

144
Reg.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



RECUPERACION DEL EFLUENTE
SECUNDARIO DE LA PLANTA DE
SAN RAFAEL CADEREYTA N.L. PARA
ALIMENTACION A CALDERAS

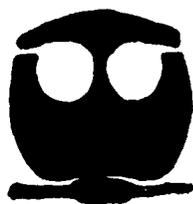
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A I

JUAN JOSE VALDES TORRES



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE: PROF. ALEJANDRO ANAYA DURAND

VOCAL: PROF. ALFONSO MONDRAGON MEDINA

SECRETARIO: PROF. RODOLFO TORRES BARRERA

1^{er} SUPLENTE: PROF. JOSE AGUSTIN TEXTA MENA

2^o SUPLENTE: PROF. HUMBERTO RANGEL DAVALOS

El presente trabajo se llevó a cabo en:

**Refinería Ing. Hétor Lara Sosa
Rohm and Haas México, S.A. de C.V.
Universidad Autónoma de Nuevo León**

Asesor del tema:


M. en C. Alejandro Anaya Durand

Sustentante:


Juan José Valdés Torres

DEDICO ESTE TRABAJO A DIOS NUESTRO SEÑOR,

A MIS PADRES:

JOSE GUADALUPE VALDEZ GARCIA

Y

ROSA TORRES NATARET

AGRADECIMIENTOS

AL ING. ALEJANDRO ANAYA DURAND POR SU AYUDA INCONDICIONAL

AL ING. ENRIQUE LEMUS POR SU AMISTAD Y AYUDA

AL ING. IGNACIO MÉNDEZ POR SU VALIOSA AYUDA

A TODOS MIS PROFESORES POR SU DEDICACION Y NOBLE LABOR

A OLGA MARÍA GÓMEZ NOGUERA POR EL APOYO QUE A TRAVES DE SU CARIÑO Y AMOR ME HA BRINDADO

A LA FAMILIA LASCAREZ VALDES POR SU CARIÑO Y APOYO

GRACIAS A TODOS POR SU AYUDA

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO UNO	5
1. GENERALIDADES	6
1.1. El agua como recurso indispensable en la industria química	6
1.2. Recuperación de aguas negras urbanas para generación de vapor de alta presión	9
1.2.1. Consideraciones de costo	10
1.2.2. Composición de las aguas residuales	12
1.2.3. Tolerancia de componentes orgánicos en calderas	14
1.2.3.1. Amoniaco	15
1.2.3.2. Alquilbencensulfonatos de cadena lineal y ramificada (LAS/ABS)	15
1.2.3.3. Demanda Química de Oxígeno (DQO)	16
1.2.3.4. Fosfatos	16
1.2.3.5. Sólidos suspendidos	17
1.2.4. Tratamiento interno de agua para calderas	17
1.2.4.1. Antiespumantes	18
1.2.4.2. Dispersantes	18
1.2.4.3. Aminas	19
1.2.5. Sistemas de tratamiento terciario	19
1.2.5.1. Coagulación	21
1.2.5.2. Aeración	22
1.2.5.3. Adsorción con carbón activado	23

1.2.5.4. Intercambio iónico con resinas débilmente básicas	24
1.2.5.5. Cloración	25
1.2.5.6. Evaporación	26
1.2.5.7. Osmosis Inversa y electrodiálisis	27
1.3. Teoría de la adsorción en resinas poliméricas e intercambio iónico en resinas sintéticas	27
1.3.1. Adsorción - Conceptos generales	28
1.3.2. Intercambio iónico - Conceptos generales	32
1.3.2.1. Tipos de resinas	34
1.3.2.2. Operación de columnas de intercambio iónico	38
CAPITULO DOS	45
2. ANTECEDENTES	46
2.1. Eliminación de detergentes Alquilbencensulfónicos con adsorbentes poliméricos	46
2.1.1. Trabajos realizados en México	49
2.2. Eliminación de detergentes Alquilbencensulfónicos del agua con resinas de intercambio iónico acrílicas	53
2.2.1. Naturaleza de la materia orgánica presente en las fuentes de agua	53
2.2.1.1 Análisis de la materia orgánica	56
2.2.1.2. Problemas asociados con la materia orgánica	57
2.2.1.3. Desmineralización de aguas superficiales con resinas de intercambio iónico	58
2.2.1.4. Naturaleza de las resinas de intercambio iónico	59
2.2.2. Resinas aniónicas acrílicas débiles	63

2.2.3. Resinas aniónicas acrílicas fuertes	65
2.2.3.1. El papel de las resinas aniónicas acrílicas en los sistemas de desimineralización	65
2.2.3.2. Aclaraciones de interés en el uso de resinas acrílicas	67
2.2.3.3. Estabilidad de las resinas aniónicas acrílicas	68
2.2.4. Experimentos mas recientes con resinas de intercambio iónico para la remoción de materia orgánica	69
CAPITULO TRES	77
3. EVALUACION PILOTO CON RESINA AMBERLITE IRA-35	78
3.1. Diseño del experimento	78
3.2. Procedimiento experimental	80
3.2.1. Acondicionamiento de la resina Amberlite IR-120	82
3.2.2. Suavización con cal en frio	82
3.2.3. Filtración	83
3.3.3. Servicio	83
3.3.4. Regeneración de las resinas de intercambio iónico Amberlite IR-120 y Amberlite IRA-35	84
3.3. Resultados experimentales	85
3.4. Análisis e interpretación de los resultados experimentales	88
CAPITULO CUATRO	97
4. EVALUACION TECNICO-ECONOMICA DEL PROCESO INDUSTRIAL DE REMOCION DE DETERGENTES	98
4.1. Aspectos económicos - Costo del equipo	100
4.2. Diseño del equipo	101

4.3. Preselección del sistema de Desmineralización - Remoción de compuestos orgánicos	124
4.4. Descripción del proceso	125
4.5. Inversión inicial y Costo de operación	130
CAPITULO CINCO	135
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	136
BIBLIOGRAFIA	139

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Debido a la creciente necesidad de sustituir las fuentes de agua fresca por agua renovada, se ha recurrido a varios sistemas de tratamiento ya que además de la escasez del recurso, los costos del agua de una fuente natural llegan a ser sumamente elevados, tal es el caso de la refinería de Cadereyta. Por otro lado, la reducción de costos se ha convertido en un criterio clave en la operación de cualquier planta, de tal manera que si se sustituyen las fuentes de agua fresca por fuentes de agua de deshecho, la cuota que se tiene que pagar a la Comisión Nacional del Agua⁴ se reduce a cero, lo que constituye un considerable ahorro.

Durante varias décadas se ha pretendido encontrar un sistema de intercambio iónico capaz de remover los compuestos orgánicos presentes en las aguas procedentes de una planta de tratamiento secundario para ser alimentada a calderas, sin embargo, las estructuras estireno-divinil benceno y la funcionalidad de las resinas aniónicas son sumamente susceptibles al ensuciamiento con materia orgánica, lo que ocasiona la disminución de la capacidad de operación de la resina y menor calidad del agua desmineralizada.

Más adelante, en la década de los setenta la empresa Bufete Industrial y Rohm and Haas México trabajaron en conjunto para elegir una resina capaz de remover compuestos orgánicos y que al mismo tiempo fuese resistente al ensuciamiento que éstos ocasionan. El proceso desarrollado consistió en emplear un adsorbente polimérico, cuyo desempeño como removedor de compuestos orgánicos fué excelente, sin embargo, la elución de los compuestos orgánicos debía efectuarse con alcohol, lo que traería como consecuencia la generación de desechos que estarían compuestos de alcohol y pequeñas cantidades de materia orgánica, producto de los enjuagues posteriores a la elución.

Por último, la empresa Aguaconsult y nuevamente Rohm and Haas retoman el problema debido a la creciente preocupación de Petróleos Mexicanos por el ambiente. Los Laboratorios de Rohm and Haas en Spring House, PA. encontraron como excelente candidato para este caso los efluentes secundarios de la Planta de San Rafael a la resina Amberlite IRA-35, sin embargo este experimento no es definitivo pues el agua con la que se llevó a cabo sólo presentaba dos componentes del agua de un efluente secundario: MBAS (20 ppm) y carbonato de calcio(500 ppm).

Continuando con la cadena de estudios realizados, se efectuaron trabajos a nivel piloto por el autor de este trabajo en la Refinería Ing. Héctor Lara Sosa en Cadereyta, N.L. Así como un estudio técnico-económico para confirmar que el sistema de intercambio iónico es una alternativa de tratamiento terciario económica y técnicamente factible

CAPITULO UNO
Generalidades

1. GENERALIDADES

1.1. El agua como recurso indispensable en la industria química

La población mundial aumenta considerablemente* en tanto que, la provisión mundial de agua dulce permanece invariable.

El 97.2% del agua que contiene nuestro globo terráqueo se localiza en mares y océanos y su alto contenido de sales la hace impropia para consumo humano e inadecuada para la irrigación y la industria (principalmente en actividades económicas). Un 2% del agua dulce se concentra en los glaciares, principalmente en el Polo Sur, en forma de hielo. Así pues, aproximadamente el 0.8% corresponde a la fracción de agua utilizable, considerando por otro lado, que no está distribuida equitativamente en la Tierra y aun no es aprovechada del todo.

Desde hace muchos años se han hecho intentos para incrementar la disponibilidad del agua producto de la evaporación del agua de mar, mediante la modificación del ciclo hidrológico por medio de diversos métodos como: desalación, estimulación de lluvias, reducción de la evaporación de cuerpos de agua, etc.

Se ha estimado que la conversión del agua de mar y del agua salobre, en agua dulce y potable, podría convertir zonas áridas (que por ahora cubren cerca del 60% de la superficie de la Tierra), en zonas fértiles para alimentar a la creciente población humana y permitiendo el desarrollo de zonas sobrepobladas, o inhabitables por su carencia de agua.

*El pasado mes de Septiembre de 1994 se llevó a cabo una conferencia mundial para tratar este problema y definir los métodos de control de la natalidad aplicables en cada país.

Del estudio de la hidrografía y demografía mundiales, se deduce que la distribución del agua dulce es muy irregular y que en ciertas zonas áridas o semiáridas del Planeta existen densidades de población muy grandes. Particularmente en México, las principales fuentes de agua se localizan en la región donde hay menos territorio y la menor cantidad de habitantes.

El abastecimiento de agua a las principales ciudades del Mundo, que además de áreas residenciales, de comercio y servicios, poseen áreas industriales de gran consumo de agua, ha motivado, en casi todas ellas la construcción de grandes sistemas tanto para llevar agua dulce de lugares distantes, como para el drenaje y tratamiento de aguas residuales.

Así pues, uno de los principales problemas de la humanidad es el abastecimiento de agua, sobre todo si se considera, por una parte el gran crecimiento demográfico del mundo y por otro lado, la demanda creciente de agua para la gran industria de los países desarrollados y de países en desarrollo como el nuestro.

Esta situación trae como consecuencia la necesidad de conservar y utilizar el agua en forma racional, además de manejarla y distribuirla eficientemente, tratando siempre de aumentar la cantidad disponible.

A manera de ilustración mencionaremos en forma genérica las necesidades de agua de la República Mexicana.

Al Sur de México, las condiciones insalubres de la zona tropical, dificultan las tareas de saneamiento de las tierras y control de inundaciones.

En la Altiplanicie Central, donde se encuentra la mayor concentración de población, las montañas y serranías circundantes dificultan y encarecen el transporte del agua hacia los lugares donde más se necesita.

En el Noreste y Noroeste del país y en las zonas cercanas al Golfo de México y al Océano Pacífico, la carencia de agua dulce transforma vastas zonas áridas y semiáridas en crecientes desiertos.

Por otro lado, con base en el tipo de actividades de cada zona se sabe que en los países agrícolas un gran porcentaje del agua disponible se destina a: población, cultivos, y ganado; mientras que en los países industrializados, el mayor consumo se debe a la actividad industrial.

Además de los usos doméstico, agrícola e industrial el agua cumple un sinnúmero de tareas: permite disponer de los desperdicios, facilita el transporte mediante la navegación, permite la limpieza de las ciudades, combate incendios, genera energía eléctrica y constituye el hábitat de la vida marina.

Los usos del agua son teóricamente infinitos, pero pueden ser clasificados en unos cuantos grupos:

- a) Doméstico
- b) Comercial
- c) Agrícola
- d) Industrial
- e) Hidroeléctrico
- f) Navegación

g) Varios (contra incendios, limpieza de ciudades, etc.)

Debido al gran desarrollo industrial que se ha presentado en México y a la creciente dificultad para satisfacer la demanda de agua en zonas industriales, que se han incrementado en años recientes, este trabajo se enfoca al uso o recuperación de un efluente secundario para generación de vapor de alta presión, evitando así el uso de fuentes de agua fresca necesaria para uso doméstico, agrícola y ganadero.

1.2. Recuperación de aguas negras urbanas para generación de vapor de alta presión

Ultimamente se ha puesto mucha atención en la reutilización del agua. La industria se ha preocupado por la reutilización de agua de menor calidad en aquellos procesos que no requieren agua fresca. En algunas plantas, los efluentes secundarios se han empleado como agua de reposición para torres de enfriamiento. Con objeto de reducir aun mas el consumo de agua fresca en las plantas industriales que requieren vapor de alta presión, se han efectuado numerosas investigaciones para acondicionar los efluentes secundarios y cumplir con este propósito. Sin embargo, los intentos para llevar a cabo lo anterior se han visto frustrados, tal es el caso de la remoción de compuestos orgánicos presentes en los efluentes secundarios y aguas superficiales, que envenenan de manera irreversible las resinas de intercambio iónico de matriz estireno-divinilbenceno.

Por su parte, los municipios están instalando tratamientos secundarios para reducir la cantidad de contaminantes descargados a los ríos, de tal suerte que las corrientes río abajo sean reutilizables.

1.2.1 Consideraciones de costo

La decisión de cómo satisfacer los crecientes requerimientos de agua debe estar basada en aspectos económicos. La Tabla 1.1 provee ciertas perspectivas acerca de los costos involucrados en un ciclo municipal típico. Si el agua de deshecho es competitiva en calidad con el agua fresca como fuente de abastecimiento para calderas, el costo de procura del agua, sumado al, tratamiento químico y/o terciario que la primera requiera para considerar atractiva esta fuente de abastecimiento. Por otro lado si el reuso de esta agua adiciona contaminantes, el costo de reingreso de agua a la planta de tratamiento secundario deberá incluirse en la comparación. De tal suerte que el utilizar agua de deshecho no rebase el costo del agua fresca.

	Promedio Dólares	Promedio Nuevos Pesos	Variación de costo Dólares	Variación de costo Nuevos Pesos
1. Descubrir la fuente de abastecimiento	2.11	7.28	± 0.33	± 1.14
2. Tratamiento del agua	1.32	4.55	± 0.29	± 1.00
3. Distribución del agua	3.96	13.66		
4. Colector de desperdicios	1.59	5.49		
5. Tratamiento del agua de deshecho	2.64	9.11	± 1.64	± 5.66
Costo total del ciclo	11.62	40.09		

Tabla 1.1 Agua fresca y costo por cada 3.79 m³.
Datos basados en una planta de 75,700 m³/día (13, 1966)

En muchos casos, cuando el costo para establecer una sección de tratamiento químico secundario en una planta de tratamiento de efluentes es menor que 52.84 USD/1000m³(13, 1966), se concluye que esta fuente de abastecimiento es más barata que el agua fresca. Las aguas procedentes de un sistema de tratamiento secundario

han sido pre-tratadas y usadas exitosamente como agua de enfriamiento durante varios años. Actualmente la planta de Bethlehem Steel Company, Maryland emplea este sistema para abastecer su demanda. En esta planta, el costo de operación y mantenimiento asciende a 9.25 USD/1000 m³, en donde los 9.25 USD por cada 1000 m³ de agua tratada de una planta de tratamiento de efluentes es mucho mas barata que los 34.25 USD por 1000 m³ por el agua fresca.

Otros ejemplos son ⁽¹³⁾:

Barough of Lansdale, Pennsylvania.- En donde el costo por cada 1000 m³ es de 29.06 USD, el agua que se trata en la planta de efluentes es probablemente menor al de el agua fresca, pero, más importante, el reuso de agua permite que la comunidad siga creciendo sin que le falte este recurso. Lo que es de un valor probablemente incalculable desde el punto de vista económico y ecológico.

Southwestern Public Service Amarillo, Texas.- El costo total de procura y tratamiento del agua de esta planta para su uso en reposición para el sistema de recirculación de agua de enfriamiento es de 34.35 USD por 1000 m³, en tanto el costo del agua fresca para el mismo uso sería 47.56 USD por 1000 m³.

La división copropiedad de Cydsa en Monterrey, México.- En este caso el costo del agua tratada es de 26.42 USD por 1000 m³ el cual es menor que el costo que representa el traslado de agua fresca desde algún lugar a cientos de kilómetros. Nuevamente, la reutilización de los efluentes de una planta de tratamiento secundario permite el crecimiento de la industria sin mermar las fuentes actuales de agua fresca.

1.2.2 Composición de las aguas residuales

Para determinar la posibilidad de tratar y reutilizar las aguas residuales como agua de repuesto para calderas es necesario recordar ciertos antecedentes sobre aguas residuales. La Tabla 1.2 muestra la composición así como la concentración típica de los componentes normalmente encontrados en aguas residuales domésticas. Cabe mencionar que en los efluentes de plantas de tratamiento secundario de aguas residuales y efluentes de lagunas, los análisis de DBO y DQO se emplean para determinar la cantidad de materia orgánica presente en el agua. La prueba de DBO (Demanda Biológica de Oxígeno) consiste en un análisis de 5 días mediante el cual se determina la cantidad de oxígeno que requieren los microorganismos para degradar la materia orgánica, razón por la cual este parámetro se denota como DBO_5 , la DQO (Demanda Química de Oxígeno), normalmente se determina mediante oxidación de la materia orgánica con dicromatos entre otros métodos.

A través de las distintas secuencias de tratamiento, la concentración de contaminantes en el agua disminuye, de esta manera, en un clarificador primario se remueve el 35% de DBO y 95% de los sólidos suspendidos. De este punto el efluente puede entrar a un reactor de lodos activados donde adicionalmente se remueve del 50%-60% de DBO y hasta un 80% del nitrógeno orgánico del agua residual. Por otro lado, en las lagunas superficiales o en una serie de lagunas seguidas de una secuencia de tratamiento secundario se puede lograr una mejor remoción de fosfatos, nitrógeno orgánico, amoníaco y bacterias coliformes.

Sin embargo debe considerarse que en invierno el suministro de oxígeno se reduce, lo cual propicia condiciones anaerobias con alta concentración de ácidos en el sistema;

mientras que en verano, la evaporación de agua favorece la disminución del nivel en las lagunas.

Con el objeto de identificar los componentes expresados como DQO que se encuentran contenidos en los efluentes de tratamientos primarios y secundarios, se han realizado numerosos estudios sometiendo, muestras provenientes de efluentes secundarios a un proceso de intercambio iónico, en columnas eluidas con éter. El análisis de dicho eluyente indicó que la concentración de ácidos orgánicos fué relativamente constante, entre 70 y 110 microequivalentes por litro a pesar de diferencias del 100% en la DQO de acuerdo con el tipo de tratamiento del efluente.

