton = 10⁶g

CANTIDADES NECESARIAS DE ACIDO SULFURICO Y DE CAL PARA
UN SISTEMA CON NEUTRALIZACION DE LICORES ACIDOS Y AGUA
DE ENJUAGUE CON UNA PERDIDA DE HIERRO DEL 1%

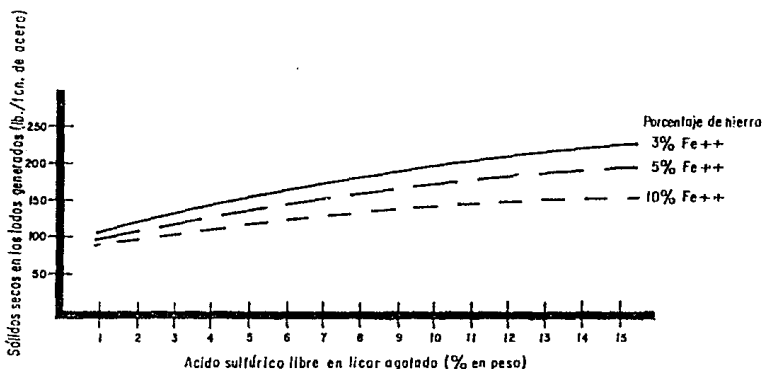
FIGURA 4-2



lb-libra/1 lb= 453.59g/ton=tonelada/1ton=10⁶g

CANTIDADES DE LODOS PRODUCIDOS POR LA NEUTRALIZACION DE LOS LICORES DE DECAPADO CON PERDIDA DE HIERRO DEL 1 %

FIGURA 4-3



NOTA: Con el uso de esta gráfica se obtienen cantidades de sólidos secos. Para corregir el error por contenido de agua de los lodos debe multiplicarse por los siguientes factores:

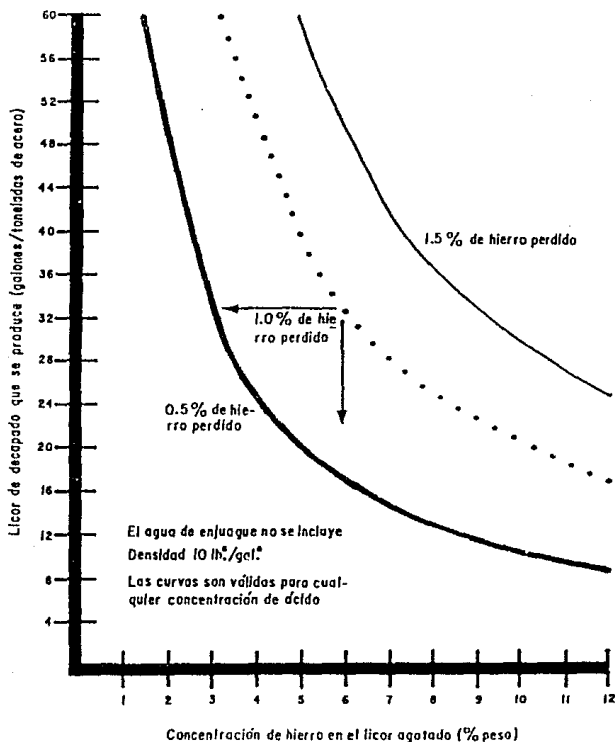
% sólidos	Factor
70	1.43
50	2.00
40	2.50
30	3.33
20	5.00
10	10.00

El % de sólidos de cada sistema de neutralización, debe ser proporcionado por los vendedores y puede obtenerse por pruebas de sedimentación en el laboratorio. Como estimación general suele usarse un valor de 20% de sólidos; este dato debe ser confirmado antes de tomar una decisión final.

* lb=libra/1lb=453.59/ton=tonelada/1 ton=10⁶g

VOLUMEN DE LICOR DE DECAPADO / TONELADA DE ACERO DECAPADO
 PARA LOS CASOS DE NEUTRALIZACION Y CONTRATACION

FIGURA 4-4



• lb. = libra / 1 lb. = 453.59 g / gal. = galón / 1 gal. = 3.7854 x 10⁻³ m³

Figura 4-2, que relaciona la cantidad de H_2SO_4 en el licor de desecho (AL) con los requerimientos de ácido fresco (AA) y la cantidad de cal necesaria para neutralizar.

Figura 4-3, que relaciona la cantidad de ácido libre en los licores agotados (AL) con la producción de lodos durante la neutralización, expresados como sólidos secos.

Figura 4-4, que indica la concentración de hierro disuelto en el licor agotado (HS) y la cantidad de licores generados, para distintos porcentajes de F_0 perdido.

Para obtener datos confiables, cuando se realiza la comparación entre las diferentes alternativas es importante tomar en cuenta, aparte de los costos de reactivos y transporte, las condiciones de operación y los requerimientos de espacio para las instalaciones.

4.5 COSTOS DE INVERSION PARA LOS PROCESOS DE RECUPERACION Y DE NEUTRALIZACION

Cuando se analiza el costo para el establecimiento de una planta de recuperaci3n, la inversion puede clasificarse en tres partidas, de acuerdo a los diferentes tipos de erogaciones que se realizan. El numero de partidas que se deben considerar depende de la complejidad del sistema:

- 1) el equipo de recuperaci3n;
- 2) las modificaciones en el proceso de decapado y enjuague para lograr una reducci3n del consumo de agua, permitiendo alcanzar un 3ptimo balance que evita totalmente la generaci3n de agua residual acida (EPA 1978);
- 3) el equipo de eliminaci3n de vapores, que mejora notablemente el ambiente en el 3rea de trabajo.

Parte de la inversi3n considerada para el sistema de recuperaci3n, produce mejoras palpables en el resultado final del decapado. El enjuague por etapas reduce el gasto del agua, la agitaci3n por medio de aire aumenta la *rapidez* del

* Este an3lisis se realiz3 con base en el sistema m3s comun de recuperaci3n de 3cido sulf3rico, que es el de enfriamiento con fluido refrigerante en contacto indirecto; no obstante los resultados son extrapolables a otros sistemas, pues las condiciones fundamentales no cambian radicalmente.

decapado, la implantación del proceso de recuperación normaliza los tiempos de inmersión al mantener una composición constante en el baño ácido y el equipo de eliminación de vapores mejora las condiciones del ambiente de trabajo.

En el tratamiento de neutralización, el volumen y la composición de los desechos determina el tamaño de los recipientes, es por ello que el monto de la inversión inicial depende fuertemente de los mismos. Por otro lado, existe la necesidad de un tanque para *apagar* la cal, con un tamaño práctico mínimo y con un sistema de control de pH; es por esto que llegado un punto crítico, la relación lineal directa entre el volumen de ácido a tratar y el costo de inversión no se mantiene.

Por otro lado, en el caso del proceso de recuperación, la relación entre volumen de ácido a tratar y costo de la inversión no es lineal. Por ejemplo, un sistema de recuperación por evaporación con aspersion en una torre vertical (ver sección 3.2.3), debido a las características de resistencia mecánica de la misma, a determinada altura alcanza su punto óptimo de costo respecto al % de recuperación (un mínimo en la curva). La relación no es lineal ya que a pesar de que el incremento de la altura de la torre aumenta la concentración y consecuentemente la

recuperación de ácido, el costo de inversión que se requiere para construir los apoyos externos de la torre que supera cierto límite de altura, invalida este beneficio.

En la figura 4-5 se muestra una gráfica que permite la estimación de la inversión inicial*, para dos condiciones de recuperación y de neutralización.

4.6 COSTOS DE OPERACION PARA LOS PROCESOS DE RECUPERACION, NEUTRALIZACION Y CONTRATACION

Para la *contratación* el principal factor de costo es el transporte mientras que para las otras alternativas también se deben considerar los siguientes rubros:

- Consumo de materia prima y desgaste de la planta.

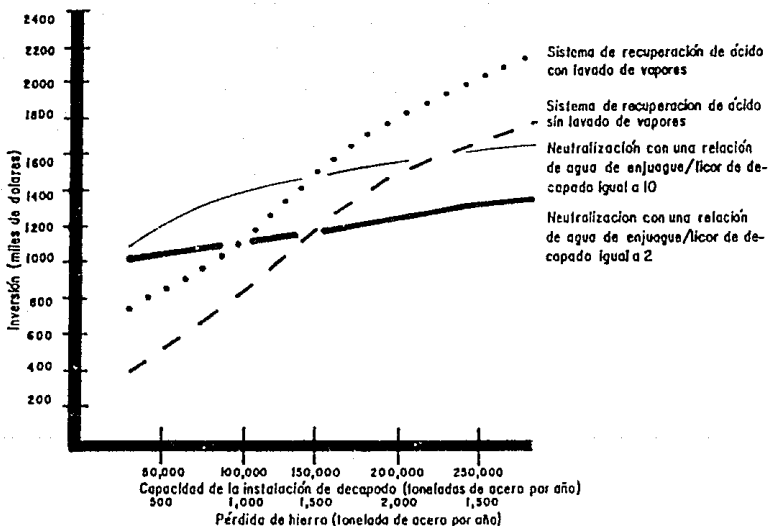
- Pérdida de hierro en el decapado.

- Composición de los licores agotados.

* Para las empresas que no desarrollan su propia tecnología -la mayoría de las industrias mexicanas-, la estimación del costo de inversión inicial no tiene sentido, pues basta consultar el precio de la tecnología en el mercado internacional.

INVERSION NECESARIA PARA EL MANEJO DE LICORES DE DECAPADO AGOTADOS A UNA PERDIDA DE HIERRO DEL 1%

FIGURA 4-5



NOTA: Esta figura está basada en un 1% de pérdida de hierro, una concentración de 8% de hierro y 8% de ácido en el licor agotado. La gráfica puede usarse para plantas que tengan otros porcentajes de pérdida de hierro leyendo en la escala inferior, con un margen de error algo mayor.

— Gasto total de agua de enjuague.

En la figura 4-6, se muestra una comparación de costos de operación para las tres alternativas en discusión: recuperación, neutralización y *contratación**.

Las condiciones y los costos con los cuales se realizaron los cálculos se muestran en las tablas 4-1a, 4-1b y 4-1c. En la tabla 4-2 se presenta un ejemplo que cumple con estas condiciones y para una producción anual de 100,000 toneladas de acero tratado. Los datos generales de operación se tomaron del informe de la EPA (1978), con un factor de corrección de 1.8, según recomiendan los índices económicos de este año (C. E. Cost Index, comunicación personal con el Dr. Carlos Escobar Toledo, Facultad de Química UNAM), mientras que para los materiales y servicios, se usaron costos vigentes en México (comunicación personal con el Ing. José Vázquez, División Sur AHMSA). Para toda la estimación se asumió una pérdida de hierro en el decapado del 1%.

* En la estimación se considera sólo el costo de transportación de los desechos (a unos 30 km); de modo que los gastos de implantación del sistema de tratamiento de suelos corre a cargo de algún otro organismo independiente de la industria metalúrgica.