Parámetro	Agua Cruda	Efluente de una planta de tratamiento secundario	Efluente de una Laguna
	mg/l	mg/l	mg/l
DBO	300	10-60	30-50
DQO	500	35-110	50-65
Amoníaco	35-50	25-35	5-15
Nitrato*Nitrógeno	0.00	0.00	7.00
Nitrógeno orgánico	20-150	5-30	5-15
Ortofosfato	30-50	20-40	5-10
Metafosfato	1-10	0.00	0.00
Detergente sintético	4-10	2-8	2-8
Alcalinidad bicarbonatos	70	40	0-40
Cloruros	40-140	40-140	40-140
Sulfatos	30-50	30-50	30-50
Sílice	5-20	5-20	5-20
Sodio	50-270	50-270	50-270
Calcio (CaCO ₃)	10-70	10-70	10-70
Magnesio (CaCO ₃)	10-100	10-100	10-100
Sólidos suspendidos	250	10-40	10-40
Sólidos disueltos	300-400	200-300	N.D.
Sólidos volátiles disueltos	200-300	N.D.	N.D.
Coliformes NMP/100 ml (agua no clorada)	5-50 *10 ⁴	10 ⁴	75000

Tabla 1.2 Descripción de los componentes típicos de las aguas residuales crudas y los efluentes de un tratamiento secundario. Las cantidades representan las variaciones sobre valores para agua fresca en un solo paso. Todos los valores tabulados están en mg/l como componente⁽¹³⁾.

En la Tabla 1.3 se muestran los valores promedio que resultaron de este estudio. En dicha tabla, los datos muestran que los ácidos orgánicos, ABS, proteínas, polisacáridos y carbonatos constituyen cerca del 35% de la DQO, mientras que el 65% restante de los compuestos orgánicos no fué identificado.

Parámetro	Filtro agotado Recepción de aguas domésticas de un poblado pequeño	Filtro nuevo Recepción de aguas domésticas de un poblado pequeño	Planta de lodos activados (Retención 6 h) Deshechos domésticos con algunos deshechos industriales	Planta de lodos activados (Retención 16h) Deshechos domésticos con deshechos industriales complejos
DQO mg/l	80	65	40	22
Sólidos orgánicos extraídos	21	25	16	15
Acido nítrico micro eq/l	3	7	3	100
Acido nitroso micro eq/l	10	7	2	3
MBAS micro eq/l	20	18	12	3
Beta Ácidos orgánicos micro eq/l	96	99	85	90
Fórmico (micro gramos/l)	120	80	90	68
Acético (micro gramos/l)	180	110	100	60
Propiónico (micro gramos/l)	22	7	2	7
Isobutírico (micro gramos/l)	50	4	3.0	1.0
Butírico (micro gramos/l)	70	6	2.0	1.5
Isovalérico (micro gramos/l)	120	5	2.0	1.0
Valérico (micro gramos/l)	16	2	0.8	1.0
Caprónico (micro gramos/l)	26	15	20	22
% De ácidos orgánicos totales identificados arriba	10%	4%	5%	3%

Tabla 1.3 Ácidos orgánicos presentes en los efluentes de plantas de tratamiento secundario ⁽¹³⁾.

1.2.3. Tolerancia de componentes orgánicos en calderas

El efecto de la concentración de componentes orgánicos presentes en las aguas residuales provenientes de un tratamiento secundario (mostrados en la Tabla 1.3) tales

como el amoníaco, ABS y materiales saponificables está bien identificado. Sin embargo, una gran cantidad de los componentes orgánicos del agua proveniente de las plantas de tratamiento secundario aún son desconocidos.

Los componentes indeseables para la reutilización de agua para alimentación a calderas se discute a continuación.

1.2.3.1. Amoníaco

Aunque el amoníaco no ocasiona alteraciones sobre el acero, es altamente corrosivo para el cobre y sus aleaciones en presencia de unas cuantas partes por billón de oxígeno. Por tanto, el agua de alimentación deberá tener una concentración inferior a 0.2 ppm de amoníaco si el equipo de condensación contiene componentes de cobre¹³.

1.2.3.2. Alquilbencensulfonatos de cadena lineal o ramificada (LAS/ABS)

El uso de alquilbencensulfonatos de cadena lineal (biodegradables) ha reemplazado, en algunos países el uso de alquilbencensulfonatos de cadena ramificada (no biodegradables), sin embargo, la presencia de 1 mg/l de cualquiera de ellos en el agua de alimentación puede reducir la tensión superficial del agua dentro de la caldera causando espumación, aunque cabe mencionar que existen casos de calderas que operan a 41.36 bar con concentraciones hasta de 30 mg/l sin presentar espumación. Los alquilbencensulfonatos de cadena ramificada y los de cadena lineal, por otro lado son causantes de envenenamiento irreversible de las resinas fuertemente básicas

empleadas en los sistemas de desmineralización y en un menor número de casos las resinas débilmente básicas macrorrecticulares son afectadas por el ABS.

1.2.3.3. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Esta prueba determina el contenido de compuestos orgánicos en el agua que pueden oxidarse químicamente. De éstos, los compuestos orgánicos de bajo peso molecular se volatilizan. Existen evidencias con respecto a los daños que ocasiona la presencia de estos compuestos pudiendo presentarse la formación de una película de octadecylamina en tubos de condensado, sifones de los secadores de las máquinas de papel, bombas de agua de alimentación, y otros equipos. Por otro lado, materiales tales como el fosfato de calcio y magnesio favorecen el ensuciamiento de calderas.

Las resinas de intercambio iónico fuertemente básicas remueven efectivamente los componentes aniónicos de la DQO aunque finalmente su desempeño concluye en el ensuciamiento irreversible. Es por ello que las concentraciones de algunos compuestos orgánicos complejos provenientes de plantas de tratamiento secundario no deberá exceder 5 mg/l en caso de emplear el agua para alimentación a calderas.

1.2.3.4. Fosfatos

El control del contenido de fosfatos es muy importante, pues su presencia en pequeñas cantidades (una décima parte por millón de metafosfatos) puede inhibir la coagulación y precipitación en los suavizadores de cal en frío. Por otro lado, los ortofosfatos reaccionarán con el calcio en el agua de alimentación para formar fosfato

de calcio (lodos de baja tendencia adherente) en la tubería y en el interior de la caldera. Pero, la presencia de concentración de sílice mayor que la de fosfatos genera lodos de características adherentes que tienden a formar depósitos.

La norma ASME establece que el agua para alimentación en calderas debe someterse a suavización, por lo que basta con mantener un control efectivo de la concentración de calcio de manera que la adición de fosfatos mantenga un cociente fosfato/sílice inferior a 0.9 en el agua de la caldera.

1.2.3.5. Sólidos suspendidos

La mayor parte de los sólidos suspendidos presentes en los efluentes provenientes de tratamientos secundarios son de origen orgánico. De manera que el límite práctico de DQO que se recomienda para calderas que operan a baja presión será el mismo que para sólidos suspendidos (5 mg/l aproximadamente), mientras que para calderas que operen arriba de 41.36 bar se recomienda disminuir aún más dicha concentración.

1.2.4. Tratamiento interno del agua de calderas

Para reutilizar un efluente de una planta de tratamiento secundario en calderas, se requiere de un tratamiento terciario seguido de un pretratamiento químico.

En sistemas con 50% de agua de reposición y 10 ciclos de concentración en el agua de la caldera, cada uno de los tratamientos mencionados a continuación tiene un costo aproximado de 31.74 USD /1000 m³ de agua de reposición.

1.2.4.1. Antiespumantes

Se ha comprobado que la adición de antiespumantes en dosis de 2 mg/l disminuye la formación de espuma causada por el contenido de ABS (10 ppm) en calderas apenas de 13.79 bar.

Dentro de los distintos tipos de antiespumantes que existen en el mercado, aquellos orgánicos y los de base silicón han sido utilizados con éxito para prevenir espumación en el efluente secundario usado para reposición de agua para torres de enfriamiento donde se involucran otros tensoactivos además del ABS, pero no hay datos para el uso de antiespumantes en calderas de alta presión con agua de reposición de efluentes secundarios

1.2.4.2. Dispersantes

La adición de dispersantes orgánicos ha dado buenos resultados en muchas plantas donde el agua de reposición no ha sido suavizada, sobre todo en el control de depósitos de fosfato de calcio en calderas de baja presión. Estos dispersantes han sido también empleados para eliminar lodos pesados en plantas donde algunos compuestos orgánicos no identificados han servido como enlazantes entre hidroxiapatita y serpentina normalmente fluidas.

1.2.4.3. Aminas

Se ha observado que al emplear dosis de 1 mg/l de octadecilamina es posible controlar la corrosión de cobre causada por amoníaco cuando el pH del condensado se mantiene en un valor menor que 8.5 y la concentración de amoníaco es menor que 0.5 mg/l y la reposición es del 50%.

1.2.5. Sistemas de tratamiento terciarios

Un buen número de alternativas pueden ser utilizadas para reducir DQO, amoníaco, fosfatos, ABS, y sólidos suspendidos hasta niveles apropiados para usar el agua residual como agua de alimentación en calderas.

En la Tabla 1.4 se comparan los costos para estos tratamientos en plantas de un millón de galones por día ⁽¹³⁾. Estos datos incluyen amortización del capital así como gastos operativos.

Tratamiento	USD/1000 m ³
1. Coagulación, suavización parcial con cal	10.57 - 26.42
2. Aeración	5.28 - 10.57
3. Efluente de 2 pasado por filtro de carbón activado	18.49
4. Cloración de los efluentes de 2 y 3 para destruir amoníaco	15.85 - 26.42
5. Intercambio iónico del efluente de 2	26.42
6. Destilación	198.15
7. Osmosis inversa	132.10 - 254.20
8. Electrodialisis	66.05

Tabla 1.4 Costos comparativos de sistemas de tratamiento terciario¹³.

A través de los procesos 1 al 4 (Tabla 1.4) se remueven parcialmente DQO, amoníaco, ABS, LAS, fosfatos, y sólidos suspendidos de las aguas residuales, mientras que los procesos 5, 6, 7 y 8 remueven además, todos los iones inorgánicos. El alto costo de estos últimos tratamientos parecería desfavorable si el agua evaporada o desmineralizada fuera requerida para reposición de agua para calderas.

De los procesos de tratamiento mostrados en la Tabla 1.4 sólo los primeros cinco han sido documentados como útiles en el acondicionamiento de efluentes secundarios, además de análisis de costos si tuvieran que hacerse. No obstante para el caso de los procesos de destilación, ósmosis inversa y electrodiálisis, los resultados de laboratorio y de estudios a nivel plato son prometedores.

Componentes del agua	Planta de tratamiento en Pensilvania		Planta de tratamiento en Tahoe, Cal.		Planta de tratamiento Amarillo, Texas		Planta de tratamiento de Celulosa y Derivados en Monterrey, Mex.	
	Entrada	Salida	Entrada	Salida	Entrada	Salida	Entrada	Salida
pH	7.6	6.7	N.D.	N.D.	7.7	10.5	7.2	10.5
DQO	40-80	20-30	60-160	30-60	20	47	57	45
Amoníaco	20	11	25-32	25-32	40	30	55	48
Ortofosfato	50-80	2	10-30	0.4-2	14-35	<1	14	0.1
Detergente sintético	8	5.7	3-6	1-3	2.0	2-4	9.4	9.7
Sílice	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	80	45	18	15
Dureza como CaCO ₃	236	N.D.	N.D.	N.D.	250	180	25	112
Sólidos suspendidos	30-40	5	5-20	< 0.5	20	5-10	N.D.	N.D.
Turbidez (Jackson)	40-60	0.6	20-60	<0.5-3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Color (Hazen)	40-50	14	Alto	20-50	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Coliformes, NMP/100 ml (agua no clorada)			2.5*10 ⁴	9300				

Tabla 1.5 Ejemplos de la composición de algunos efluentes después de un tratamiento secundario¹³.

Cabe aclarar que en caso de contar con agua de reposición no desmineralizada o destilada y desear la remoción de fosfatos, debe incluirse adicionalmente una coagulación. A través de este proceso la remoción de sustancias no deseables aumenta aun más satisfaciendo los niveles permitidos para reuso en reposición. La Tabla 1.5 muestra la composición de entrada y salida de un proceso de coagulación en distintas plantas.

Finalmente y para obtener agua de mejor calidad es necesario someterla a un proceso con carbón activado y otro más empleando resinas de intercambio débilmente básicas que no sufran envenenamiento con compuestos orgánicos.

1.2.5.1. Coagulación

Una excelente remoción de fosfatos puede lograrse a través de una adsorción-precipitación con alumbre o una precipitación con cal, proceso más conocido como suavización por cal en frío o caliente.

La dosis recomendada de alumbre es 3 mg/l por cada mg/l de fosfato, las dosificaciones típicas son de 200 a 330 mg/l. Cuando se usa cal el fosfato precipita con calcio como trifosfato de calcio e hidroxiapatita. Las sales de fierro son preferidas sobre el alumbre cuando se tienen valores de pH alto, requeridos en los sistemas de tratamiento con cal y radicales aluminatos solubles presentes.

Aunque los radicales aluminatos pueden removerse en el desmineralizador o en el evaporador, el aluminato tiende a fugarse de la caldera y formar depósitos de silicato de sodio-aluminio en las áreas más calientes de ésta, ya que la solubilidad de las sales

disminuye con valores mas altos de pH. Así pues, deberá someterse el influente a un proceso de coagulación y filtración para remover los precipitados de fierro y obtener una concentración menor que 50 microgramos por litro. La dosis de cal necesaria para efectuar una buena remoción de fosfato debe resultar en una precipitación de carbonato de calcio e hidróxido de magnesio así como fosfato de calcio. Los compuestos orgánicos en el efluente secundario inhiben dicha precipitación de tal manera que es necesario adicionar un exceso de 50-10 mg/l de cal sobre la cantidad calculada de acuerdo con la estequiometría de la reacción. Dosificaciones de cal de 250-350 mg/l con 20-50 mg/l de sales de fierro o aluminio han sido usadas con éxito.

Recientemente los polímeros orgánicos han sustituido parcialmente a las sales de fierro y aluminio en el proceso de suavización parcial, mejorando la clarificación del agua y reduciendo el costo total del tratamiento. Para determinar el tratamiento óptimo en cada planta se requieren estudios de laboratorio y corridas en planta, de manera que se establezca el proceso adecuado para cada caso.

1.2.5.2. Aeración

En algunos países el desarrollo de LAS (Detergentes biodegradables sintéticos) ha reemplazado el uso de ABS (Detergentes sintéticos no biodegradables). Esto favorece los procesos biológicos de degradación, así, por ejemplo en el tratamiento con lodos activados la disminución de los LAS es tal que no se justifica una cámara de aeración como una parte del tratamiento terciario de manera que se reduce el proceso y por lo tanto los costos.

La aeración, típicamente remueve de un 25 a 40% de la DQO remanente en el efluente secundario después de haberse sometido a coagulación, y el contenido de detergentes sintéticos disminuye a 0.3-1 mg/l. Las cámaras de aeración generalmente requieren 6,000 m³ de aire estandar por cada 1000 m³ de agua tratada y un tiempo mínimo de retención de 3 minutos. La espuma formada en el aerador se rompe con agua en spray constituyendo el 0.1% del flujo en la cámara de aeración. Esta descarga puede someterse a un proceso de incineración o evaporación o pasada a través de carbón activado, lo cual incrementa el costo de agua de 7.93-13.20 USD/1000 m³. La descarga de efluentes con detergentes en ríos causa grandes daños al ambiente, por lo que es importante remover estos compuestos.

1.2.5.3. Adsorción con carbón activado

Los efluentes provenientes de un sistema de carbón activado seguido de un clarificador-coagulador podrían emplearse en calderas excepto por la presencia de amoníaco. Cuando la caldera presenta componentes de cobre, en presencia de amoníaco en el sistema de condensados se recomienda adicionar cloro en cantidad suficiente para destruirlo.

Una instalación que usa carbón activado en Pomona, Cal., fué originalmente diseñada con un aerador entre el sistema de coagulación y el de carbón activado. Sin embargo, la reducción de LAS hasta valores de concentración de 1-3 mg/l en el tratamiento secundario hace que la operación de aeración sea Innecesaria. Adicionalmente, la capacidad de dicha planta se ve afectada por el contenido de sólidos suspendidos del efluente del clarificador, lo cual indica que con retrolavados regulares la operación de las camas de carbón activado es similar a la de un filtro.

Las unidades de carbón en Pomona y South Tahoe Public Utilities District en Tahoe, California, reducen el contenido de detergentes sintéticos hasta 0.01 mg/l y la DQO hasta 3-5 mg/l. Para lo cual se emplean cerca de 95.88 kg de carbón por cada 1000 m³ de agua tratada; el cual se regenera a 926 °C en hornos especiales para reutilizarse en las camas de carbón. Los costos de operación, combustible, carbón de reposición, mano de obra y energía oscilan entre 9.25 USD por 1000 m³ de agua tratada.

Una gran ventaja del tratamiento con carbón es que el proceso de regeneración del carbón, destruye los detergentes y compuestos orgánicos adsorbidos en él, desprendiendo dióxido de carbono, nitrógeno y agua. La espuma generada en las cámaras de aeración, los regenerantes gastados del anión débil, y las soluciones concentradas obtenidas del proceso de ósmosis inversa, electrodiálisis, todos contienen la misma cantidad de detergentes y compuestos orgánicos que contiene la corriente de entrada. Si estos materiales no son destruidos por cremación o concentrados por evaporación, constituirán un problema adicional.

No obstante lo anterior, la Refinería "Ing. Héctor Lara Sosa" caso de estudio del presente trabajo, cuenta con un sistema de filtros de carbón activado que han presentado problemas de operación, tales como agotamiento prematuro y taponamiento, entre otros.

1.2.5.4. Intercambio iónico con resinas débilmente básicas

Las resinas de intercambio iónico fuertemente básicas de matriz estirénica y las débilmente básicas de matriz estirénica con grupos sulfónicos, normalmente sufren

envenenamiento con los compuestos orgánicos presentes en las aguas superficiales y los efluentes de plantas de tratamiento secundario.

Algunas de las moléculas de compuestos orgánicos más grandes que han penetrado mas en la perla, resisten la elución con cloruro de sodio, causando así un decremento gradual de la capacidad de la resina.

La división copropiedad de Cydsa en Monterrey, México, cuenta con una planta de tratamiento que opera con un efluente parcialmente suavizado con cal, la cual, recientemente experimentó un severo ensuciamiento y rompimiento físico de las perlas de resina estirénica débilmente básica después de 2 años de operación. No ha sido determinado aún si el rompimiento se debió a los compuestos orgánicos acumulados o al choque osmótico durante el proceso de regeneración. Las unidades operan con NaOH como regenerante.

En este mismo caso los costos de operación, incluyendo la reposición de la resina, eran menores que 5.28 USD por 1000 m³, sin embargo, el rápido deterioro de la resina incrementó 25 - 40 por 1000 m³ el costo del agua tratada.

1.2.5.5. Cloración

El cloro gaseoso puede emplearse para oxidar muchos de los compuestos orgánicos presentes en los efluentes generando agua con las características adecuadas para su uso en calderas. Sin embargo, debido al alto costo y largo tiempo de retención necesario para alcanzar el punto de quiebre, se recomienda someter el efluente secundario a una coagulación y floculación previas. En muchos casos, tal economía

puede ser obtenida con una secuencia de aeración, resinas de intercambio iónico y carbón activado para remover la mayor parte del material orgánico antes de la cloración.

El contenido de bacterias en el agua se elimina efectivamente con una dosis de 5 a 10 mg/l de cloro gaseoso. Sin embargo, si los componentes internos de la caldera en donde se pretende usar el agua son de cobre, y por otro lado, el agua no está desmineralizada, será necesario agregar cloro suficiente hasta llegar al punto de quiebre y oxidar el amoníaco. Cabe mencionar que con una dosis de 120 mg/l puede oxidarse aproximadamente 25-30 mg/l, lo cual representa un costo de 15.85 USD/1000m³.