Figura 4-6 Costos de operacion anual
para tratamiento de licores

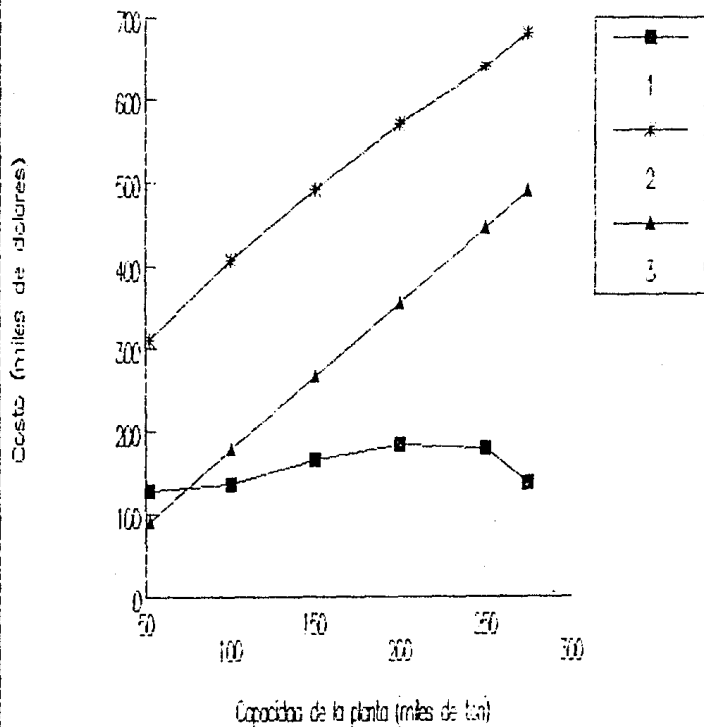


TABLA 4-1 A

Base económica de costos de operación para el tratamiento de licores de decapado agotados

Volumen de decapado menor a 100,000 ton/año			
Mano de obra	Recuperación	Neutralización	Contrato*
	(horas hombre/día)		
Simple	8	8	4
Capacitada	0.8	2	0

Volumen de decapado mayor a 100,000 ton/año			
Mano de obra	Recuperación	Neutralización	Contrato*
	(horas hombre/día)		
Simple	16	16	8
Capacitada	1.6	4	0

Servicios necesarios (por ton. de acero tratado)			
	Vapor (ton)	Agua (m ³)	Electr. (kW-h)
Recuperación	142	-270	9.5
Neutralización	17	----	2.0
Contrato*	----	----	----

(*): contrato = contratación, pag 105

TABLA 4-1 B

Base económica de costos de operación para el tratamiento de licores de decapado agotados

Condiciones de operación
Capacidad de la planta: 100,000 ton/año de producto terminado (1% de pérdida de Fe)
Composición del licor agotado: 8% de Fe y 8% de H_2SO_4 .
Recuperación: ahorro de de 1,000 toneladas por año de H_2SO_4 .
Neutralización: consumo de 2,150 toneladas por año de CaO.
Contrato*: acarreo de 5,778 m^3 / año de licor agotado; necesidad de realizar un control de pH en el flujo de desecho (94,100 m^3 por año).

(*) contrato = contratación, p. 105

TABLA 4-1 c

Base económica de costos de operación para el tratamiento de licores de decapado agotados

Costo de servicios, materia prima y otras consideraciones*	
Mano de obra:	
simple	1,400 dils/hombre-año
capacitada	1,800 dils/hombre-año
Servicios:	
vapor	2.61 dils/ton
agua	0.08 dils/m ³
electricidad	0.04 dils/kW-h
Materia prima:	
H ₂ SO ₄ (industrial)	59.80 dils/ton
CaO (industrial)	38.37 dils/ton
Manejo y transporte:	
H ₂ SO ₄ ·7FeSO ₄	1.36 dils/ton
lodo	0.95 dils/ton
licor agotado	11.13 dils/ton
Otros:	
mantenimiento	6% de la inversión
administrativos	4% de la inversión
seguro e impuestos	0.5% de la inversión
depreciación	10% de la inversión
control de pH	1.19 dils/m ³
H ₂ SO ₄ ·7FeSO ₄	18 dils/ton

(*) dolar = 2,700.00 pesos

TABLA 4-2

Ejemplo de cálculo, para una capacidad de
100,000 toneladas de producto terminado al año
(miles de dólares)

	Recuperacion	Neutralizacion	Contrato*
Inversion:	1134.0	1386.0	0
Mano de obra:			
simple	1.4	1.4	0.7
capacitada	0.18	0.45	0
Servicios:			
vapor	16.704	1.993	0
agua	-8.176	0	0
electricidad	38.0	8.0	0
Materia prima:			
H ₂ SO ₄ (ind.)	-59.8	0	0
CaO (ind.)	0	82.380	0
Manejo y transporte:			
H ₂ SO ₄ ·7FeSO ₄	7.834	0	0
lodo	0	29.763	0
licor agotado	0	0	64.33
Otros:			
mantenimiento	68.08	83.16	0
administrativo	45.36	55.44	0.88
seguro e			
impuestos	5.67	6.93	0
depreciación	113.4	138.6	0
control de pH	0	0	111.98
H ₂ SO ₄ ·7FeSO ₄	-93.6	0	0
Total/año	135.05	408.23	177.89

(* contrato = contratación, pag 105



5. RECOMENDACIONES Y CONCLUSIONES

La información obtenida y discutida a través de este estudio indica que es necesario someter los licores de decapado agotados a un tratamiento, antes de ser enviados al drenaje municipal.

La decisión sobre cual de las alternativas viables de solución conviene escoger, depende de las características propias de cada empresa y se debe basar en un análisis que tome en cuenta la mayor parte de las variantes involucradas.

No es por lo tanto posible proponer una solución universal, pero sí es viable proponer lineamientos generales para el establecimiento de un criterio de decisión.

Como ya se mencionó en los objetivos de este trabajo, se pretende dar apoyo a la pequeña y mediana industria nacional en la resolución de sus problemas de contaminación; por ello se le otorga prioridad a aquellas alternativas que resultan más adaptables a este sector industrial, tal es el caso de los tratamientos de *contratación*, recuperación y neutralización.

Según la comparación realizada en el capítulo 4, tanto en costos de inversión, como de operación, la recuperación es más conveniente que la neutralización. De hecho, como criterio general, solo en empresas con capacidades menores a 50,000 ton/año (de producto terminado), se justifica la implantación de un proceso de neutralización, mientras que para producciones mayores de 75,000 ton/año, la recuperación resulta más provechosa. Los costos de operación y mantenimiento de un sistema de tratamiento de licores de decapado representa de un 2 a un 10% (Pifer y Smith 1986) del costo global.