1.2.5.6. Evaporación

En el proceso de evaporación se ha observado que los compuestos orgánicos y los detergentes sintéticos causan gran espumación cuando se opera con agua proveniente de efluentes secundarios.

De un estudio de laboratorio realizado recientemente, se obtuvo a través de una destilación @ 50 °C de efluentes secundarios con alto contenido de detergentes una reducción considerable hasta obtener 0.05 mg/l de concentración y DQO de 10 a 15 mg/l. Adicionalmente, para emplear agua de esta calidad en calderas solo fue necesario someterla a un proceso de oxidación con cloro para eliminar el amoníaco.

El costo de destilación asciende a 198.15 USD/1000 m³, el cual resulta competitivo con las alternativas descritas anteriormente.

1.2.5.7. Osmosis inversa y Electrodialisis

Estos sistemas estan en su etapa de evolución, lo cual se refleja en el costo tan elevado (5.4-7.0 USD/m²) de membrana de celulosa, aunado con el corto tiempo de vida de la misma (1-2 años). Aunque se han recopilado muchos datos de laboratorio en plantas piloto para tratamiento de agua de mar, estos resultan insuficientes para decidir el uso de esta tecnología como una alternativa para el tratamiento de aguas residuales.

Los efluentes secundarios han sido utilizados exitosamente como agua de alimentación en sistemas de enfriamiento, existen tratamientos terciarios que pueden limpiar el agua hasta obtener niveles adecuados de concentración para emplearla en calderas. Cabe aclarar que los costos varían de acuerdo con el costo actual de suministro de agua fresca en distintos lugares. Además, se estima que en un futuro tanto la demanda como el costo de agua fresca se incrementarán de tal forma que resultará mas factible el uso de tratamientos terciarios para generar agua para calderas.

1.3. Teoría de la adsorción en resinas poliméricas e Intercambio iónico en resinas sintéticas

Los trabajos experimentales realizados en los laboratorios de investigación Rohm and Haas Company demostraron que los adsorbentes poliméricos y las resinas de intercambio iónico se perfilan como excelentes candidatos para la remoción de detergentes sintéticos, sin embargo, es necesario analizar el principio de operación de

7

cada uno de estos materiales para determinar cuál de ellos es el más adecuado desde el punto de vista técnico, ecológico y económico.

1.3.1. Adsorción-Conceptos generales

El fenómeno de adsorción en sólidos involucra fuerzas de van der Waals que unen el adsorbato a la superficie del adsorbente. Las interacciones entre adsorbente y adsorbato más comunes son uniones hidrofóbicas, interacciones dipolo-dipolo y enlaces de hidrógeno. No es posible predecir con exactitud qué materiales serán adsorbidos en un adsorbente determinado; sin embargo, desde un punto de vista conceptual las moléculas o porciones de moléculas hidrofóbicas o no polares son atraídas por las superficies hidrofóbicas y los materiales hidrofílicos o polares a superficies polares. La representación de estas interacciones se presenta en la Figura 1.1. Si cada molécula orgánica tiene partes hidrofílicas e hidrofóbicas será atraída por adsorbentes de matriz estirénica tales como el Amberlite XAD-2 y Amberlite XAD-4 (hidrofílicos). Esto es particularmente cierto cuando la adsorción se efectúa en solución acuosa.

Por otro lado, los adsorbentes de mediana polaridad o hidrofílicidad tales como el XAD-7 y el XAD-8 (de matriz acrílica), tendrán atracción por la parte hidrofílica así como por la parte hidrofóbica de la molécula. Por tanto, se encontrarán casos en donde estos adsorbentes funcionen adecuadamente adsorbiendo materiales hidrofóbicos del agua y materiales hidrofílicos de sistemas no acuosos. Tal es el caso, del XAD-7, el cual es capaz de adsorber fenol, una molécula moderadamente polar de agua o bien de hexano. La adsorción se realizará por la asociación del anillo de benceno durante la adsorción en agua y la parte hidrofílica (hidroxilo) durante la adsorción en hexano.

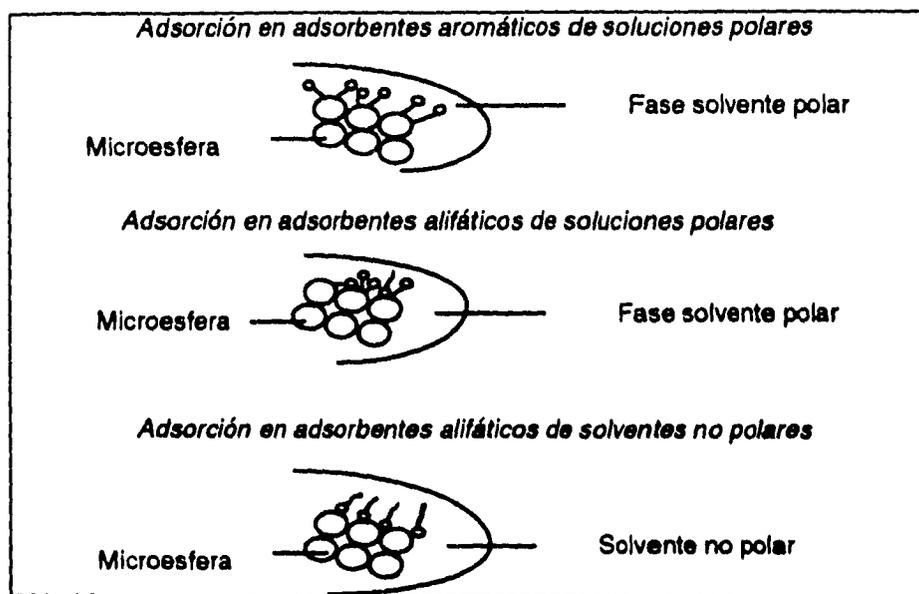


Figura 1.1 Fenómenos de adsorción

Este fenómeno es ilustrado por los datos de equilibrio de la Figura 1.2 y la Figura 1.3, las cuales representan la adsorción de ácido acético y ácido butírico por el XAD-7 de agua y tolueno²³.

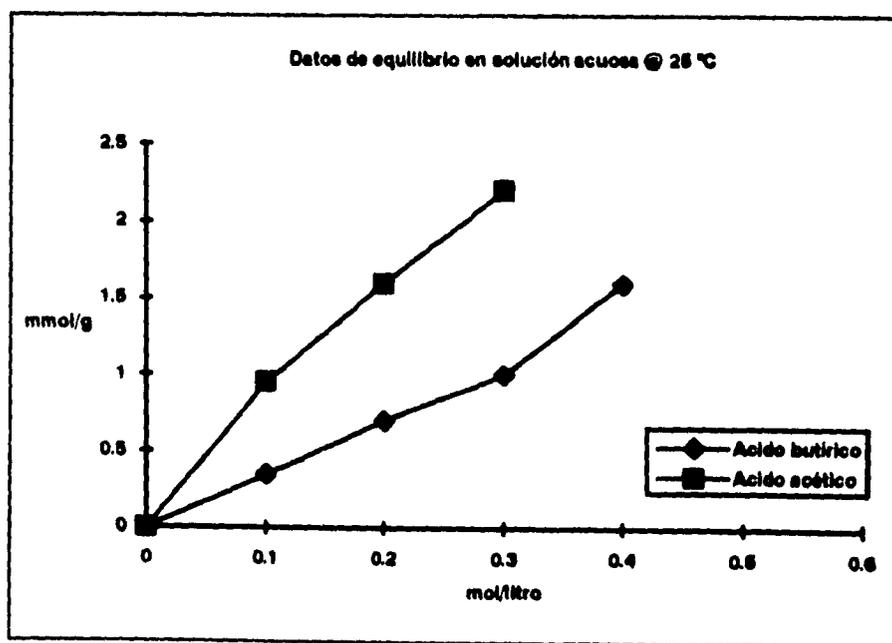


Figura 1.2 Adsorción en XAD-7

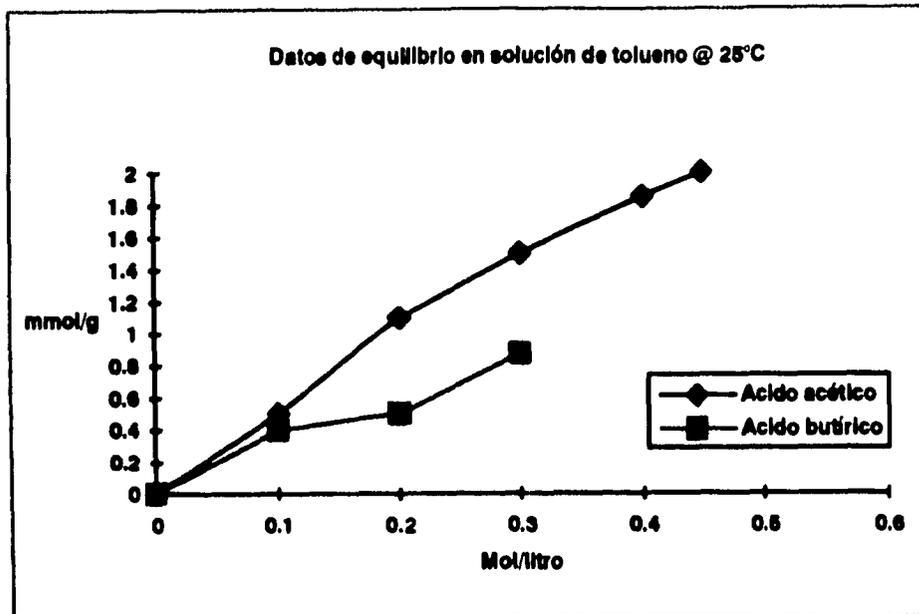


Figura 1.3 Datos de adsorción en XAD-7

De estas figuras se concluye que en agua, el enlace se realiza por la parte hidrofóbica de la molécula, el ácido butírico es adsorbido con mayor fuerza que el ácido acético. En tolueno, la adsorción se efectúa en la parte hidrofílica de la molécula y el ácido acético es más fuertemente adsorbido que el ácido butírico.

Los conceptos descritos arriba, servirán como una útil guía en los procesos de adsorción.

Una manera de clasificar los adsorbentes Amberlite en términos de polaridad es por medio del momento dipolar asociado con la superficie del grupo funcional que contienen. El momento dipolar de moléculas simples, las cuales contienen los grupos funcionales presentes en los adsorbentes poliméricos se presentan en la Tabla 1.6²³.

Adsorbente	Momentr. dipolar
XAD-2 y XAD-4	0.3
XAD-7 y XAD-8	1.8
XAD-12	4.5

Tabla 1.6 Momentos dipolares inherentes de grupos funcionales

Una segunda característica importante de los adsorbentes es el tamaño de poro. En este caso, el concepto es muy simple, el adsorbente debe poseer poros de tamaño suficiente para que el material a ser adsorbido (adsorbato) pueda migrar a través del poro hacia la superficie de adsorción. Deberá mencionarse que los datos de tamaño de poro fueron obtenidos con muestras secas de los adsorbentes y la distribución de poro puede de alguna manera diferir en el estado solvatado. También debe enfatizarse que las cifras citadas corresponden al promedio y que cada adsorbente posee intervalos de número y tamaño de poros, y consecuentemente, pueden adsorber moléculas más grandes que las indicadas por el valor promedio.

Una tercera característica importante de los adsorbentes es el área superficial. Para adsorbentes de igual porosidad, se cumple que entre mayor sea el área de superficie, mayor será la cantidad de adsorbato que puede ser adsorbido. Evidentemente, existe una relación inversa entre el área de superficie y el tamaño de poro, con el menor tamaño de poro para adsorbentes que tengan mayor área superficial. Así pues, el tamaño de poro de los adsorbentes es una característica importante para cada aplicación en particular. Un ejemplo de este punto es encontrado por observación de una molécula pequeña tal como el fenol.

Para utilizar un adsorbente en forma efectiva es necesario lograr eluir prácticamente el total del material adsorbido. Esto puede hacerse de varias maneras como se indica en la Tabla 1.7.

- | |
|--|
| <ol style="list-style-type: none">1. Metanol u otros solventes orgánicos - Normalmente mejor costo aplicado2. Base - Para ácidos débiles3. Acido - Para bases débiles4. Agua - Donde la adsorción es de una solución iónica5. Agua caliente o vapor- para materiales volátiles |
|--|

Tabla 1.7 Regenerantes mas comunes empleados para la elución de adsorbentes

Para muchos adsorbentes, un solvente orgánico será efectivo, mientras se cumpla (necesariamente) que sea un buen solvente del material adsorbido y que no interactue con la superficie del adsorbente. El metanol ha satisfecho estas propiedades, además de contar con la ventaja de ser uno de los solventes disponibles más baratos por lo que se considera un excelente eluyente.

Cuando sustancias iónicas o potencialmente iónicas están involucradas, es generalmente cierto que la sustancia con mayor carácter iónico será más fuertemente adsorbida en su estado no iónico que en forma iónica. Es en estos casos que, los materiales orgánicos ácidos son mejor adsorbidos de una solución ácida donde no están ionizados y comunmente bien eluidos con una base que ionice al ácido. Por el contrario, los materiales orgánicos básicos son mejor adsorbidos de una solución básica y bien eluidos con ácido. Si un material es adsorbido de una solución con gran contenido de agua, puede ser eluido incluso con agua. Existen otras técnicas especiales para casos poco frecuentes.

1.3.2. Intercambio iónico - Conceptos generales

Aunque en algunas plantas de tratamiento no se requiera del proceso de intercambio iónico como alternativa para obtener agua desmineralizada, en el caso de generación

de vapor de alta presión es siempre necesario. La desmineralización constituye la última fase en el tratamiento del agua de reposición para calderas, mediante el intercambio iónico se eliminan sustancias tales como calcio, sodio, magnesio y otros iones incluyendo cloruros, sulfatos, etc., con lo cual se asegura la calidad óptima del agua para emplearla en la generación de vapor.

La función principal de las resinas de intercambio iónico consiste en la remoción de impurezas aniónicas y catiónicas intercambiándolas por otros iones menos nocivos. En la desmineralización, los cationes del agua de alimentación son intercambiados por hidrógeno, H^+ , y los aniones por hidróxidos OH^- estos procesos se muestran en la Figura 1.4; los cuales se combinan para formar agua, H_2O . Después de que la capacidad de las resinas se agota, el sentido de la reacción se invierte exponiendo las resinas a una solución regenerante.

El primer material empleado para llevar a cabo el intercambio iónico (1900)²⁵ consistió en una cama de aluminosilicatos. Más tarde, los depósitos de aluminosilicatos naturales fueron explotados para utilizarlos como intercambiadores de iones. Otro material catiónico empleado fue producido mediante la sulfonación de carbón para formar sitios de intercambio ácidos.

Aunque las zeolitas minerales (término comunmente usado para identificar sustancias con propiedades de intercambio de iones), todavía se usan, prácticamente todas las resinas actualmente están compuestas de una matriz sintética de estireno divinil - benceno (DVB). Algunas de ellas tienen forma granular, aunque la mayoría de las resinas de intercambio iónico son de forma esférica con un diámetro aproximado entre 0.5 - 1.2 mm. Este tipo de materiales han sido empleados por más de cincuenta años,

lapso durante el cual se han desarrollado intercambiadores iónicos con propiedades adecuadas para aplicaciones muy variadas.

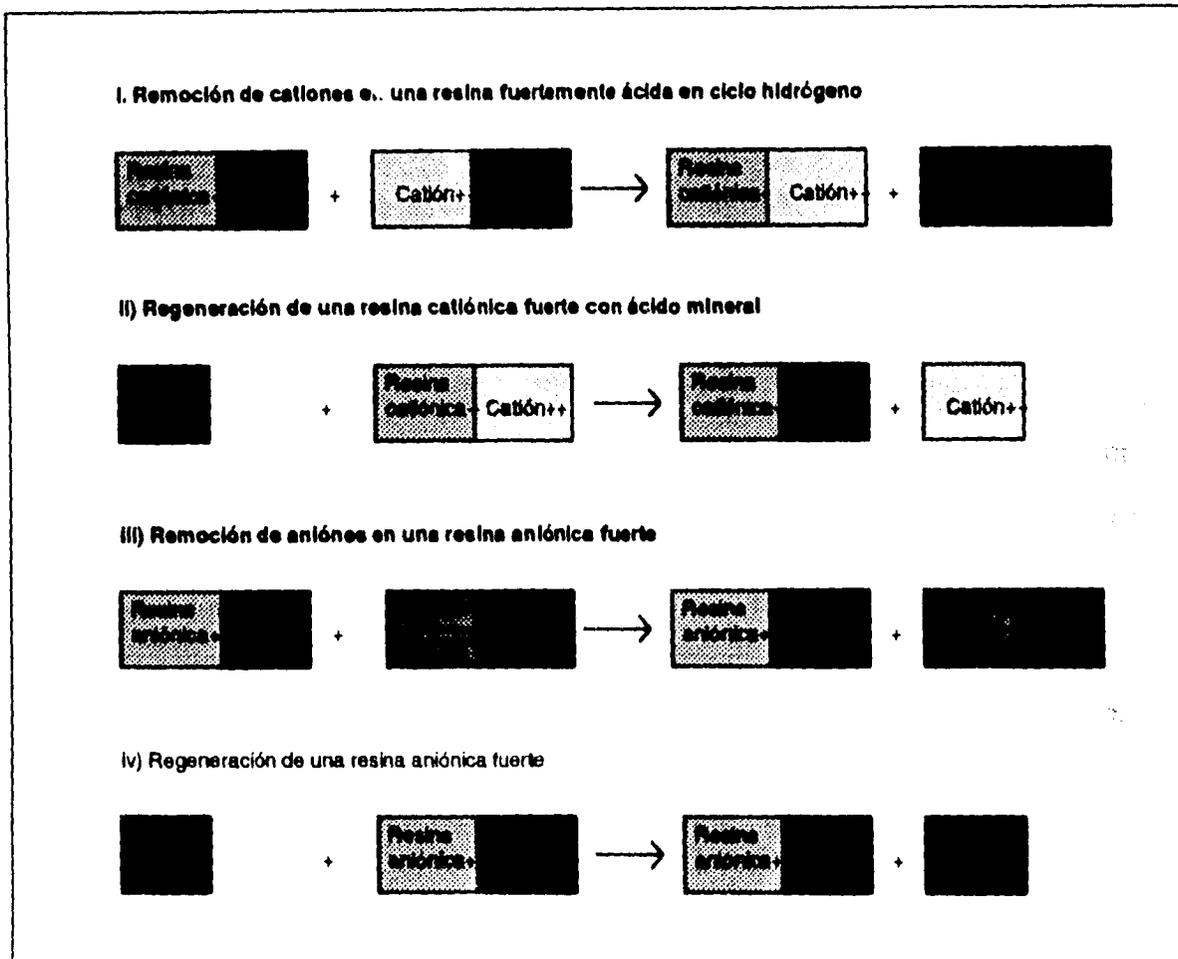


Figura 1.4 Procesos de agotamiento y regeneración en resinas de intercambio iónico

1.3.2.1. Tipos de resinas

Las resinas pueden clasificarse de acuerdo con su estructura polimérica y su funcionalidad química. De acuerdo con la estructura polimérica existen dos grandes grupos las de tipo gel y las macrorreticulares (también conocidas como macroporosas). La principal diferencia entre ellas es que la estructura las resinas macroporosas es

homogénea con poros relativamente grandes- mayores que 30 Å, debido a que las resinas de tipo gel tienen poros mucho más pequeños y presentan mayor cantidad de sitios activos por unidad de volumen y por tanto una mayor capacidad de intercambio iónico. Por otro lado, las resinas macroporosas contienen mayor cantidad de divinil benceno y son más resistentes a la oxidación química (son más resistentes al cloro). Estas diferencias estructurales se reflejan en su aspecto: las de tipo gel son translúcidas, mientras que las macroporosas son opacas.