No obstante, bajo ciertas condiciones, el establecimiento de un proceso de recuperación puede resultar más caro que el de neutralización; pero se debe tomar en cuenta que, dependiendo de la eficiencia de recuperación del ácido, este proceso permite eliminar totalmente el desecho de agua de enjuague (EPA 1978), disminuyendo considerablemente el consumo de ese vital líquido; lo que a largo plazo y considerando las condiciones actuales del país, representa en el futuro un importante ahorro. Adicionalmente este método evita la generación de lodos y mejora -en el caso de que se complemente con sistemas de control de emisiones gaseosas- la calidad del ambiente de trabajo. En general, facilita el proceso de decapado pues la composición de los licores es más

constante, lo que permite la optimización de los tiempos de operación.

En condiciones normales, un proceso que usa ácido clorhídrico en la limpieza de las piezas metálicas solamente se justifica, desde un punto de vista económico, cuando la capacidad de la industria sobrepasa las 250,000 ton/año de hierro tratado y consecuentemente el volumen de licor agotado es alto. Es evidente que únicamente cierto número de empresas privilegiadas, pueden solventar los altos costos de inversión que implica establecer este tipo de tratamiento.

La alternativa que se ha denominado *contratación* y que consiste en el uso del licor agotado para mejoramiento de suelos o como agente reductor, no causa costos de inversión, tal solo requiere de gastos de operación comparativamente menores a los de la neutralización, aunque también aumentan en proporción directa al volumen de los desechos generados. Constituye una opción muy recomendable para empresas con volúmenes moderados de residuos y conforma una solución temporal para empresas grandes que en el futuro planean modernizar sus procesos. Su implantación puede eliminar la práctica de diluir los efluentes para verterlos directamente al drenaje y evitar un gasto irracional de agua. Inclusive, en el caso del proceso de neutralización, resultaría muy recomendable -desde el punto de vista ecológico- depositar

los precipitados obtenidos en zonas salinosódicas en etapa de recuperación.

Es inadmisibles la utilización de agentes alcalinos que no generan residuos sólidos en la neutralización de los licores de decapado agotados, especialmente si se trata de amoníaco y de sosa cáustica. El producto de la reacción queda soluble en las descargas y se convierte en un contaminante muy difícil de eliminar (ver sección 3.3.1). Las sales amoniacales -contenidas en flujos de desecho- causan problemas de eutroficación de ríos y lagos; el ion Na^+ , por su parte, provoca la sodificación de los suelos donde se descarga. Por ello, las normas de Sedue impiden la emisión de efluentes con alto contenido de sodio y/o amoníaco.

Para un país como México, con recursos económicos limitados y problemas ingentes que requieren de resoluciones inmediatas; la posibilidad de un reciclaje barato, aunque no sea muy eficiente, aparece como una opción muy atractiva. Para instrumentar esta alternativa intermedia, se necesita que la empresa interesada realice pruebas sencillas a nivel laboratorio y/o planta piloto (según el volumen) y, con base en los resultados obtenidos, construya un sistema simple en el que se efectúe una evaporación adiabática o una evaporación por calentamiento, utilizando el calor residual de los gases de combustión. Una medida de este tipo es barata, por lo que análogamente a la opción de *contratación*

puede constituir una solución adecuada para las industrias pequeñas y para aquellas empresas que están a la espera de la autorización para la compra de un equipo más complejo, ya que debe considerarse que este trámite en general es muy lento.

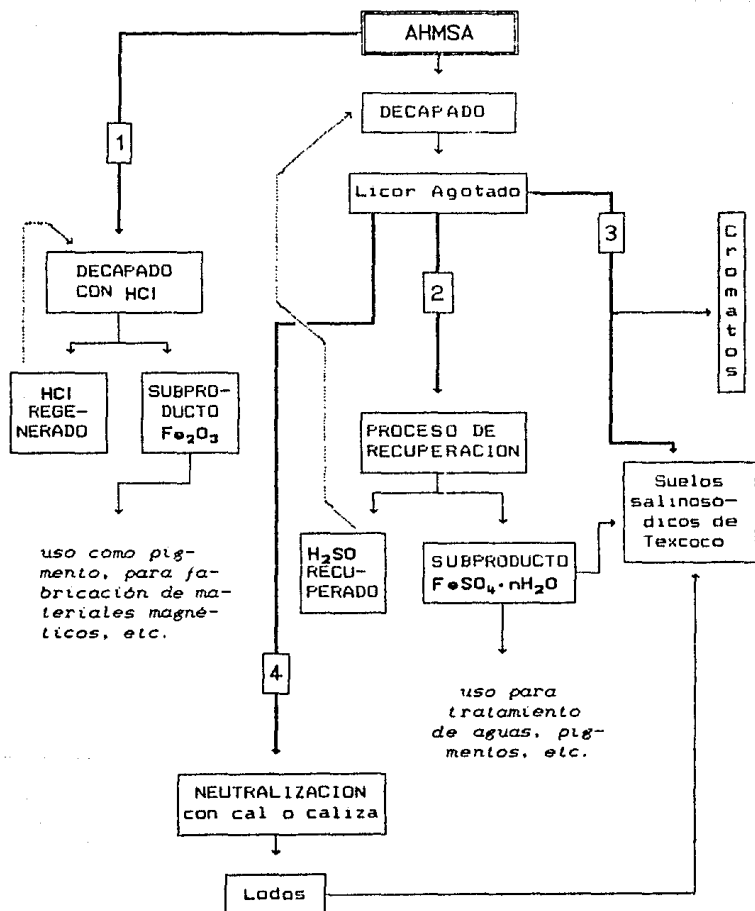
Las opciones que se le sugieren a AHMSA, para la resolución de su problema de contaminación, se sintetizan en forma esquemática en la figura 5-1, presentada a continuación, los números incluidos corresponden a:

- 1 Cambio completo del proceso de decapado de H_2SO_4 por uno de HCl.
- 2 Adquisición de un sistema de recuperación de H_2SO_4 .
- 3 Utilización del licor agotado para recuperar suelos.
- 4 Neutralización con cal y uso del lodo para recuperar suelos.