El proceso de fabricación de las resinas gel y macroporosas es semejante obteniendo para cada clase cuatro funcionalidades diferentes. Los productos resultantes son conocidos como resinas catiónicas fuertes, resinas catiónicas débiles, resinas aniónicas fuertes y resinas aniónicas débiles. Una resina aniónica fuertemente ácida (catiónica fuerte) se caracteriza por tener radicales fuertemente ácidos (sulfónicos) unidos a la matriz del polímero, son capaces de remover cualquier catión disociado presente en la corriente de agua si la selectividad de intercambio es favorable. Por otro lado, cuando las resinas fuertemente ácidas son regeneradas con cloruro de sodio (NaCl), se emplean principalmente para suavizar el agua. Si son regeneradas con ácidos minerales como el clorhídrico o el sulfúrico se emplean en el proceso de desmineralización.

En la desmineralización cationes tales como el calcio, sodio, potasio, magnesio, etc. , son reemplazados por iones hidrógeno. Las sales se disocian en los equivalentes de sus respectivos ácidos, de esta forma, bicarbonatos, sulfatos y cloruros se convierten en ácidos carbónico, sulfúrico y clorhídrico respectivamente. El agua proveniente de una columna catiónica en ciclo hidrógeno es una solución de estos ácidos; cabe mencionar que el ácido carbónico es inestable en agua y se descompone formando agua y CO₂.

Por su parte, las resinas débilmente ácidas se caracterizan por contener grupos funcionales débilmente ácidos (ácido carboxílico). Aunque el pH sea mayor que 8, el ácido carboxílico es débilmente ionizado en agua. Por esta razón, las resinas débilmente ácidas son capaces de remover únicamente aquellos cationes asociados con la alcalinidad ó basicidad; en el proceso, éstas también dealcalizan el agua. Este tipo de resinas se usan principalmente cuando existe alta alcalinidad y alta dureza en el agua, debido a que tienen mayor capacidad y presentan mayor eficiencia de regeneración. Finalmente, las resinas débilmente ácidas pueden ser utilizadas para suavizar y dealcalinizar simultáneamente o bien antes de una resina fuertemente ácida para remover parte de los cationes presentes y favorecer la eficiencia de la operación.

Las resinas aniónicas fuertes tienen varias aplicaciones; su uso principal es después del uso de un catión fuerte para completar la desmineralización. Estas resinas son capaces de remover sílice y CO_2 , así como los aniones asociados con los ácidos minerales. En estas aplicaciones, se emplea como regenerante la sosa. Las resinas aniónicas fuertemente básicas también pueden ser regeneradas con cloruro de sodio (o cloruro de sodio con trazas de sosa) para usarse como un dealcalizador. Este proceso evita la necesidad de manejar ácidos, que caracteriza la dealcalización con la forma hidrógeno de las resinas catiónicas débiles.

Las resinas fuertemente básicas se subclasifican en dos tipos. La diferencia consiste en que las de Tipo I contienen un grupo básico mas fuerte que las de Tipo II. Como resultado, las de Tipo I son mejores para remover sílice; sin embargo, debido a la dificultad para su regeneración, su capacidad de operación es menor. Las resinas de Tipo II, por otro lado, tienen menor estabilidad química y deben ser remplazadas con mayor frecuencia.

Las resinas aniónicas también se fabrican con matriz acrílica. Estas no se clasifican en ninguno de los tipos de resinas estirénicas mencionados en el párrafo anterior, sin embargo, se les puede clasificar como fuertemente básicas y débilmente básicas. La ventaja principal de las resinas acrílicas es su resistencia al ensuciamiento orgánico. No obstante su limitación en cuanto a su susceptibilidad a la hidrólisis causada por el agua caliente, lo cual trae como consecuencia una pérdida de capacidad y mayor tiempo de enjuague.

Las resinas débilmente básicas operan esencialmente como neutralizadores de ácidos. Son eficientes en la remoción de ácidos generados en el proceso de intercambio iónico en el catión fuerte cuando se trabaja en ciclo hidrógeno, mas no para remover CO₂ o sílice. En comparación con las resinas fuertemente básicas remueven mas eficientemente acidez mineral libre (FMA, ácidos sulfúrico, clorhídrico y nítrico). Normalmente cuando el agua tiene gran cantidad de sulfatos y cloruros se recomienda el uso de un anión débil antes del anión fuerte.

El tamaño de las perlas de resina es un parámetro importante. El promedio de las resinas tiene aproximadamente 0.05 cm de diámetro, sin embargo, el rango varía de 0.05 a 0.12 cm. Los procesos de fabricación mas modernos permiten hacer resinas de tamaño prácticamente uniforme, lo cual involucra varias ventajas, tales como mayor capacidad de operación, menor fuga iónica, y enjuague mas rápido.

1.3.2.2. Operación de columnas de intercambio iónico

Una columna de intercambio es diseñada para distribuir el agua de entrada en toda la superficie de la cama de resina uniformemente, asegurando que la cama permanecerá empacada todo el tiempo.

Los iones a ser intercambiados compiten por todos los sitios activos de la resina. De acuerdo con el tipo de resina es la afinidad o selectividad para cada tipo de ion, de tal manera que se establezca un equilibrio: en el flujo descendente, aquellos iones por los que la resina tiene mayor afinidad, o selectividad, son retenidos en la parte alta del lecho; mientras que, aquellos con menor selectividad son desplazados de los sitios de intercambio hacia la parte baja de la cama. Cuando los iones que ocupan la parte alta de la cama han desplazado a aquellos con menor afinidad y han ocupado el volumen total del lecho, es necesario entonces sacar de operación la columna y regenerar la resina.

Lo anterior involucra tres pasos: retrolavado, inyección de regenerante y enjuague. Aunque la función de un intercambiador de iones es la de remover impurezas iónicas, este usualmente remueve material particulado por simple filtración. La materia en suspensión debe eliminarse antes de que la unidad inicie nuevamente su operación. Esto se logra pasando agua en flujo ascendente a través de la cama durante 20 a 30 minutos. El flujo de agua deberá ser capaz de expandir la cama en un mínimo de 50%. Este retrolavado además ayuda a eliminar las perlas de resina que se hayan roto (finos) y algunos gases que hayan quedado atrapados en el lecho.

Durante la regeneración se desplaza a los iones que fueron absorbidos durante el servicio, y con esto se tiene nuevamente a la resina en la forma apropiada para operar.

La regeneración se logra usando una solución suficientemente concentrada para que siguiendo la Ley de acción de masas, la reacción de operación se desplace en sentido inverso. Los regenerantes mas comunes son las sales y ácidos minerales para las resinas catiónicas y sales y álcalis para las resinas aniónicas. Las concentraciones de regenerante comunmente oscilan entre 4 a 6%, aunque pueden tener un intervalo desde 0.5% a 12%.

El flujo de regenerante debe ser lo suficientemente lento para permitir que este se distribuya uniformemente y eliminar la mayor cantidad de impurezas iónicas de la resina. La eficiencia de regeneración, en ocasiones puede ser mejorada calentando el regenerante. Por ejemplo el calentamiento de la sosa a 40°C (en ocasiones hasta 50°C), facilita la remoción de la sílice polimerizada de las resinas fuertemente básicas de matriz estireno-divinil benceno¹.

El enjuague se efectúa para eliminar el exceso de regenerantes de la cama y es norma efectuarlo en dos pasos. El primero es de desplazamiento y el flujo que se maneja es igual al de regenerante para asegurar que este último es utilizado al máximo. El segundo paso consiste en un enjuague rápido, en el cual se elimina rápidamente el regenerante en exceso y la columna se pone nuevamente en servicio.

Frecuentemente las columnas de intercambio iónico son diseñadas de tal forma que la dirección del flujo de regenerante sea la misma que la de la corriente de servicio. Hay algunas ventajas técnicas cuando el equipo es diseñado para que el regenerante fluya en sentido contrario a la corriente de servicio.

En la regeneración convencional (co-corriente), el regenerante es alimentado en la parte alta de la cama, de tal manera que al ir intercambiando iones a lo largo de la

cama, su concentración disminuye en el fondo no solo diluyéndolo, sino además concentrando los iones que compiten por los centros activos. Como resultado, las perlas del fondo no son tan eficientemente regeneradas como las de arriba. Durante la corrida siguiente (en dirección hacia abajo) los iones que quedaron en el fondo del lecho se pueden "fugar" lo cual repercute en la disminución de la calidad del agua. Aunque el uso de un regenerante mas concentrado disminuye la fuga de iones, no la elimina totalmente.

Al invertir el flujo de regenerante, la resina del fondo es regenerada con mayor eficiencia, la calidad del agua puede mejorar significativamente sin incrementar la dosis de regenerante (y el costo). Para maximizar esta ventaja, la resina debe permanecer inmóvil. Si se permite que los estratos en la parte superior se mezclen con los de abajo, se observará una fuga mayor en la siguiente corrida. Para evitar esto es conveniente reducir la frecuencia de retrolavado de la cama (probablemente una vez al mes), de otra manera, será necesaria una regeneración doble o triple para que la resina recupere los niveles de fuga originales.

Equipos con lechos mixtos. Una mezcla homogénea de resina fuertemente ácida y fuertemente básica en una sola columna se emplea para incrementar la calidad de agua obtenida. En efecto, esto es como tener un número infinito de lechos fuertemente ácidos y fuertemente básicos en serie. El efluente de los lechos mixtos que han sido mezclados y regenerados perfectamente pueden llegar a tener una resistividad hasta de 18 meghom/cm (cerca del límite máximo teórico para agua absolutamente pura)²⁵.

Es necesario que los distribuidores internos de la columna esten bien diseñados, esto permitirá una regeneración y servicio eficientes.

cama, su concentración disminuye en el fondo no solo diluyéndolo, sino además concentrando los iones que compiten por los centros activos. Como resultado, las perlas del fondo no son tan eficientemente regeneradas como las de arriba. Durante la corrida siguiente (en dirección hacia abajo) los iones que quedaron en el fondo del lecho se pueden "fugar" lo cual repercute en la disminución de la calidad del agua. Aunque el uso de un regenerante más concentrado disminuye la fuga de iones, no la elimina totalmente.

Al invertir el flujo de regenerante, la resina del fondo es regenerada con mayor eficiencia, la calidad del agua puede mejorar significativamente sin incrementar la dosis de regenerante (y el costo). Para maximizar esta ventaja, la resina debe permanecer inmóvil. Si se permite que los estratos en la parte superior se mezclen con los de abajo, se observará una fuga mayor en la siguiente corrida. Para evitar esto es conveniente reducir la frecuencia de retrolavado de la cama (probablemente una vez al mes), de otra manera, será necesaria una regeneración doble o triple para que la resina recupere los niveles de fuga originales.

Equipos con lechos mixtos. Una mezcla homogénea de resina fuertemente ácida y fuertemente básica en una sola columna se emplea para incrementar la calidad de agua obtenida. En efecto, esto es como tener un número infinito de lechos fuertemente ácidos y fuertemente básicos en serie. El efluente de los lechos mixtos que han sido mezclados y regenerados perfectamente pueden llegar a tener una resistividad hasta de 18 meghom/cm (cerca del límite máximo teórico para agua absolutamente pura)²⁵.

Es necesario que los distribuidores internos de la columna estén bien diseñados, esto permitirá una regeneración y servicio eficientes.

Las secuencias de regeneración se muestran en la Figura 1.5. El primer paso al concluir el servicio es el retolavado. Además de limpiar la cama, esto ayuda a clasificar la resina: La resina aniónica que es mas ligera, alcanza la parte alta de la cama, y la resina catiónica, mas pesada se va al fondo de esta. Es importante el elegir correctamente el tamaño de partícula que se debe emplear en lechos mixtos. Si las perlas de resina catiónica son demasiado pequeñas se mezclarán en la interfase con las de anión; las perlas de anión extremadamente grandes se mezclarán en la interfase con el catión. En cualquiera de los dos casos, se presentará contaminación de las resinas durante la regeneración, lo que comunmente se conoce como contaminación cruzada y repercute en la producción de agua de menor calidad.

Posteriormente, la resina catiónica es regenerada (tercer paso) con ácido: el ácido se alimenta por el fondo, y fluye de manera ascendente hacia el distribuidor lateral. Esto es seguido de la inyección de sosa en forma descendente y también colectada en el distribuidor lateral (paso 4). Las resinas son entonces enjuagadas y se drena parcialmente el tanque. En este momento se inyecta aire comprimido al sistema (paso 7) y las perlas se mezclan y el tanque es llenado. Después de un enjuague final, la columna entra en servicio nuevamente.

Típicamente las resinas se colocan en diferentes arreglos con lo que también varia la calidad del agua obtenida. El arreglo seleccionado depende de la calidad del agua a tratar, la calidad de agua que se desea obtener, factores de costo, grado de eficiencia de regeneración deseado, limitaciones de la calidad de la descarga de desechos, etc. En la figura 36 se ilustran algunos de los arreglos mas frecuentes²⁵.

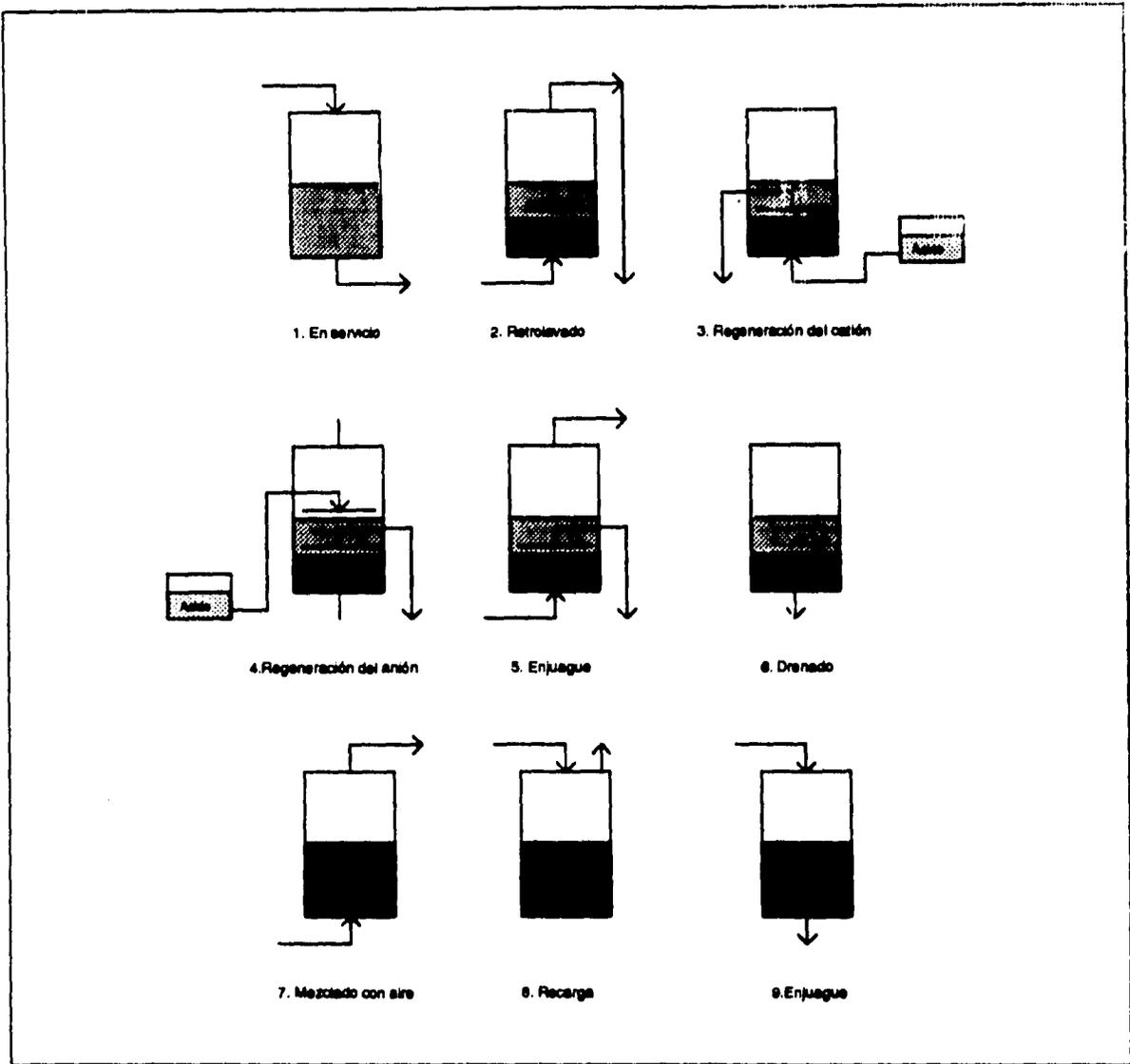


Figure 1.5 Regeneración de lechos mixtos. El retrolavado permite la separación de resinas para ponerlas en contacto con sus respectivos regenerantes. El mezclado con aire debe ser perfecto antes de recargar la unidad.

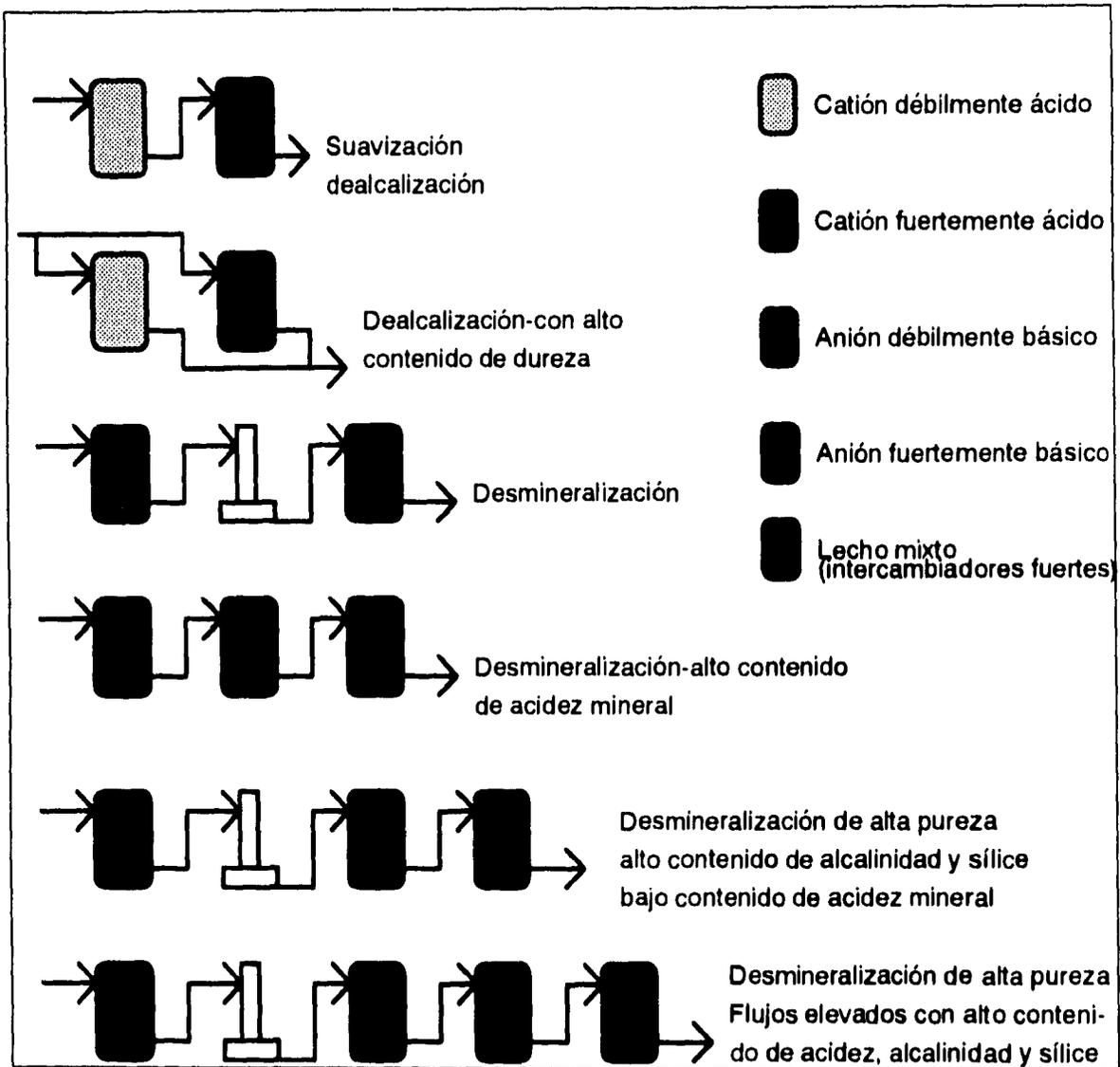


Figura 1.6 Configuración de lechos de intercambio iónico. El arreglo depende de las características del agua de alimentación así como de los requerimientos del efluente del sistema.

CAPITULO DOS
Antecedentes

2. ANTECEDENTES

2.1. Eliminación de detergentes alquilbencensulfónicos con adsorbentes poliméricos

La industria química actualmente enfrenta regulaciones locales, estatales y federales sobre la calidad de los líquidos y efluentes de sus plantas. Se espera que el incremento gradual en las exigencias de dichas regulaciones llegue a un grado tal que la descarga de efluentes contaminantes sea prácticamente cero. Los contaminantes presentes en los efluentes de las plantas químicas son de naturaleza orgánica y se encuentran en forma iónica o bien no iónica.

Desafortunadamente, el tratamiento de estos desechos es visto negativamente ya que no incrementa el valor agregado de los productos. Lo único positivo es que estos tratamientos califican a las plantas químicas como "buenos vecinos". Sin embargo, se han desarrollado varias técnicas de descontaminación de efluentes para invertir esta tendencia.

Esto es, los contaminantes pueden ser recuperados argumentando que pueden tener un valor económico tal es el caso de los compuestos orgánicos que pueden ser recuperados y reciclados por técnicas de adsorción. Así estos tratamientos se aplican mas por el valor de lo que se puede recuperar que por el fin de cumplir con un estándar de calidad.

Con respecto a lo anterior en noviembre de 1966, Rohm and Haas Company recibió el premio John C. Vaaler por el descubrimiento de un nuevo adsorbente polimérico. Esta

nueva tecnología permite separar compuestos orgánicos no iónicos del agua. Como es sabido, las resinas de intercambio iónico tienen la capacidad de ser selectivas en la recuperación de constituyentes iónicos, orgánicos e inorgánicos del agua en un proceso de intercambio iónico.

Los compuestos orgánicos normalmente son intercambiados o adsorbidos irreversiblemente en la resina de intercambio iónico aniónica. Esto puede ocasionar una disminución de la capacidad de la resina, y por ende la vida de la misma. Los adsorbentes poliméricos macrorreticulares se emplean específicamente para adsorción de compuestos aromáticos alifáticos del agua en forma pura o combinados con las resinas de intercambio iónico.

Las estructuras macrorreticulares se caracterizan por tener grandes áreas superficiales en comparación con las estructuras de tipo gel, lo cual favorece la remoción de tensoactivos, alquilbencensulfonatos de cadena lineal (LAS) o ramificada (ABS).

La remoción de tensoactivos, alquilbencensulfonatos de cadena lineal (LAS) o ramificada (ABS), constituye un problema a nivel nacional debido a su presencia en las aguas residuales, que ocasiona graves daños al medio ambiente. En los laboratorios de investigación de Rhom and Haas se estudiaron los ABS ya que representan una clase típica de moléculas de talla moderada que cuentan con una parte hidrofóbica y otra parte hidrofílica. Inicialmente, se realizaron estudios de equilibrio en los cuales se comparó el adsorbente Amberlite XAD-2 combinado con carbón activado comercial con una superficie de 1,045 m²/gramo. El resultado obtenido fue que el carbón adsorbió mayor cantidad de compuestos orgánicos que el Amberlite XAD-2, probablemente debido a la mayor superficie del carbón activado. Entonces se realizó una serie de experimentos en una columna a través de la cual se hizo pasar un flujo de alimentación con una

concentración de 685 ppm de ABS obteniendo resultados bastante diferentes como se observa en la Figura 2.1.

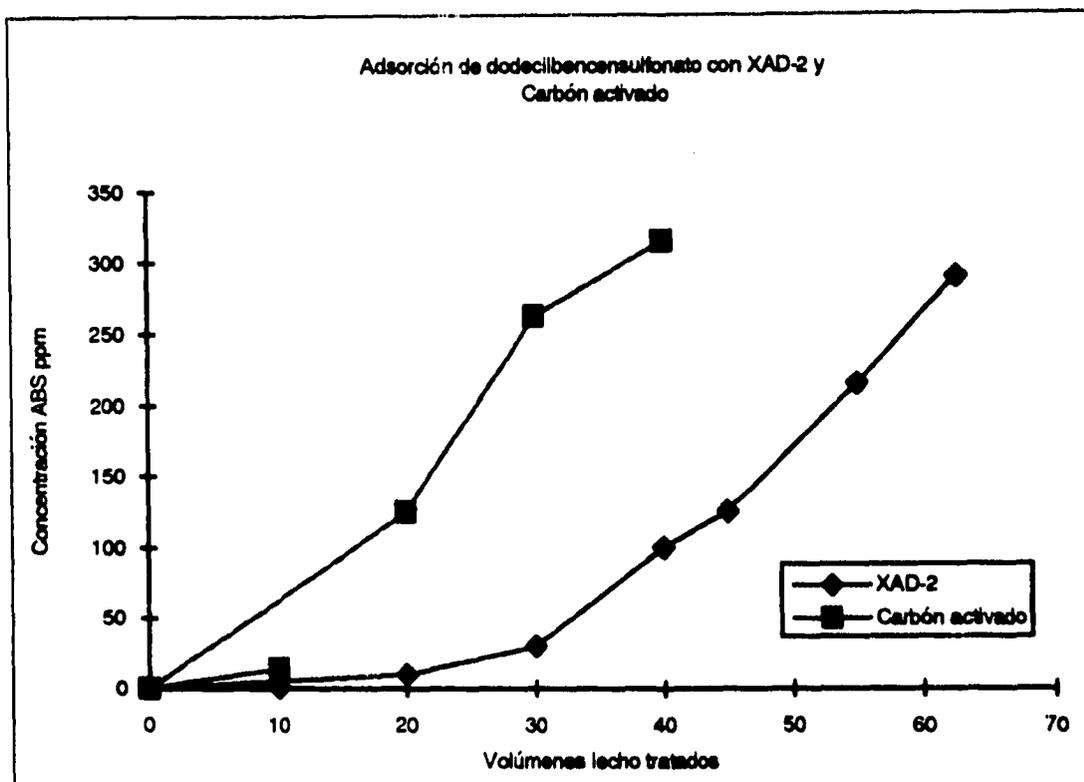


Figura 2.1. Adsorción de dodecibencensulfonatos en Amberlite XAD-2 y Carbón activado. La concentración en la corriente de entrada fué de 685 ppm y el flujo de $20 \text{ gal/ft}^3/\text{min}^{23}$

En este caso el adsorbente polimérico Amberlite XAD-2 adsorbió más ABS que el carbón cuando el flujo era de 2 gal/min-ft^3 . Esto ilustra claramente la ventaja encontrada con el uso de Amberlite XAD-2 sobre el carbón cuando se lidia con moléculas de tamaño moderado. Adicionalmente, con los trabajos de Riley y Taylor de la Universidad de Liverpool, se determinó que los tensoactivos de tipo aniónicos, catiónicos y no iónicos, pueden ser removidos con 100% de eficiencia y ser completamente eluidos con etanol.

2.1.1. Trabajos realizados en México

Durante la década de los ochentas la empresa Bufete Industrial, compañía de ingeniería, diseñó un proceso de remoción de compuestos orgánicos del agua empleada en la Refinería Ing. Antonio M. Amor, localizada en el estado de Nuevo León. El proceso fue diseñado para utilizar las aguas municipales tratadas en la planta de San Rafael como agua de alimentación al sistema de desionización, el cual constituye una importante fuente de agua para su sistema de calderas. El agua efluente de la planta de San Rafael se caracteriza por su contenido de sólidos suspendidos, materia orgánica y ABS, los cuales envenenarían el sistema de intercambio iónico, ocasionando fallas en el sistema y por consiguiente daño en las calderas.

Los estudios experimentales preliminares fueron llevados a cabo en los Laboratorios de Investigación y Desarrollo de Rohm and Haas Co por el Dr. J. Shuler, quien propuso el Amberlite XAD-2 para remover el ABS y ser regenerado con sosa o metanol. La remoción de ABS debía ser precedida por un proceso de eliminación de sólidos suspendidos y materia orgánica; debía contener de 300 a 400 ppm de sólidos disueltos totales, un máximo de 20 ppm ABS y un pH=8.3.

Se efectuaron estudios preliminares de laboratorio con 50 ml de Amberlite XAD-2 en una columna enchaquetada de 1.27 cm de diámetro en la que se obtenía una cama de aproximadamente 30.48 cm de altura.

El Amberlite XAD-2 pierde humedad durante su almacenamiento, por lo que fué sometida a tratamientos de hidratación y pre-acondicionamiento antes de usarse. La resina deshidratada fue colocada en una columna de vidrio a la cual se agregó suficiente metanol hasta cubrir la resina. Se permitió que el adsorbente se remojará por 15

minutos. Trancurrido este tiempo, el metanol fue desplazado retrolavando la resina durante 10 minutos con agua destilada. El pre-acondicionamiento del XAD-2 se llevó a cabo haciendo pasar 4 volúmenes lecho (VL) de metanol seguidos de 4 VL de agua desionizada, ambos en flujo descendente a razón de 0.25 gpm/ft³.

Una serie de 10 ciclos de agotamiento/regeneración fueron realizados con 50 ml. de XAD-2 en una columna enchaquetada de 1.27 cm en las condiciones siguientes²⁴:

Composición de entrada	20 PPM ABS 300 ppm NaCl pH=8.3
Flujo de agotamiento	1 gpm/ft ³ (8VL/hr)
Punto de agotamiento	2 ppm fuga de ABS
Regenerante	Metanol
Volumen de regenerante	4 VL
Flujo de regeneración	0.25 gpm/ft ³ (2VL/hr)

Tabla 2.1 Condiciones experimentales para remoción de ABS con Amberlite XAD-2. Corriente de entrada al sistema

Los datos críticos experimentales se resumen en la Tabla 2.2. Estos datos demuestran que no hubo pérdida de capacidad después de 10 ciclos de agotamiento/regeneración.

Ciclo No.	Capacidad ^a mg ABS/ml de resina
1	12.1
2 ^b	11.4
3	12.2
4	12.0
5	12.7
6	12.3
7	11.9
8	11.5
9	12.3
10	12.0

Tabla 2.2 Datos exp. para 10 ciclos de agotamiento/regeneración. El valor promedio de capacidad encontrado fue 12± 0.4 mg ABS/ml de resina.

NOTAS: a = Fuga instantánea de ABS 2ppm

b = Problemas periódicos con el sistema de bombeo.

La capacidad y fuga como una función de flujo fueron evaluadas a 1, 3 y 5 gpm/ft³ y los datos se muestran en la Tabla 2.3. La composición del afluente y condiciones de regeneración fueron las mismas que las descritas anteriormente. Esta serie de experimentos fueron llevados a cabo en la misma columna y con la misma cantidad de XAD-2 previamente indicadas.

Ciclo No.	Capacidad ^a mg ABS/ml de resina
1	12.0
3	7.0
5	2.5

Tabla 2.3 Efecto de la velocidad de flujo en la capacidad de adsorción para el XAD-2.
Nota: a = Fuga instantánea de ABS 2 ppm.

Con el objeto de estudiar la eficiencia de la regeneración del adsorbente bajo una variedad de condiciones, fue necesaria la remoción del ABS. Esto se realizó pasando una solución relativamente concentrada de ABS a través de una cama de 150 ml de XAD-2 en una columna enchaquetada de 2.54 cm de diámetro en las condiciones siguientes:

Composición del afluente	2940 ppm ABS 300 ppm NaCl pH = 8.3
Flujo de servicio	1 gpm/ ft 3 (8VL/hr)
Volumen de afluente	2,000 ml
Agua de enjuague desionizada	1gpm/ft3 (100 VL)

Tabla 2.4 Condiciones experimentales de operación con Amberlite XAD-2

De esta manera, la concentración de ABS en la resina fue,

0.13 g	ABS en el efluente de la columna
<u>+2.32 g</u>	ABS en el agua de enjuague.
2.45 g	ABS Total recuperado
5.88 g	ABS en 2 litros de Afluente
<u>-2.45 g</u>	ABS en los efluentes
3.43 g	ABS adsorbidos en 150 ml de adsorbente
22.9 mg	ABS/ml de resina

Tabla 2.5 Eficiencia de remoción de ABS en Amberlite XAD-2

Se tomaron muestras de adsorbente agotado para los estudios de regeneración. La Tabla 2.6 resume los estudios de regeneración con sosa a 2VL/hr, para lo cual se usaron cuatro volúmenes lecho de hidróxido de sodio en cada uno de los experimentos, sin embargo, se puede observar en la tabla de resultados que el hidróxido de sodio no es un excelente eluyente para el XAD-2 en este caso.

También se han incluido en la Tabla 2.6 los datos típicos de regeneración con metanol para el XAD-2 demostrando 100% de recuperación del ABS adsorbido. Es importante señalar que el metanol se puede recuperar por destilación.

Regenerante	Vol. de regenerante	Temp. °C	%ABS eluido
0.5% NaOH	4 VL	50	1.0
2.0% NaOH	4 VL	25	0.6
2.0% NaOH	4 VL	50	1.2
Metanol	4 VL	25	100

Tabla 2.6 Eficiencia de regeneración del Amberlite XAD-2 con Hidróxido de Sodio y Metanol

La Tabla 2.6 muestra que el metanol es el mejor regenerante del Amberlite XAD-2, sin embargo, a pesar de que es factible recuperarlo por destilación, se presenta un problema tal vez tan serio como el de la remoción de ABS; ya que una vez que el adsorbente ha sido regenerado con metanol, el agua empleada para el enjuague constituye un problema adicional pues se encuentra contaminada con alcohol y trazas de ABS. Esta mezcla es difícil de separar y lo que finalmente se logra es adicionar un contaminante más: el metanol, todo esto sin considerar el costo de operación del sistema de destilación para recuperar el metanol empleado en la regeneración.

2.2. Eliminación de detergentes alquilbencensulfónicos del agua con resinas de Intercambio iónico acrílicas

Debido a los inconvenientes que resultan de la remoción de ABS con adsorbentes poliméricos, fué necesario evaluar resinas aniónicas de matriz acrílica, que a diferencia de las de matriz de estireno-divinil benceno, presentan mayor resistencia al envenenamiento ocasionado por la materia orgánica. Para poder entender con mas precisión el comportamiento de estas resinas frente a la materia orgánica y compuestos como el ABS analizaremos detalladamente algunos conceptos de interés en el tratamiento de agua en la que se encuentran presentes los compuestos orgánicos.

2.2.1. Naturaleza de la materia orgánica presente en las fuentes de agua

El tratamiento de agua con resinas de intercambio iónico ha sido practicado en todo el mundo por más de 50 años, y con intercambiadores orgánicos sintéticos por más de un

siglo. Ahora es posible diseñar instalaciones de intercambio iónico basadas en lo siguiente:

- Un análisis de agua representativo,
- La calidad mínima de agua deseada, y
- El flujo de agua máximo y tiempo del ciclo.

Este método para diseñar plantas de intercambio iónico ha sido practicado con éxito durante muchos años con muy pocos problemas.

Es bien sabido que los problemas asociados con las aguas superficiales resultan principalmente de la presencia de materia orgánica, la cual puede contener una gran variedad de compuestos orgánicos, algunos de origen natural y otros resultado de las descargas de desperdicios municipales e industriales. El término "materia orgánica" representa literalmente miles de compuestos orgánicos, cada uno presente en concentraciones de fracciones de partes por millón; cuando están involucrados en la secuencia de tratamiento sistemas de intercambio iónico, las resinas aniónicas son efectivas para remover materia orgánica y sufren ensuciamiento con mayor rapidez.

Aunque la materia orgánica presente en la mayoría de las fuentes de agua es una mezcla compleja de muchas sustancias orgánicas, algunas están bien definidas como compuestos orgánicos. La mayor porción de materia orgánica presente en el agua consiste en una sustancia natural comúnmente llamada materia húmica, la cual representa más del 90% del total presente en la mayor parte de fuentes de agua.

La Tabla 2.7 y las Figuras 2.2 y 2.3 describen la naturaleza de la materia húmica. En la Figura 2.2 se describe la estructura de un bloque de materia húmica: el ácido gálico. La estructura del ácido fúlvico, el componente ácido soluble de la materia húmica se

representa en la Figura 2.4. Finalmente el material fúlvico soluble tiene un amplio intervalo de peso molecular como se puede ver en la Tabla 2.8.

Materia orgánica insoluble
Deshechos de origen animal y vegetal
Microorganismos
Aceite
Materia húmica
Materia orgánica soluble
Materia húmica
Acidos grasos
Proteínas, péptidos y aminoácidos, sacáridos, azúcares, etc.
Compuestos sintéticos orgánicos
Gases y vapores orgánicos disueltos
Extractos solubles de origen animal y vegetal

Tabla 2.7. Subdivisión de la materia orgánica presente en las fuentes naturales de agua

Peso molecular	% Reducción acumulada
100,000	11.5
10,000	21.6
1,000	59.2
500	76.2
200	93.2
150	10

Tabla 2.8 Distribución del peso molecular de la materia orgánica presente en las fuentes naturales de agua

Debe notarse que la materia húmica es anfotérica y cíclica. Además, su estructura le confiere propiedades quelantes que explican la razón por la cual la materia orgánica usualmente contiene fierro, cobre y otros metales de transición. Además, que debido a la naturaleza anfotérica de la materia húmica, ésta puede ser retenida por las resinas aniónicas y catiónicas, mientras que su naturaleza cíclica explica la razón por la cual las resinas de base estirénica tienen gran afinidad por la materia húmica y son más fácilmente envenenadas que las resinas de base acrílica.

La materia húmica es muy compleja, dada su capacidad para combinarse con otros coloides como se muestra en la Figura 2.2.