La información obtenida para esta investigación procedió totalmente de países desarrollados. La búsqueda en países Latinoamericanos incluyendo a México fue infructuosa, a pesar de que se utilizaron varios bancos de información y que inclusive, se estableció contacto, a través de la Organización de las Naciones Unidas (ONU), con diversos organismos gubernamentales de Latinoamérica relacionados con el cuidado ambiental. Exclusivamente se pudieron consultar dos documentos generados en esta región, uno producido por la

FIGURA 5-1

SOLUCIONES RECOMENDADAS A AHMSA



Secretaria de Recursos Hidraulicos de Mexico, que contenia cierta informacion (SARH 1976) y un articulo cientifico de Cuba relacionado con el uso de los licores para recuperacion de suelos salinosodicos (Otero y Ortega-Sastriques 1986).

En consecuencia, este trabajo conforma un importante precedente ya que contiene informacion sumamente util para el control de residuos de la industria metal mecanica de Mexico y de otros paises en via de desarrollo, por lo que seria recomendable realizar estudios similares con y para el apoyo de otros sectores industriales.

APENDICE

A1. EJEMPLO DE IMPLANTACION DE UN SISTEMA DE REGENERACION

En algunos casos un ejemplo es de mayor utilidad y más fácilmente comprensible que la mejor definición o explicación; pensando en ello se hizo este apendice, en el que se describe la situación particular de una compañía norteamericana, donde a raíz de una demanda gubernamental se tuvo que implantar un sistema anticontaminante para eliminar los residuos de licores de decapado agotados. Aunque el ejemplo pueda parecer distante, por haber ocurrido en una nación industrializada y hace casi 20 años, no lo es tanto, pues la situación actual de nuestro país es comparable a esa época en E.U., de hecho, la legislación mexicana que protege al ambiente es reciente y se basa en reglamentos norteamericanos, vigentes desde hace tiempo.

La empresa *Fitzsimons Steel Company* situada en Youngstown, Ohio, producía alrededor de 40,000 toneladas por año de acero -entre barras, alambre y alambón- troquelado en frío (*cold rolled steel*), a partir de materia prima proveniente de industrias integradas o semi integradas. Dentro de su proceso, eliminaban la herrumbre e impurezas superficiales de

las piezas de hierro mediante un tratamiento de decapado ácido. La compañía operaba con dos líneas de decapado -una para las barras y la otra para el alambón-.

Los licores de decapado agotados provenientes de ambas líneas constituían la mayor parte de los desechos de la planta industrial. Se arrojaban aproximadamente 208 metros cúbicos al mes de residuos ácidos, con un contenido de más del 5% de ácido sulfúrico y alrededor de 1 g/L de hierro, disuelto en forma de $FeSO_4$; lo equivalente a una carga mensual de 17 toneladas de H_2SO_4 y 22 toneladas de hierro. La solución de desecho se vertía dosificadamente en una corriente de agua afluyente al río Mahogany.

El *Departamento de Salud del Estado de Ohio*, al realizar los estudios correspondientes a los desechos de la industria metalmeccánica dentro del programa de limpieza del río, determinó que la eliminación de residuos por descarga controlada era incompatible con las metas del plan. Por lo anterior, envió representantes a las industrias que llevaban a cabo este tipo de prácticas -entre las que estaba *Fitzsimons-*, para exigirles la implantación de un nuevo método de eliminación de residuos y así disminuir la contaminación de las aguas del río.

En marzo de 1969, el Estado norteamericano sugirió la contratación de alguna firma para que se encargara de la eliminación de los desechos ácidos; sin embargo, la empresa concluyó, después de hacer un estudio económico, que una solución de este tipo era demasiado costosa. A cambio de ello, eligieron adquirir un proceso de recuperación y reciclado de licores de decapado agotados desarrollado por una compañía europea (Keram Chemie-Lurgie). La instalación del equipo, además de eliminar los residuos ácidos que Fitzsimons había estado arrojando durante los últimos 50 años, permitía hacer un considerable ahorro en el consumo de agua y de ácido sulfúrico, como consecuencia se generaba $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como subproducto.

Keram Chemie tenía entonces 11 plantas similares operando en el mundo, con capacidades entre 2,000 y 10,000 toneladas mensuales -la adquirida por Fitzsimons era de unas 4,000-. Keram Chemie-Lurgie garantizaba una operación correcta incluso a una capacidad superior en un 50% a la manejada por Fitzsimons, la calidad de los materiales y la instalación; además se comprometían a arrancar y operar la planta de recuperación hasta alcanzar un funcionamiento normal.

El sistema de recuperación operaba bajo el principio de disminución de solubilidad por enfriamiento, con la separación posterior de los sólidos precipitados, con una temperatura de operación de unos 6 °C y concentraciones de

H_2SO_4 menores al 20%; según lo cual el subproducto obtenido era $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Como se mencionó anteriormente (sección 4-5), la implantación del sistema de regeneración ayuda a disminuir el consumo de agua de proceso. Para cuantificar el ahorro se hicieron estudios sobre el empleo del agua en la limpieza del hierro y se observó que el mayor gasto de este líquido era causado por las siguientes operaciones:

— Enjuague de las piezas de hierro para la eliminación del ácido remanente en la superficie del metal, después de la inmersión en las tinas de decapado.

— Arrastre de la solución ácida (la mayor parte de la solución de decapado es agua), al pasar los rollos de alambón de un tanque a otro.

— Utilización en el sistema de enfriamiento de la planta de regeneración.

En los mismos estudios se calculó una descarga de agua -en los baños de decapado- de alrededor de $265 \text{ m}^3/\text{h}$ (con base en una producción de 15.8 ton/día de acero). El gasto de las aguas de enjuague se estimó en unos 863 L/h, el consumo del agua de enfriamiento variaba, en las determinaciones, de 14 a $19 \text{ m}^3/\text{h}$. Los datos de los primeros dos parámetros se

recopilaron a partir de mediciones durante la operación de la planta; del mismo modo se obtuvieron otros como la composición del efluente, variación en la concentración de los contaminantes, etc.

Con el propósito de eliminar o reducir el gasto excesivo del agua de enjuague, se contemplaron las alternativas que se nombran a continuación.

a) Un sistema de enjuague a contracorriente y por etapas, con volúmenes reducidos de agua y con uso posterior de la misma en la preparación del licor de decapado. La implantación de ello presuponía que:

— La rapidez de vaciado de los tanques de los licores de decapado no debía aumentar, pues de ser así se tendría un exceso de licor reciclado.

— El calentamiento de los licores de decapado por medio de vapor vivo debía suspenderse, pues ocasionaba la constante dilución de la solución ácida.

— El volumen de licor de decapado perdido por arrastre (265 L/h), debía reducirse dejando escurrir las piezas por más tiempo. Se determinó que con un sistema de

este tipo (ver figura A-1) era posible reducir el consumo de las aguas de enjuague a solo 15 L/h.

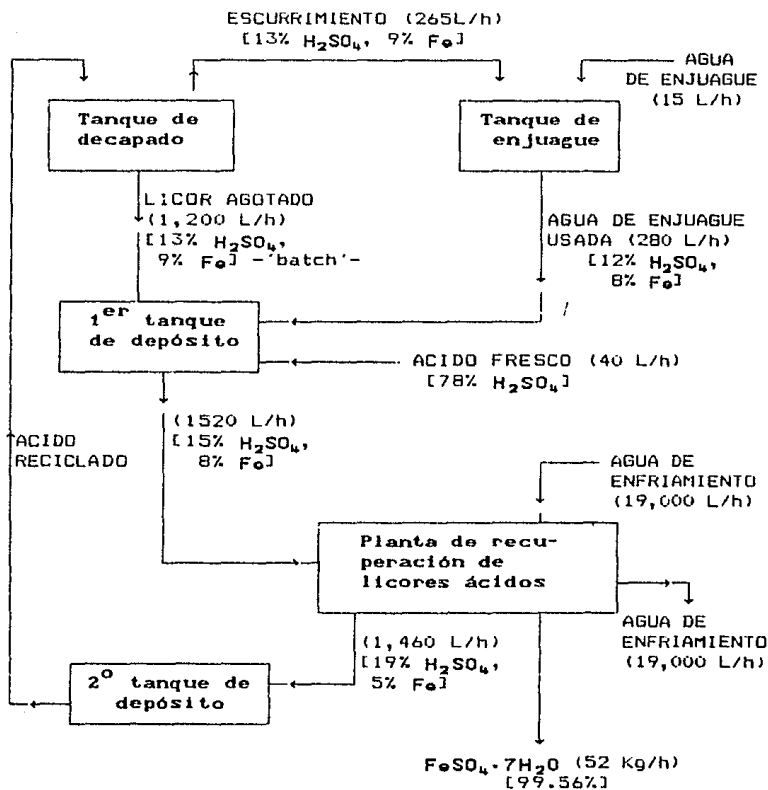
b) Un sistema de enjuague a contracorriente y por etapas, con evaporación de las aguas de enjuague, previa a su envío a la sección de decapado para la preparación del licor. La ventaja sobre la alternativa anterior, era la posibilidad de tener un volumen mayor de aguas de enjuague, sin embargo había un límite de 15 L/h en el flujo de salida del evaporador (existen equipos comerciales de este tipo).

c) Una neutralización con aereación de las aguas de enjuague residuales. Por otro lado, un tratamiento de los sólidos formados en el sistema de recuperación para obtener óxido de hierro. Aunque existían sistemas de este tipo, para una rentabilidad económica se requería que se hiciera el decapado con HCl y que el volumen de producción fuera mayor.

Debido a que con la implantación de un sistema de recuperación de licores de decapado agotados, se obtienen grandes cantidades del subproducto -sulfato ferroso-, en Fitzsimons hicieron un estudio de mercado completo para conocer la demanda de esta sal en la zona; como resultado de ello, se constató que aunque se tenían abastecidos los pedidos, había posibilidad de encontrar un mercado para obtener alguna ganancia. El subproducto era de buena calidad

FIGURA A-1

SISTEMA DE RECICLADO DE LICORES DE DECAPADO
CON REUSO DE LAS AGUAS DE ENJUAGUE



(como se muestra a continuación en la tabla A-1) por lo que en ese aspecto, resultaba competitivo con los existentes.

TABLA A-1

ANALISIS DE UNA MUESTRA DE SULFATO FERROSO OBTENIDO

Hierro II (Fe^{2+})	19.73 %
Hierro III (Fe^{3+})	0.04 %
Ión sulfato (SO_4^{2-})	34.00 %
Agua	45.74 %
Ión cloruro (Cl^-)	menos de 0.005%
Residuo insoluble	0.01 %
Ión fosfato (PO_4^{3-})	0.000%
Manganeso II (Mn^{2+})	0.05 %
Cobre II (Cu^{2+})	menos de 0.005%
Zinc II (Zn^{2+})	menos de 0.02 %
Materia total analizada.....	99.56 %
pH de una solución al 5%	3.6

Dentro del estudio de mercado, se exploró la posibilidad de usar el sulfato ferroso para producir alguna otra sustancia con mayor demanda, encontraron que Treadwell Corporation (1972) había desarrollado un proceso para convertir el sulfato en magnetita, mediante un horno compacto de alta capacidad con una temperatura de operación de 1538 °C (2800 °F). Asimismo, Singmaster y Bayer (1960), contaban con un proceso para convertir el sulfato a H_2SO_4 al 90% con un costo de \$15.00 dls/ton de ácido producido.

ESTIMACIONES ECONOMICAS

COSTOS DE CAPITAL

Durante el proyecto se llevaron registros de los gastos hechos en la planta de regeneración (ver tabla A-2), los resultados finales fueron:

Desarrollo	\$ 15,953.00	dlls
Construcción	<u>175,757.03</u>	
Costos totales de capital	191,710.03	

Los costos totales de capital se amortizaron en un periodo de 15 años usando un interés del 6%. De acuerdo a estos datos, el costo de capital anual fue de \$19,738.54 dlls.