2.2.1.1. Análisis de la materia orgánica

Existen varios métodos de análisis de muestras de agua para determinar su contenido de materia orgánica; sin embargo, ninguno de estos métodos es totalmente satisfactorio, particularmente cuando se tienen concentraciones muy bajas. Los métodos empleados para la determinación de materia orgánica son:

- Demanda química de oxígeno (DQO)
- Espectrofotometría ultravioleta
- Espectrofotometría de gases y espectrofotometría de masas
- Carbón orgánico total (COT)

La Sociedad Americana para Pruebas de Materiales (American Society for Testing Materials, ASTM) ha desarrollado métodos estandarizados para efectuar análisis de

agua y desperdicios. Estos métodos están indicados en la sección D-19 del ASTM y son publicados anualmente en el Annual Book of ASTM Standards, Part 31, water¹⁰.

2.2.1.2. Problemas asociados con la materia orgánica

De la descripción previa respecto a la materia orgánica presente en aguas residuales, resulta obvio que se trata de sistemas muy complicados. Es difícil predecir cómo varios procesos en el tratamiento de agua reaccionarán con la materia orgánica. Es también entendible por qué algunas resinas de intercambio se ensucian cuando tratan aguas con bajo contenido de materia orgánica y por qué las mismas resinas se comportan eficiente y efectivamente con otras aguas cuyo contenido de materia orgánica es mayor. Los ácidos orgánicos son de naturaleza quelante y usualmente contienen cantidades considerables de cobre, fierro y manganeso coordinados con la estructura orgánica. La estructura típica de estas grandes estructuras orgánicas también explica por qué estos metales se unen a estas, algunas veces la materia orgánica pasa por el catión y se deposita en el anión, finalmente, estas estructuras se fugan del anión y se depositan en las calderas y sistemas de vapor ocasionando graves daños.

El principal problema asociado con la presencia de compuestos orgánicos es, esencialmente, la imposibilidad o dificultad para alcanzar la calidad del agua requerida por un gran número de industrias. Los requerimientos de estas industrias son tales que el agua debe estar prácticamente libre de materia orgánica. El tratamiento de agua deberá entonces ser capaz de remover la materia orgánica de manera efectiva y económica. Otro requerimiento adicional es que los componentes del tratamiento no se vean envenenados por la materia orgánica y permanezcan siempre efectivos.

2.2.1.3. La desionización de aguas superficiales con resinas de Intercambio iónico

Todos los métodos de desionización de aguas superficiales enfrentan problemas asociados con la materia orgánica. Las membranas de ósmosis inversa, así como las resinas de intercambio iónico aniónicas están sujetas a problemas originados por la materia orgánica. El presente trabajo se enfoca principalmente en los problemas asociados con el intercambio iónico. Para ello se analiza una recopilación de datos hecha por Westinghouse en la remoción de materia orgánica durante el tratamiento de cien tipos distintos de agua mediante sistemas de Intercambio iónico. La Tabla 2.9 resume los resultados de esta investigación. Esta investigación es de gran ayuda para visualizar los problemas que ocasiona la materia orgánica durante el tratamiento de aguas superficiales con resinas de intercambio iónico. Es importante notar que muchos de los compuestos orgánicos son removidos por los procesos de clarificación/filtración y por la resina aniónica, así como, que el catión remueve una pequeña cantidad de ellos. Por otro lado los lechos de carbón son de poco valor en la remoción de materia orgánica excepto en la remoción de trazas (ppb) de hidrocarburos clorados. De hecho, las camas de carbón activado pueden producir más problemas ya que si estas no son reemplazadas oportunamente presentan fuga de lodos de materia orgánica ocasionando graves problemas en los sistemas de intercambio iónico.

De acuerdo con los datos registrados en la Tabla 2.9, es obvio que el primer paso en el tratamiento de agua con alto contenido de compuestos orgánicos involucra los procesos de coagulación y filtración. Esta secuencia de pretratamiento es bastante flexible y puede adaptarse a cualquier tipo de agua superficial aunque para ello se requiera mayor cantidad de corridas de laboratorio o pruebas en planta piloto.

La segunda parte involucra la elección y modo de operación de la resina aniónica, la cual debe ser capaz de remover la materia húmica con un mínimo de ensuciamiento.

Proceso	%Remoción
Clarificador	47-68
Filtro de arena	0.5-4
Filtro de carbón activado	0.5-4
Resina de intercambio catiónica	6-12
Resina de intercambio aniónica	22-40
Lecho mixto de resinas de intercambio iónico	0.2-3.4

Tabla 2.9 Datos de remoción de compuestos orgánicos en sistemas de tratamiento de agua.
(Datos de O. Jonas, Westinghouse, Power)

Las resinas de base estirénica son considerablemente más propensas al ensuciamiento orgánico que las de base acrílica, así que debe considerarse el uso de estas últimas.

2.2.1.4. La naturaleza de las resinas de Intercambio Iónico

El uso de las resinas aniónicas acrílicas para el tratamiento de aguas superficiales no es nuevo; sin embargo, es conveniente revisar algunos detalles fundamentales.

En el caso de intercambiadores aniónicos, la naturaleza de la estructura del polímero juega un papel importante en su comportamiento. La estructura de las resinas aniónicas débiles y fuertes acrílicas están descritas en las Figuras 2.5 y 2.6 y se presenta, en la Tabla 2.9, un resumen de sus propiedades. Cabe aclarar que tanto las resinas aniónicas y catiónicas acrílicas se encuentran comercialmente en estructura gel y macrorreticular.

ESTRUCTURA	GEL		MACRORRETICULAR	
	AMBERLITE	AMBERLITE	AMBERLITE	AMBERLITE
GRADO	IRA-458	IRA-68	IRA-958	IRA-35
MATRIZ	Acrílica-DVB	Acrílica-DVB	Acrílica-DVB	Acrílica-DVB
BASICIDAD	Fuerte	Débil	Fuerte	Débil
FORMA IÓNICA	Cloruro	Base libre	Cloruro	Base libre
DENSIDAD APARENTE	0.72 g/cc	0.72 g/cc	0.67 g/cc	0.72 g/cc
DENSIDAD REAL	1.08 g/cc	1.06 g/cc		
PESO DE EMBARQUE	45 lb/ft ³	45 lb/ft ³	42 lb/ft ³	45 lb/ft ³
TAMAÑO EFECTIVO				
CONTENIDO DE HUMEDAD	60%	60%	69%	68%
RANGO DE PH	0-14	0-7	0-14	0-9
TEMPERATURA MÁXIMA DE OPERACIÓN, °C	37.77 (OH) 76.66 (Cl)	60	37.77 (OH) 76.66 (Cl)	60
CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO TOTAL	26.2 kgr/ft ³	34.9 kgr/ft ³	17.4 kgr/ft ³	24.0 kgr/ft ³
INCHAMIENTO REVERSIBLE				
CL- OH	10-15 %		15-20%	
FB HCL		15-20%		15-20%

Tabla 2.9 Propiedades de las resinas acrílicas

Las propiedades de las resinas aniónicas acrílicas han despertado un interés considerable; sin embargo, hay muy poco entendimiento de las mismas. Por ejemplo, controversia concerniente a su estabilidad y resistencia al ensuciamiento.

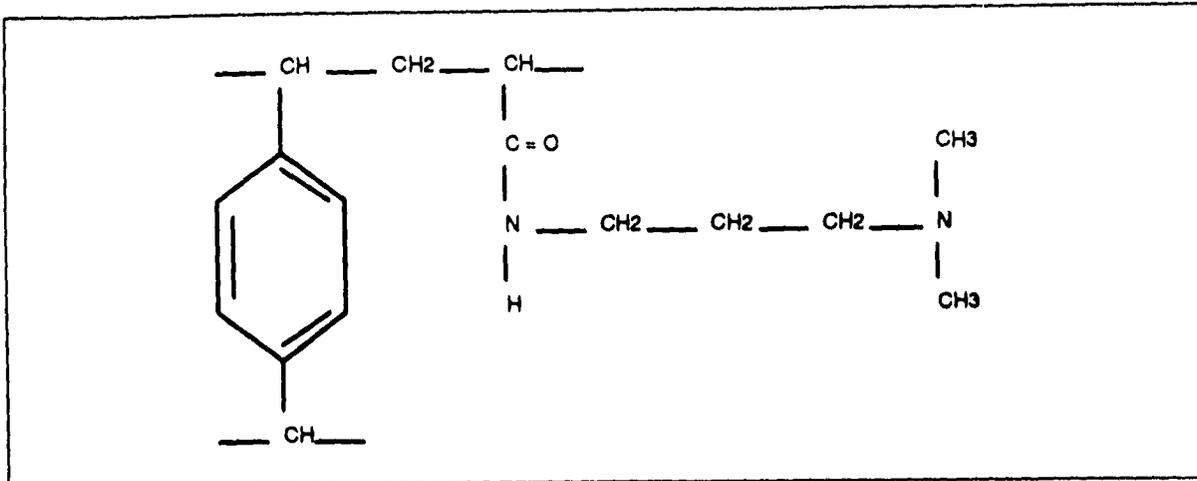


Figura 2.5 Estructura de una resina acrílica aniónica débil

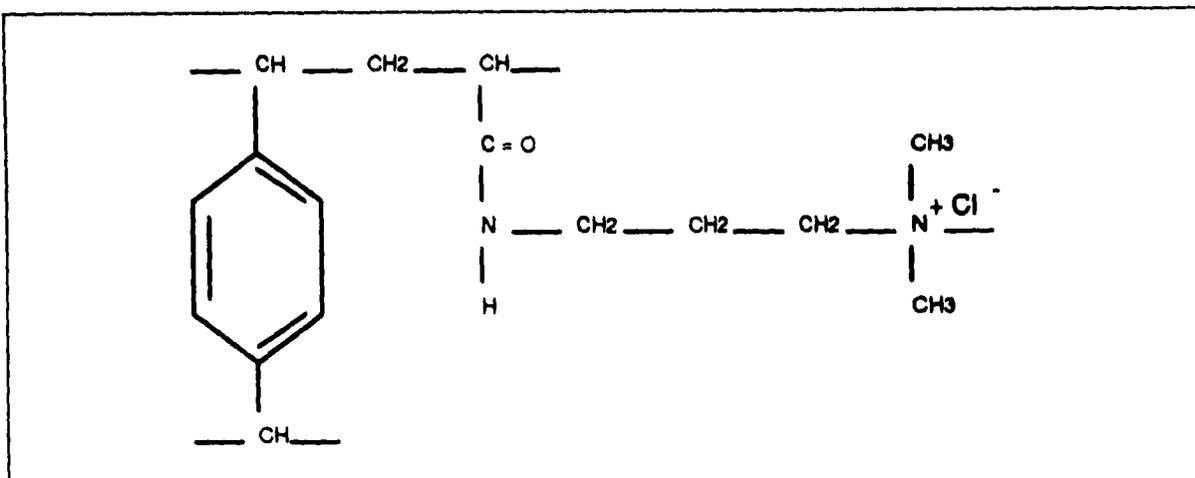


Figura 2.6 Estructura de una resina acrílica aniónica fuerte

La diferencia básica del comportamiento de las resinas acrílicas y estirénicas es consecuencia de sus estructuras poliméricas. Las resinas estirénicas poseen una estructura polimérica aromática (Figura 2.7) mientras las acrílicas presentan una estructura polimérica de naturaleza alifática (Figura 2.8). Ya que la naturaleza de materia húmica es aromática, las resinas estirénicas tienen gran selectividad por ésta. Dicha selectividad, o afinidad, resulta de interacciones hidrofóbicas entre la estructura del

polímero y el soluto orgánico y es esencialmente independiente de la funcionalidad iónica, lo cual trae como resultado una mala regeneración. Es más importante notar que las resinas acrílicas tienen suficiente selectividad por solutos orgánicos para permitir una adecuada remoción de estos materiales del agua.

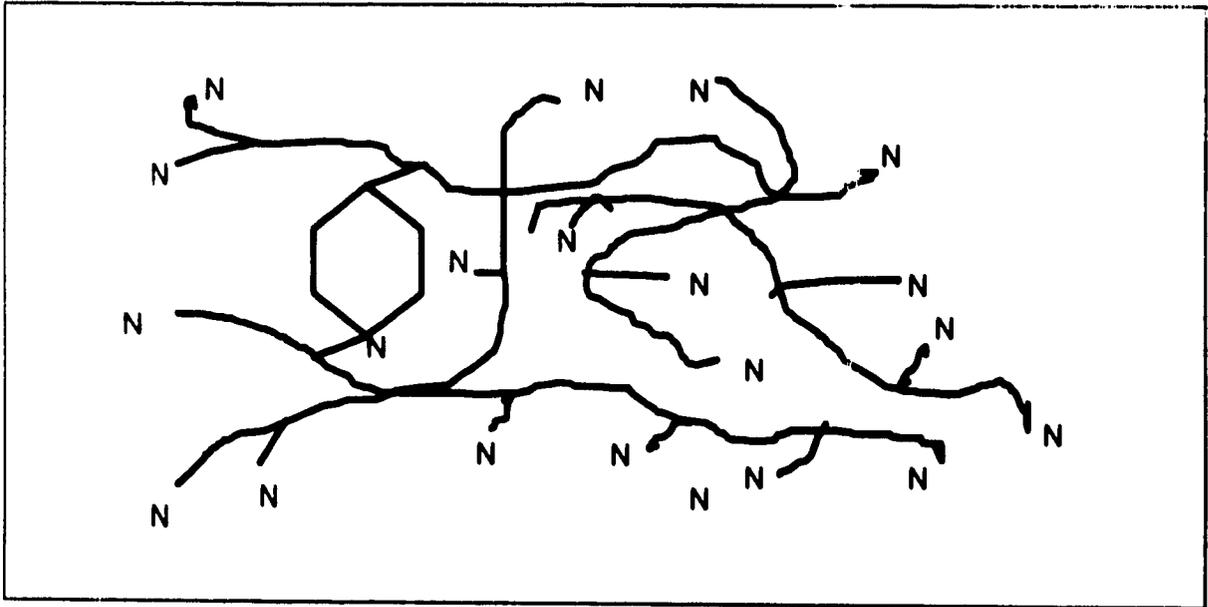


Figura 2.7 Estructura de una resina Acrílica

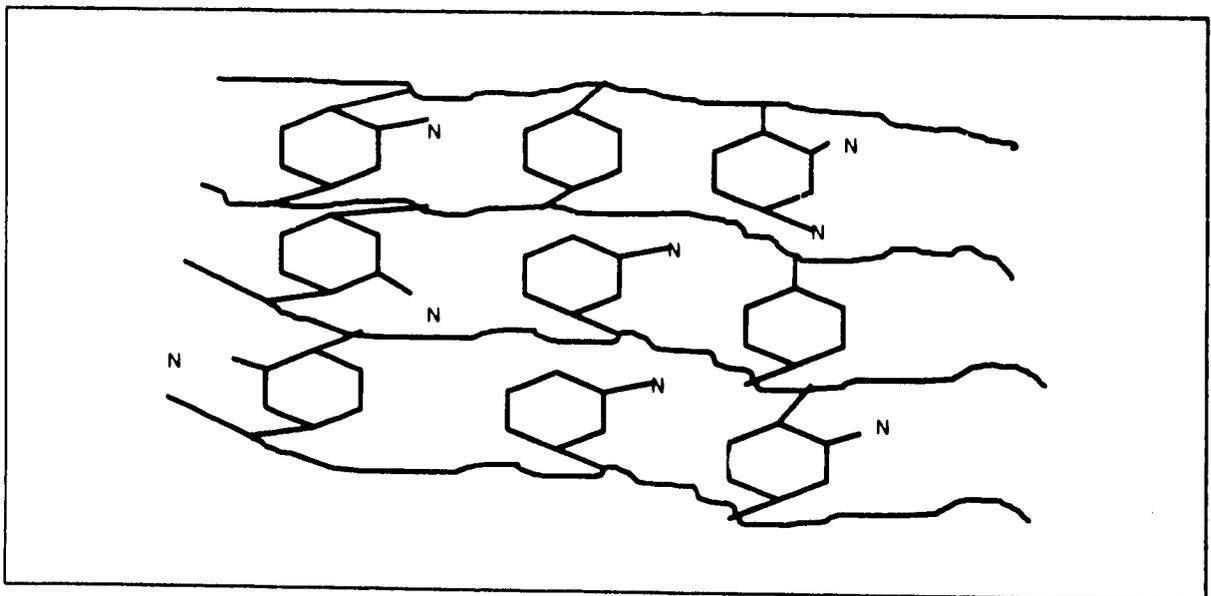


Figura 2.8 Estructura de una resina Estirénica

Es también de importante notar que un comportamiento cinético pobre típicamente es acompañado de alta selectividad. Las Tablas 2.10 y 2.11 ilustran la adecuada selectividad y mejor cinética de las resinas acrílicas comparadas con las de las resinas estirénicas.

(2)	$K_A^{(3)}$ Acrílica	$K_A^{(3)}$ Estirénica
0.22	5.6	-
0.31	-	67
0.44	9.9	-
0.49	-	51
0.63	-	45
0.72	17.5	-

Tabla 2.10 Comparación de selectividades de resinas aniónicas acrílicas y estirénicas para ácido naltalensulfónico. (1)

(1) vs ión cloruro

(2) Fracción de la capacidad de intercambio utilizada

(3) Coeficiente de selectividad

(1)	Acrílica minutos	Estirénica minutos
0.10	-	4.0
0.13	-	8.0
0.23	2.1	-
0.26	4.0	-
0.65	9.8	-
0.77	-	20.0

Tabla 2.11 Comparación de la cinética de adsorción de ácido antraquinosulfónico en resinas aniónicas acrílicas y estirénicas

(1) Acercamiento fraccional al equilibrio

2.2.2. Resinas aniónicas acrílicas débiles

Las propiedades iónicas de los intercambiadores aniónicos débiles están relacionadas con la basicidad (o fuerza básica) de las resinas así como con la acidez o basicidad de la solución a ser tratada. Más aún, la principal ventaja de los intercambiadores aniónicos

débiles acrílicos es la facilidad que tienen para regenerarse usando varias especies básicas (NaOH, NH₃, Na₂CO₃). Esta eficiencia de regeneración es el reflejo de la baja basicidad relativa de las resinas aniónicas débiles. La Tabla 2.12 muestra la basicidad de las resinas aniónicas débiles acrílicas comparada con otros productos disponibles comercialmente con estructuras poliméricas de otra naturaleza. La basicidad de las resinas acrílicas Amberlite IRA-68 y Amberlite IRA-35 están obviamente por encima de otros intercambiadores aniónicos. Sin embargo, la alta fuerza básica de estas resinas acrílicas no las hace significativamente menos regenerables, sino que les da un considerable incremento de capacidad para la remoción de ácidos orgánicos y materia húmica en particular.

RESINA ANIÓNICA	pK _b (1)
Amberlite IRA-68 (Acrílica)	5.7
Amberlite IRA-35 (Acrílica)	5.7
Amberlite IRA-93 (Estirénica)	7.3
Epóxicas	7.9
Fenólicas	8.7
Piridinicas	10.1

Tabla 2.12 Basicidades de resinas aniónicas

(1) $-\log K_b$, pK_b es la constante de ionización de la base débil, de tal manera que si el pK_b se incrementa la basicidad de la resina decrece

La mayor fuerza básica de la Amberlite IRA-68 y la Amberlite IRA-35 permite a estas resinas funcionar con valores de pH de al menos una unidad más que otras resinas aniónicas débiles, como aquellas derivadas del poliestireno.

2.2.3. Resinas aniónicas acrílicas fuertes

El comportamiento único de las resinas aniónicas acrílicas fuertes puede observarse en la desionización de aguas superficiales. La principal ventaja de la Amberlite IRA-458 es su capacidad para remover materia húmica mostrando una alta resistencia al ensuciamiento orgánico y simultáneamente, funcionando como una resina aniónica fuerte convencional. Existen numerosos casos que sirven como testimonio de las propiedades de la Amberlite IRA-458 operando con aguas superficiales con alto contenido de material húmico. En algunos casos, donde no se ha usado Amberlite IRA-458 como anión primario y una resina estirénica en las camas mixtas para pulido de condensados, el sistema ha sido incapaz de producir el agua con la calidad deseada en las plantas eléctricas o en plantas de manufactura de componentes electrónicos. En estos casos, la sustitución de la resina estirénica primaria por Amberlite IRA-458 ha resuelto espectacularmente el problema de calidad del agua.

2.2.3.1. El papel de las resinas aniónicas acrílicas en los sistemas de desmineralización

Generalmente en el proceso de desionización de agua por medio del intercambio iónico, el costo es altamente dependiente del papel del intercambiador aniónico debido a lo siguiente:

- El costo de operación es básicamente el costo de los regenerantes. El costo de regeneración del anión es tres veces más que el del catión ya que el costo de la sosa es tres veces el del ácido sulfúrico.

- El costo de las resinas aniónicas es tres veces mayor que el de las catiónicas.
- La vida del anión es de una tercera parte la vida del catión.

Así pues, resulta al menos veintisiete veces más caro operar un anión que un catión.

En el caso de las resinas estirénicas, se tienen varias opciones a considerar en el diseño de la operación, si se combinan con resinas acrílicas. Estas opciones son las siguientes:

- Uso de las resinas aniónicas débiles antes de las aniónicas fuertes en serie y en tanques separados.
- Uso de resinas aniónicas débiles antes de las aniónicas débiles en un sólo tanque en sistemas estratificados y sistemas empacados.
- Uso de resinas macrorreticulares acrílicas en lugar de sus análogos de tipo gel.

Los cuatro tipos de resinas acrílicas permiten el uso de todas estas opciones y el diseño del sistema, de acuerdo con la naturaleza del agua a tratar y los requerimientos de operación. Por ejemplo, para aguas superficiales que contienen gran cantidad de materia húmica o en los casos en que se tratan aguas residuales o desechos petroquímicos, el uso de las resinas aniónicas macrorreticulares debe ser considerado. En aguas que poseen altos niveles de sólidos totales disueltos, el uso combinado de resinas aniónicas fuertes y débiles en diferente configuración debe ser considerado.

Las resinas aniónicas acrílicas, Amberlite IRA-68, Amberlite IRA-35, Amberlite IRA-458 y Amberlite IRA-958 en conjunto con la resina catiónica acrílica, Amberlite IRC-84 ofrecen

un gran número de opciones al diseñador de sistemas de desionización. Estas opciones incluyen el uso de sistemas estratificados y sistemas empacados.

En conjunto, con pretratamientos adecuados permite el tratamiento de todo tipo de aguas superficiales, aguas residuales y residuos industriales efectiva, eficiente y económicamente.

2.2.3.2. Aclaraciones de interés en el uso de resinas acrílicas

Es importante aclarar algunos conceptos concernientes al desempeño de las resinas acrílicas en sistemas de desionización de agua.

a. En ocasiones, se ha reportado baja capacidad para la Amberlite IRA-68 y la Amberlite IRA-458 particularmente en aguas donde la concentración de sólidos totales disueltos es baja. Sin embargo, en tales casos la capacidad se corrige de acuerdo con la cantidad de material húmico adsorbido. Para aguas con sólidos totales disueltos, la contribución de materia húmica puede ser significativa y debe ser considerada en el cálculo de la capacidad total del intercambiador aniónico.

b. En función del método de determinación, los requerimientos de enjuague seguido de la regeneración con hidróxido de sodio pueden ser inicialmente mayores que los observados con otros intercambiadores aniónicos. Después de un cierto número de ciclos esta diferencia desaparece.

Estos requerimientos de enjuague iniciales ligeramente mas altos de las resinas acrílicas pueden convertirse en una porción insignificante si la última parte del enjuague es reciclada.

c. Los problemas resultado del diseño inapropiado de las unidades que contienen aniones débiles pueden atribuirse al desconocimiento de el hinchamiento de los intercambiadores cuando estan agotados. El grado de hinchamiento puede ser hasta del 20% y, si no es considerado en el diseño de la unidad, se pueden presentar problemas de tipo hidráulico. Si las unidades son correctamente diseñadas, no se encontrarán problemas hidráulicos, aún con camas con 1.82 m de profundidad.

d. Los términos ensuciamiento y no-ensuciamiento son verdaderamente difíciles de definir, particularmente cuando no se puede(n) identificar el (los) agente(s) ensuciante(s). Por ejemplo, en adición al ensuciamiento orgánico de las resinas aniónicas con material húmico, podemos observar ensuciamiento con aceite, polifosfatos, hidróxidos y otros compuestos. En escencia, al comparar las diferencias de ensuciamiento entre las resinas aniónicas de diferente estructura polimérica, el ensuciamiento normalmente se atribuye a la materia orgánica. Aunque las resinas acrílicas son menos susceptibles al ensuciamiento por materia orgánica que sus contrapartes estirénicas, es recomendable "rejuvenecerlas" con salmuera alcalina, para prolongar su vida útil.

2.2.3.3. Estabilidad de las resinas aniónicas acrílicas

La mayor desventaja que presentan las resinas acrílicas es que deben ser operadas a menor temperatura; sin embargo, su estabilidad térmica es adecuada para la mayoría de las aplicaciones. Generalmente, la principal preocupación en sistemas de intercambio

iónico se debe a la estabilidad térmica de los intercambiadores aniónicos, particularmente de las resinas aniónicas fuertes durante la regeneración con sosa caústica (NaOH) la cual se efectúa a temperaturas elevadas con el objeto de mejorar la cinética de la regeneración, y favorecer la remoción de sílice de la resina.

Una mejor cinética de las resinas acrílicas permite la regeneración de éstas a temperatura ambiente con poca pérdida de la eficiencia de regeneración. Por supuesto, si el agua para regeneración y enjuague es muy fría (abajo de 4.44 °C), entibiar el regenerante puede ser útil. Limitando la temperatura de regeneración a 32.22 °C.

2.2.4. Experimentos más recientes efectuadas con resinas de Intrecambio iónico para la remoción de detergentes sintéticos

Los alquilbencensulfonatos usados en los detergentes hechos en México son del tipo no biodegradable. Estos compuestos son capaces de ensuciar las resinas de intercambio iónico empleadas en la desmineralización de agua y entorpecer la eficacia del tratamiento químico interno de la caldera, dando como resultado incrementos de los costos de operación y decremento de productividad.

En 1992 J.R. Wilson (Rohm and Haas Co.) llevó a cabo experimentos de laboratorio para determinar el efecto del ABS en un sistema de desmineralización empleando Amberlite IR-120 plus, una resina fuertemente ácida de tipo gel, y Amberlite IRA-402 una resina de intercambio iónico fuertemente básica gel estirénica Tipo I. La evaluación para las resinas Amberlite IRA-68 y Amberlite IRA-35 fué similar. El nivel de regeneración usado fue 96.12 kg/m³ de ácido en la resina Amberlite IR-120 y se empleó sosa al 4% para regenerar la resina IRA-402 y al 2% para los experimentos con IRA-68 e IRA-35.

El diagrama del aparato empleado en este estudio se muestra en la Figura 2.9. Las muestras de resina fueron acondicionadas pasándolas a su forma ácida y básica respectivamente antes de ser usadas. Para controlar el proceso, primero se operó el sistema sin ABS en la solución de agotamiento. La solución de agotamiento fue preparada mediante la adición de sulfato de sodio y cloruro de calcio a agua destionizada de tal manera que la concentración total fuera de 500 ppm como carbonato de calcio.

El flujo de agotamiento en este estudio fue de 0.08 m³/min por m². El punto final de enjuague y servicio fue de 50 micromhos, la conductividad fue medida de manera continua. También, se midió el pH y se encontró que 50 micromhos correspondieron a pH=4.3. Después de haber realizado varios ciclos sin ABS, se agregaron 25 ppm de ABS a la solución de agotamiento, una concentración típicamente encontrada en las aguas superficiales en México. Se utilizó detergente Ariel en este estudio como fuente de ABS.

Los resultados de los experimentos efectuados con resina Amberlite IRA-402 pueden resumirse como sigue²⁷:

a. El ABS aparentemente no tiene efectos nocivos sobre el catión fuerte, este material parece pasar directamente a través del intercambiador catiónico. Esto es de esperarse ya que ambos, el catión y el ABS, poseen cargas similares, y, por tanto, se repelan mutuamente.

b. El ABS es removido cuantitativamente del agua por un anión fuerte.

c. En regeneración con flujo en co-corriente, la eficiencia de regeneración para el ABS de una resina estireno-DVB aniónica fuerte es muy baja; aproximadamente 5% del que es extraído por el anión durante el servicio.

d. La acumulación de ABS en el anión fuerte se traduce en menor capacidad de operación, decremento de la calidad del agua y finalmente la fuga de ABS a través del sistema de desmineralización.

La baja eficiencia de regeneración de ABS de la resina estirénica aniónica fuerte es el resultado de la interacción hidrofóbica entre la estructura del polímero aromático de la resina y el componente aromático del ABS. Este tipo de enlace es también observado con los contaminantes orgánicos comunes y las resinas aniónicas, tales como ácidos húmicos y fúlvicos. Adicionalmente, un par iónico es formado entre el grupo funcional amino cuaternario de la resina y el grupo sulfónico del ABS. El enlace iónico es menos reversible comparado con el enlace hidrofóbico, sin embargo, el efecto neto es el ensuciamiento de la resina y la saturación de los centros activos de la misma. El modelo de enlace se muestra en la Figura 2.10 y pretende ilustrar los dos tipos de interacciones mencionadas.

La misma lógica es usada para identificar el ensuciamiento aniónico como resultado del tratamiento de aguas residuales con alto contenido orgánico:

Las resinas aniónicas de matriz acrílica fuertemente básicas y débilmente básicas, las cuales tienen un bajo contenido de anillos aromáticos comparadas con las de matriz

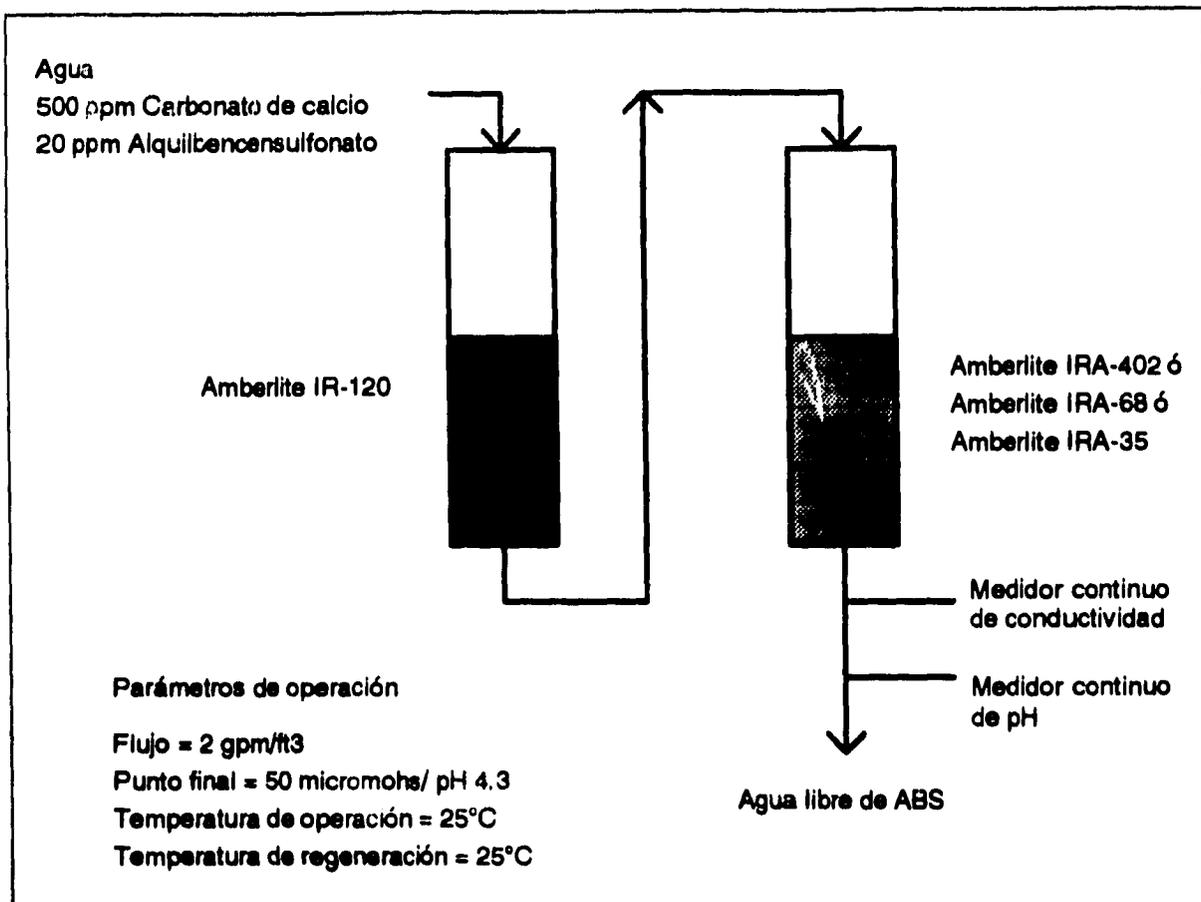


Figura 2.9 Aparato experimental para el proyecto de remoción de ABS.

estirénica, removerán ácidos fuertes del agua por el proceso de adsorción o intercambio iónico, respectivamente, con un mínimo enlace hidrofóbico. Como ya fue señalado, los enlaces iónicos son bastante reversibles durante la regeneración normal con hidróxido de sodio. A continuación se enlistan los cuatro tipos de resinas acrílicas aniónicas Amberlite:

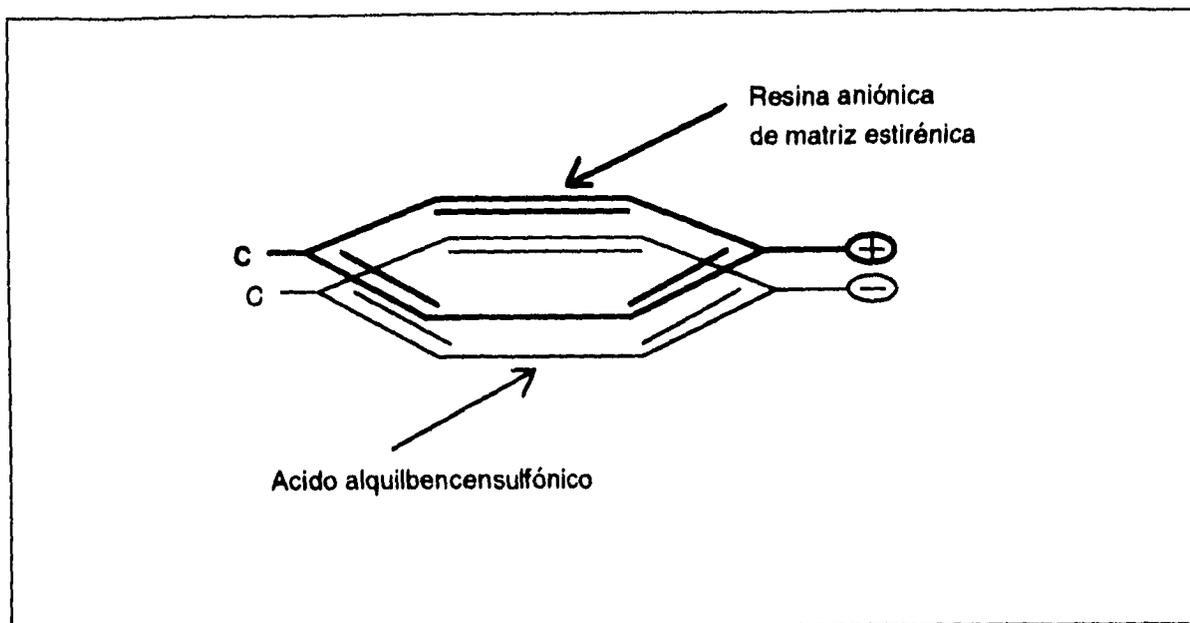


Figura 2.10 Modelo de enlace entre el ABS y las resinas de intercambio iónico de matriz de estireno-DVB

Producto	Matriz	Tipo	Capacidad volumétrica Meq/ml
IRA-68	Gel	Débilmente básica	1.6
IRA-35	Macrorreticular	Débilmente básica	1.1
IRA-458	Gel	Fuertemente básica	1.2
IRA-958	Macrorreticular	Fuertemente básica	0.8

Tabla 2.13 Capacidad de operación de las resinas Acrílicas

Cada resina tiene características específicas, tales como la alta capacidad de la IRA-68 e IRA-458 ó las estructuras macrorreticulares de la IRA-35 y la IRA-958. Debido a que las resinas fuertemente básicas son empleadas en los sistemas de desmineralización y las resinas débilmente básicas son menos costosas de operar, el estudio de J.R. Wilson se enfocó en las resinas débilmente básicas, las cuales pueden ser colocadas entre el catión fuerte y el anión fuerte, en lechos separados ó en configuraciones de lechos estratificados y lechos empacados.

Al igual que la Amberlite IRA-402 la resina Amberlite IRA-68, resina débilmente básica de estructura gel fue evaluada para determinar su capacidad de operación, remoción de ABS y eficiencia de regeneración. Todas las condiciones experimentales fueron las mismas que para los estudios con IRA-402.

Los resultados de este trabajo sugieren lo siguiente:

- i. La IRA-68 remueve cuantitativamente el ABS del agua.
- ii. En un sistema de regeneración co-corriente, la eficiencia de regeneración de ABS fue aproximadamente 40%.
- iii. La capacidad de la IRA-68 decrece significativamente como resultado de ensuciamiento orgánico, la capacidad decrece de 988 kgr/m^3 a 19 kgr/ft^3 en el tercer ciclo.
- iv. La pérdida de capacidad de operación debida a ABS es inaceptable.