OPERACION NORMAL

Durante el periodo comprendido entre el 1° de enero al 1° de junio de 1971, la planta de regeneración operó a niveles normales con los siguientes resultados:

TABLA A-2

Costos de capital para el proceso de recuperacion

I) Costos de desarrollo:		
A) Salarios		\$ 625.00 dils
B) Consultas		13,000.00
C) Viajes		1,328.00
D) Publicaciones e informes		1,000.00
Total		15,953.00
II) Construcción		
A) Planos	1) Planta de recuperacion	\$ 6,000.00
	2) Bombas y tuberia	3,000.00
	3) Cimentacion	2,350.00
	total	11,350.00
B) Contratamiento	1) Construccion	\$ 5,109.00
	2) Plomeria	4,005.00
	3) Servicio de agua	1,748.00
	total	10,862.00
C) Supervision	1) Servicio de aire	\$ 88.25
	2) Planta de recup.	11,000.00
	3) Construccion	2,037.62
	total	13,125.87
D) Mano de obra	1) Construccion	\$11,578.53
	2) Plomeria y bombas	23,589.17
	3) Levantamiento	8,627.24
	4) Electricidad	13,125.87
	total	57,063.84
E) Materiales	1) Enfriamiento	\$ 760.00
	2) Planta de recup.	55,000.00
	3) Plomeria y bombas	17,467.46
	4) Construccion	4,293.04
	5) Levantamiento	1,988.23
	6) Cimentacion	1,795.00
	7) Electricidad	2,051.59
	total	83,355.32
Total de construccion		\$175,757.03 dils
Costo de capital total *		191,710.03
Costo de capital anual *		19,738.54

* Basado en un factor de recuperacion del capital a 15 años del *en. o. 10206*.

Operación normal (subproducto como beneficio)

Costos de operación	15.59 \$/h	
Beneficios de operación	5.93 \$/h	
		<hr/>
Costo neto	9.66 \$/h	38,640 \$/año
Costo de capital		9,739 \$/año
Costo total		<hr/>
		58,399 \$/año

En el cálculo de los datos presentados anteriormente se asumió que se obtendría un beneficio por la venta del sulfato de hierro; en caso en que el subproducto represente un gasto (por contratación para su desecho), los resultados esperados serían:

Operación normal (subproducto como desperdicio)

Costos de operación	15.93 \$/h	
Beneficios de operación	5.35 \$/h	
		<hr/>
Costo neto	10.58 \$/h	42,320 \$/año*
Costo de capital		19,739 \$/año
Costo total		<hr/>
		62,059 \$/año

* Se consideraron dos turnos por día (16 h), 5 días/semana y 50 semanas/año.

Por ultimo, se hicieron algunas calculos finales de los costos, tomando como base disintos parametros y considerando que la venta del subproducto no producía un beneficio neto:

— El costo de operacion anual fue de \$42,320 dils.

— El costo total de la planta por año fue de \$62,059 dils.

— El costo total por cada tonelada de acero terminado fue de \$1.75 dils.

— El costo total por ventas totales fue de 0.614 c/%.

— El costo total por metro cúbico de licores agotados tratados fue de \$12.93 dils.

BIBLIOGRAFIA

- Bernard, C. (1977). Utilisation du sulfate ferreux en traitement physico-chimique des eaux residuaires urbaines [Utilización del sulfato ferroso en el tratamiento fisicoquímico de aguas residuales municipales]. *Techniques et Sciences Municipales et Revue L'eau*. 72, 3, 123-127.
- Boraiko, A. A. y Ward, F. (1985). Storing up trouble ... hazardous waste. *National Geographic*. 167, 3, 319-351.
- Brañes, R. (1987). Derecho ambiental mexicano. Universo veintiuno. México D.F. 535p.
- Bruk-Levinson, T.R. (1978). Nomogrammy dlja op redelenija doe investija na neutralizaciju stočnych vod travil'nych otdelenij [Nomogramas para la determinación de las dosis de cal en la neutralización de aguas de desecho en el área de decapado], *Traducción del ruso: Dr. José Lugo*. *Vednosabzhenie i santarnija Teknika*. 10, 22-24.
- CANACERO (1988). Informe económico anual. D. F.
- Chiras, D. D. (1988). Environmental science. A framework for decision making. Benjamin/Cummings Publ. Co. Inc. Segunda edición. E.U.A.
- CHMAD (Comisión Mundial del Medio Ambiente y del Desarrollo) (1987). Nuestro futuro común. Alianza Editorial. México.
- DDF (Departamento del Distrito Federal) (1982). Plan maestro de drenaje. Dirección General de Construcción y Obras Hidráulicas (DGOH). México.
- ECE (Economic Comision for Europe) (1981). Low-waste and non-waste technology in the iron and steel industry. United Nations. New York. 52-68.
- Gutierrez-Ruiz, M.; Bocco, G. y Castillo-Blum, S. (1987). Contaminación por cromo en el norte de la Ciudad de México, un enfoque interdisciplinario. *Boletín del Instituto de Geografía, UNAM*. México. 16, 77-125.

- Haubrich, F. G. (1976). Aufbereitung von verbrauchten Schwefelsäure- und Salzsäurebeizlösungen [Tratamiento de licores de decapado de ácido sulfúrico y clorhídrico], *Traducción del alemán: Silke Cram*. Fachberichte. 14, 11, 119-126.
- Hessenberg, W. C. F. (1956). The disposal of waste in the iron and steel industry. En Conference at Sheffield University. Society of Chemical Industry. New York. pp 59-62.
- Hoak, R. D.; Lewis, C. J.; Sindlinger, C. J. y Klein, B. (1948). Pickle liquor neutralization -economic and technologic factors-. *Industrial and Engineering Chemistry*. 40, 11, 2062-2067.
- Hoak, R. D. y Sindlinger, C. J. (1949). New technique for waste pickle liquor neutralization. *Industrial and Engineering Chemistry*. 41, 1, 65-70.
- Hoak, R. D. Liquid industrial wastes: steel industry. (1952). *Industrial and Engineering Chemistry*. 44, 3, 516-520.
- Hussein, M. (1980). Recovery of sulfuric acid from organic industries: part 1, Review of methods of disposal and recovery of waste sulfuric acid. *Chemical Economy and Engineering Review*. 12, 51, 26-32.
- Jenkins, D. P. y Lewis, B. (1986). Method and apparatus for removing materials in solid form from solutions. Patent PCT International, WO 8600025 A1. 21p.
- Kodlas, P. y Podmolik, J. (1987). Způsob mísení odpadní kyseliny srové [Manera de mezclar ácido sulfúrico de desperdicio], *Traducción del checo: Bedřich Steiner*. Patent Czechoslovakia CS 245864 B1, 871215. 6p.
- Kobayashi, T. (1976). Development of recycling system for spent sulfuric acid. *Chemical Economy & Engineering Review*. 8, 6, 42-48.
- Kueng, H. R. y Reinmann, B. (1982). Process gives new life to contaminated sulfuric acid. *Chemical Engineering*. 89, 8, 72-73.

- Linke, W. F. (1958). Solubilities -inorganic and metal-organic compounds-. D. Van Nostrand Company Inc., New Jersey, Vol. 1, cuarta edición, pp 1046-1053.
- Lyman, T. Ed. (1964). Metals handbook. American Society of metals, Ohio, Vol 2, septima edición, pp 346-356.
- Nemerow, N. L. (sin año especificado de la primera edición, se indica el año de la traducción, 1977). Aguas residuales industriales --teorias aplicaciones y tratamiento--. Blume, Madrid, pp 409-411.
- Niecko, J. (1987). Recovery of ferrous sulfate and sulfuric acid from spent pickle liquor of the steel industry. Conservation and Recycling. 10, 4, 309-314. 309-314.
- Nolasco, S. A. (1987). Aplicación de yeso en laminas de lavado en un experimento en columnas de suelos sódicos y salino-sódicos. Tesis de licenciatura. Chapingo, México.
- OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) (1977). Emission control costs in the iron and steel industry. OECD, Paris, pp 36-37.
- Otero, L. y Ortega-Sastriques, F. (1986). Posibilidad de uso de los efluentes acidos de la empresa "Comandante Pedro Sotto Alba", en el mejoramiento de los suelos salinos. Ciencias de la Agricultura. 27, 156-158.
- Perry, R. H. y Chilton, C. H. (1983). Manual del ingeniero químico. 5ta edición. Ed. Mc Graw Hill. Mexico.
- Pifer, H. W. y Smith, D. A. (1986). Economic analysis of proposed and interim final effluent guidelines; integrated iron and steel industry. NTIS, pp 113, 114 y 124.14 y 124.
- Pizarro, F. (1978). Drenaje agrícola y recuperación de suelos salinos. Editorial Agrícola Española. Madrid. pp 142-155.
- Richmond, J. T. (1956). Disposal of waste acid with special reference to waste sulfuric acid. En Conference at Sheffield University. Society of Chemical Industry. New York. pp 113-118.

- Rodger, I. (1982). Developments in the concentration of sulfuric acid. CEP. 39-43.
- Rohlich, G. A. y Stewart, R. M. (1967). Eutrophication: a review. Water Qual. Contr. Board. California E.U. Pub. No. 34
- Sales, R. y Sulzer, C. (1981). Le procédé d'échange d'ions en circulation alternée [Procedimiento de intercambio iónico en circulación alternada]. Galvano-Organo. 50, 517, 683-685.
- Salof, G. A. [presidente] (1977). Crown Acid Recovery Systems. Acid Recovery Systems Inc. Folleto. E. U. 8p.
- SARH (Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos) (1976). Uso del agua y manejo del agua residual en la industria del hierro y del acero. Dirección General de Usos del Agua y Prevención de la Contaminación; Subsecretaría de Planeación; Secretaría de Recursos Hidráulicos. México. 22p.
- Seyler, J. K.; Thornton, W. E.; Householder, M. K. (1974). Sulfuric acid and ferrous sulfate recovery from waste pickle liquor. Environmental Protection Agency, Office of Water Resources Research. EPA-660/2-73-032. E. U. A. 71 p.
- Smith, G. M. y Mantius, E. (1978). The concentration of sulfuric acid. CEP. september, 78-83.
- SOGREAH (1987). Oferta para el suministro y la puesta en servicio de la primera fase de un sistema de control de las aguas residuales y de lluvia de la Ciudad de México. DGCOH, DDF. 18 de junio de 1987. México.
- Specchia, V. y Ramondetti, G. (1980). Impianto di trattamento e recupero per bagni di decapaggio con acido solforico [Implantación de un tratamiento de recuperación para licores de acido sulfúrico de decapado]. AES. marzo, 39-46.
- Udovenko, G. D. (1985). Vías para la elevación de la productividad de las plantas cultivadas en suelos salinizados. Ciencias de la Agricultura. 24, 78-84.

- US EPA (United States Environmental Protection Agency, Environmental Research, Information Center) (1978). Recovery of spent sulfuric acid from steel pickling operations. EPA-625/2-78-017
- Valverde, V. C.; Aguilar, M. A. G.; Garcia, A. M. L. (1980). Geografía urbana del municipio de Ixtitlan, Estado de Mexico. Monografía. UNAM.
- Velazquez, L.A.; Luna, D. P.; Llerena, V. F. A. (1981). Estudio agrológico detallado del ex-lago de Texcoco, Estado de Mexico. SARH, Comisión del lago de Texcoco, Programa agrícola, Departamento de salinidad y drenaje. Mexico D.F. Junio 1981.
- Vizcaino, M. F. (1975). La contaminación en Mexico. F.C.E. Mexico D.F. 511p