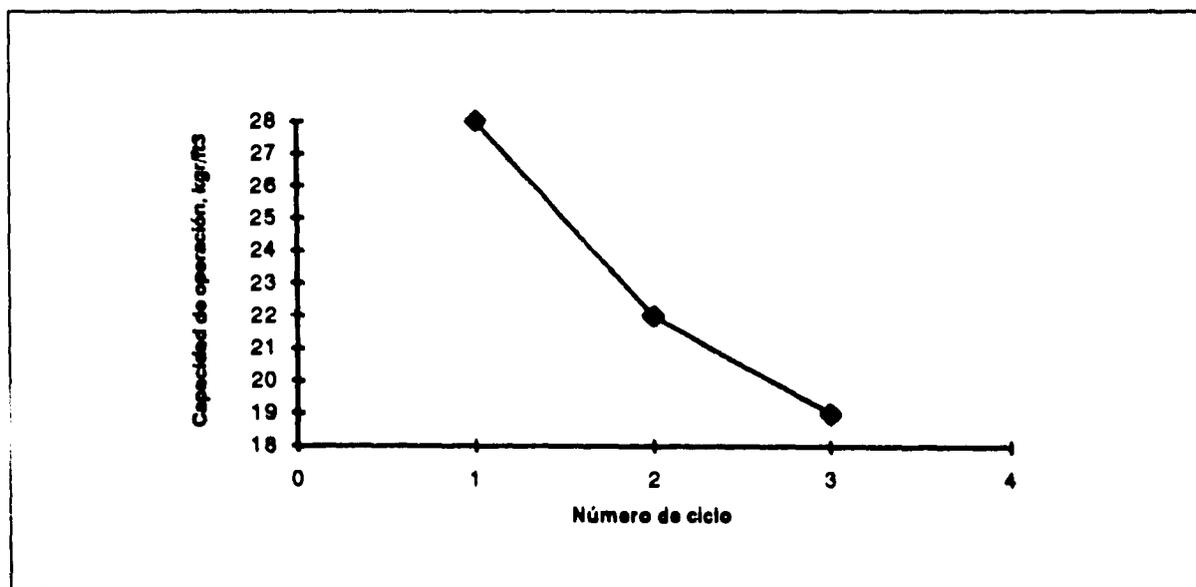


Figura 2.11 Capacidad de operación de la resina Amberlite IRA-68

Por último, se evaluó el comportamiento de la resina Amberlite IRA-35, una resina de aniónica débil de matriz acrílica macrorreticular en las mismas condiciones que la

Amberlite IRA-402. Sin embargo, se adicionó una variable al diseño del experimento; una columna con resina nueva fué regenerada en flujo a contracorriente y la otra en flujo a co-corriente. Estas columnas fueron sometidas a siete ciclos de agotamiento-regeneración para establecer la eficiencia de regeneración de las mismas. Los resultados de estos estudios fueron los siguientes²⁷:

- i. La resina Amberlite IRA-35 remueve el ABS cuantitativamente del agua.
- ii. Con un sistema de regeneración en co-corriente, la capacidad de operación promedio fué de 596.36 kgr/m³ y la eficiencia de regeneración para ABS fué de 76.0%.
- iii. Con un sistema de regeneración en contra-corriente, la capacidad de operación promedio fué de 582.25 kgr/m³ y la eficiencia de regeneración para ABS fué 70.1%.
- iv. En ambas formas de regeneración, no mostró una pérdida significativa de capacidad.
- v. Una doble regeneración en flujo co-corriente y contra-corriente a la IRA-35 después del sexto ciclo remueve 24% y 10% respectivamente el ABS acumulado en la resina. Esto no trae como resultado una capacidad de operación mayor. Los resultados se pueden observar en la Figura 2.12.

La alta eficiencia de regeneración de la IRA-35, comparada con la de la IRA-68, puede ser atribuida a la estructura macrorreticular de la primera, ya que la funcionalidad química de ambas es idéntica. La matriz macrorreticular de la IRA-35 posee poros pequeños ofreciendo mayor área que las resinas de estructura gel.

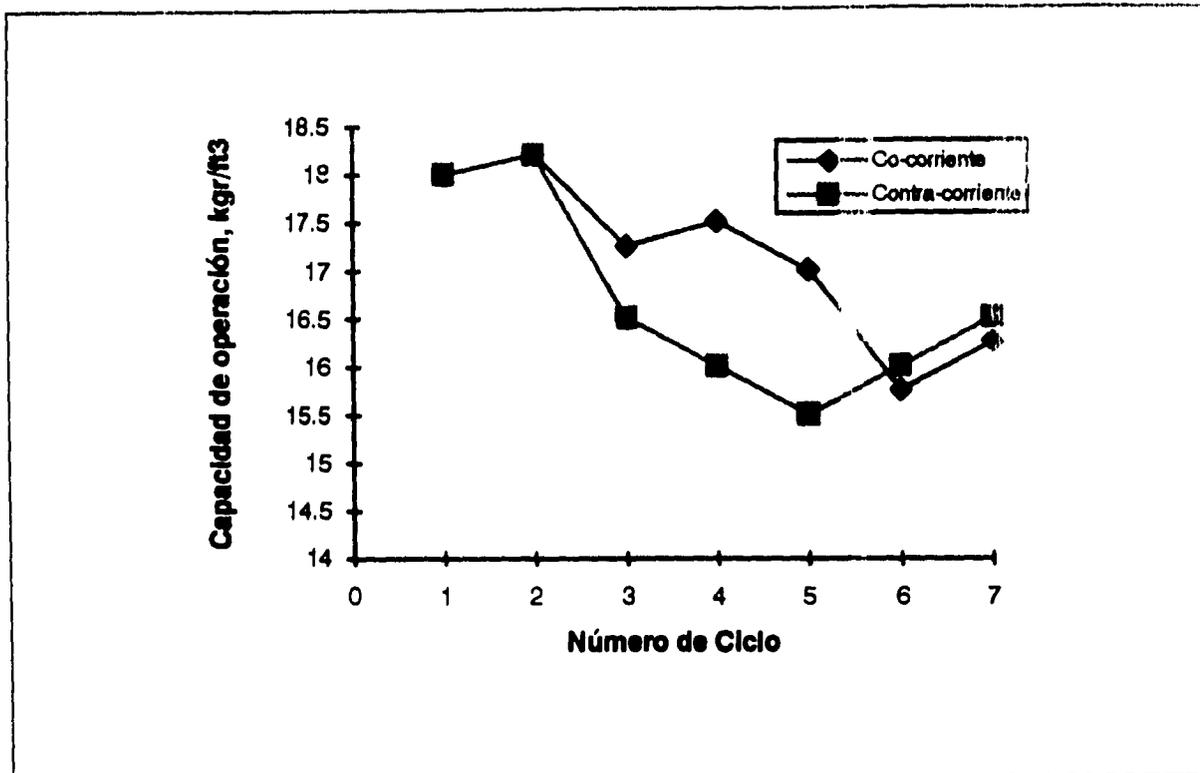


Figura 2.12 Capacidad de operación de la resina Amberlite IRA-35

La porosidad de las resinas macrorreticulares proporciona una mejor difusión hacia dentro y fuera de la perla durante el servicio y la regeneración respectivamente.

Adicionalmente, las resinas acrílicas macrorreticulares normalmente empleadas para remover compuestos orgánicos de corrientes provenientes de procesos farmacéuticos ó alimenticios como resultado de su alta capacidad de regeneración.

La Amberlite IRA-35 aparece como el mejor candidato para un proceso de remoción de alquilbencensulfonatos reutilizable (regenerable). El uso de una resina acrílica débilmente básica en el tren desmineralizador beneficiará la operación total del sistema proporcionando protección a la resina fuertemente básica no solo del ABS, sino también de otros compuestos orgánicos encontrados en el agua de alimentación.

CAPITULO TRES
Evaluación piloto con resina
Amberlite IRA-35

3. EVALUACION PILOTO CON RESINA AMBERLITE IRA-35

En los capítulos anteriores se ha mencionado el resultado de los experimentos realizados por algunos investigadores cuyo objetivo común fue encontrar una resina de intercambio iónico aniónica capaz de remover los compuestos orgánicos del agua. Si bien lograron el objetivo, se encontraron con el inconveniente de que los posibles candidatos presentaban una regeneración deficiente o no satisfactoria, no obstante, en 1992 J.R. Wilson encontró que la resina Amberlite IRA-35 (una resina de matriz acrílica macrorreticular), retenía los detergentes no biodegradables presentes en agua "sintética", obtenida a partir de agua destilada a la que se adicionó carbonato de calcio y detergente sintético no biodegradable hasta alcanzar concentraciones de 500 ppm y 20 ppm respectivamente. Sobre estas condiciones Wilson²⁵ encontró que la resina Amberlite IRA-35 presenta una regeneración eficiente con hidróxido de sodio.

El propósito de este capítulo es demostrar que la resina Amberlite IRA-35 no sólo es capaz de remover eficientemente detergentes no biodegradables de agua "sintética", como lo demostró J.R. Wilson, sino que además elimina los compuestos orgánicos presentes en el efluente secundario de la planta de San Rafael ubicada en Cadereyta, Nuevo León.

3.1 Diseño del experimento

La evaluación piloto de sistemas de intercambio iónico constituye una herramienta de gran utilidad cuando se trata del estudio de procesos poco comunes, o bien de aquéllos en donde la ausencia de datos no permite hacer una evaluación confiable, y mas aún cuando se trata de una corriente de proceso específica. De esta forma, para

analizar el proceso diseñado por J.R. Wilson en condiciones reales, fue necesario desarrollar un experimento que pudiera determinar la eficiencia de operación de un sistema como el que se ilustra en la Figura 3.1, al procesar la corriente del efluente secundario de la planta San Rafael en la cual se somete a tratamiento el agua de deshecho municipal de la ciudad de Cadereyta.

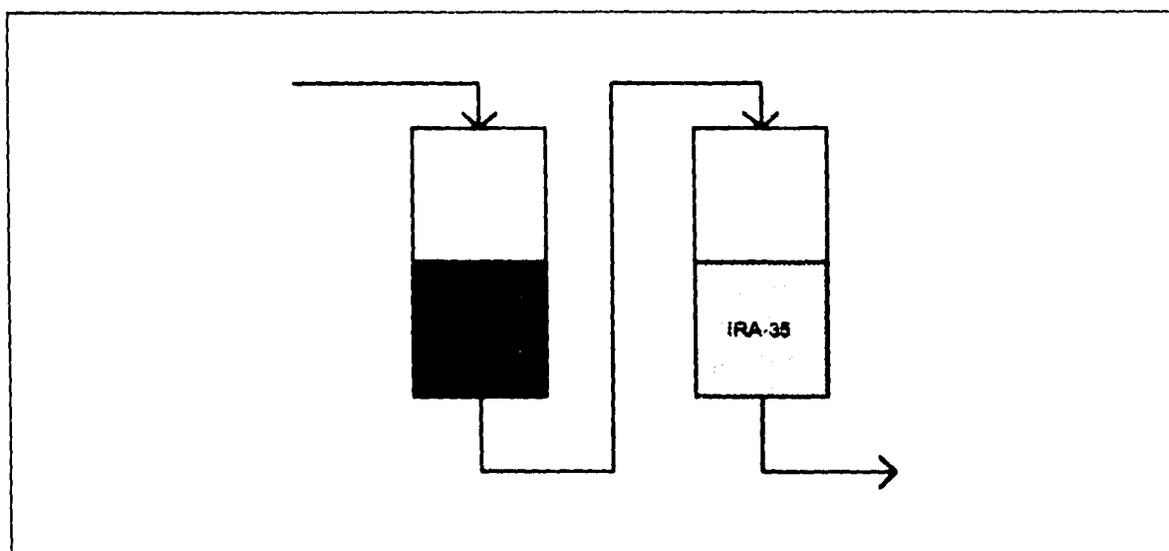


Figura 3.1. Proceso diseñado por J.R. Wilson para determinar la eficiencia de remoción de detergentes sintéticos.

El proceso experimental, además debía ser capaz de simular la etapa de pretratamiento para acondicionar el agua previo a su paso a través de las resinas de intercambio iónico. Por otro lado, también fue necesario el uso de columnas experimentales de intercambio iónico. El diagrama de flujo de la planta piloto se presenta en la Figura 3.2.

ESTE LIBRO NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

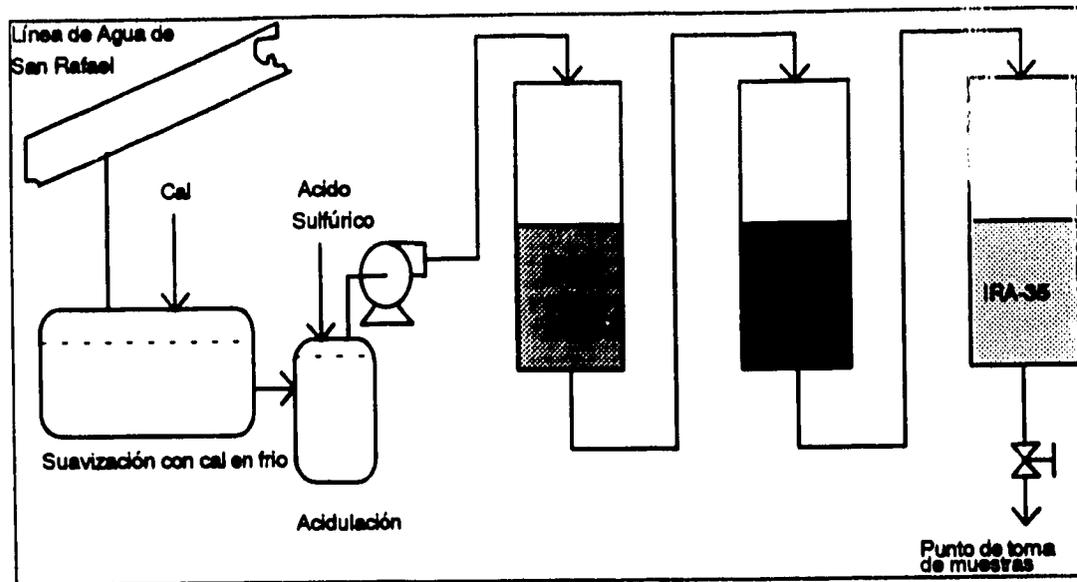


Figura 3.2. Diagrama de flujo del proceso, incluye la suavización con cal en frío y la acidulación, así como la filtración en arena sílice y el proceso de intercambio iónico.

3.2. Procedimiento experimental

Como se aprecia en la figura anterior, el proceso de evaluación de la resina Amberlite IRA-35 piloto no solamente se reduce a el tratamiento del agua con esta resina, sino que involucra además el acondicionamiento del agua antes de procesarla en los intercambiadores de iones.

Cabe mencionar la importancia de los procesos de suavización con cal en frío y carbonatación (ver Figura), ya que de no llevarlos a cabo , los sólidos en suspensión taponarían las resinas tanto en condiciones experimentales como industriales. Cabe aclarar que el objetivo de este trabajo no es el determinar la secuencia de pretratamiento adecuada, la cual ya estaba establecida en el momento de la evaluación experimental, sino el determinar la capacidad de remoción y regeneración de la resina Amberlite IRA-35 en un sistema lo más cercano posible a un sistema industrial.

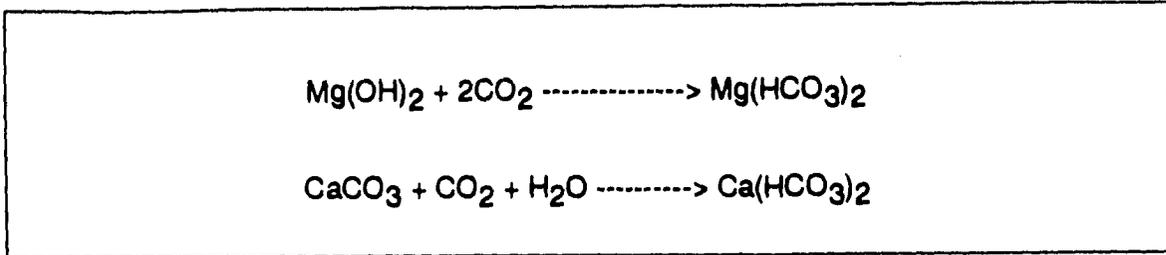


Figura 3.3 Carbonatación. El objetivo de este proceso es disminuir la tendencia incrustante del calcio y el magnesio

El procedimiento experimental empleado se resume en el diagrama de bloques de la Figura 3.4.

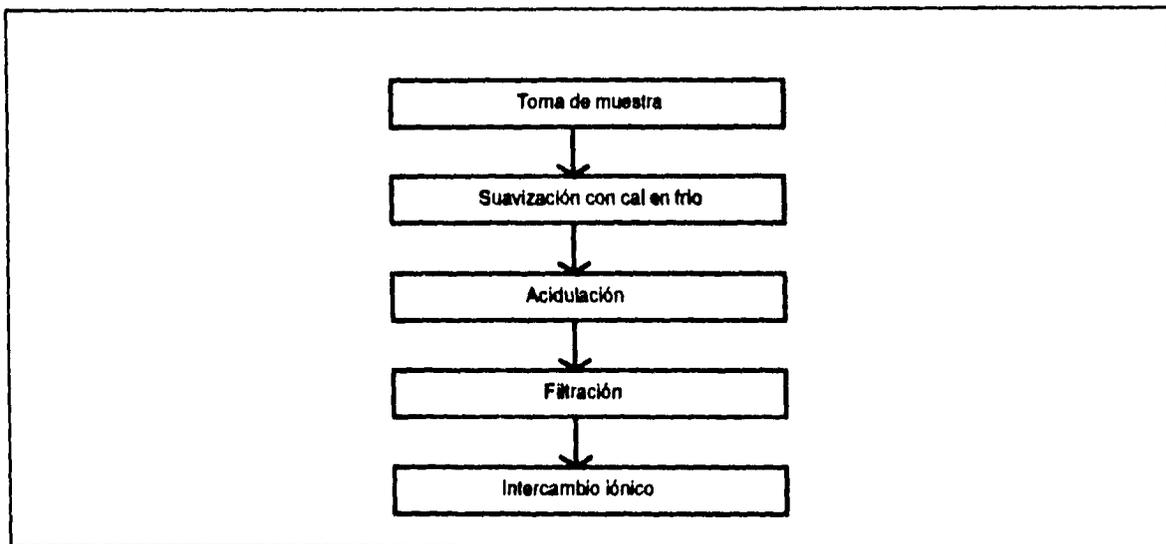


Figura 3.4. Diagrama de bloques del proceso experimental para un ciclo de operación.

El diagrama de bloques de la Figura 3.4 pretende ilustrar de manera simple el proceso experimental, pues no incluye el acondicionamiento de la resina Amberlite IR-120, proceso que se lleva a cabo cuando la resina está nueva.

3.2.1. Acondicionamiento de la resina Amberlite IR-120

Esta etapa del proceso experimental fue necesaria sólo para el primer ciclo, ya que la resina Amberlite IR-120 se suministra en ciclo sodio y debe ser empleada en ciclo hidrógeno.

A continuación se describen las condiciones necesarias para poner la resina Amberlite IR-120 en ciclo hidrógeno.

Paso	Inyección de:	Dirección de flujo	Tiempo minutos	Flujo ml/min
Retrolavado	Agua	Ascendente	5	
Regeneración	H ₂ SO ₄ (5%)	Descendente	30	150.00
Enjuague lento	Agua	Descendente	30	20.66
Enjuague rápido	Agua	Descendente	30	100.00

Tabla 3.1. Acondicionamiento de la resina Amberlite IR-120.

3.2.2. Suavización con cal en frío

La suavización con cal en frío del efluente secundario de la planta de San Rafael fue necesaria debido a que esta agua será empleada simultáneamente en las torres de enfriamiento y como fuente de suministro a los filtros de arena sílice y las columnas de intercambio iónico de la Refinería "Ing. Héctor Lara Sosa". Este proceso contribuye a la eliminación de materia en suspensión así como a la eliminación de detergentes del tipo ABS.

La suavización con cal en frío fue simulada adicionando Ca(OH)₂ a una muestra de 200 litros de agua cruda hasta alcanzar un pH de 9.5 a 10, con el objeto de propiciar la precipitación de CaCO₃ y Mg(OH)₂ y coloides. Posteriormente se realizó un ajuste de

pH hasta alcanzar un valor de 7 a 8, empleando para ello ácido sulfúrico con el fin de simular la carbonatación.

Una vez alcanzado el pH adecuado, el hidróxido de calcio hizo las veces de floculante, para favorecer la precipitación de las partículas suspendidas. La muestra permaneció sin agitación durante un periodo mínimo de 16 horas, este paso, a nivel industrial solo debe durar media hora.

3.2.3. Filtración

El proceso de filtración permite la operación eficiente de los sistemas de intercambio iónico, ya que si el material en suspensión que pudiera fugarse del clarifloculador se acumula en la resina, puede presentarse una fuerte caída de presión en las columnas de intercambio iónico. En el presente experimento, el proceso de filtración fue simulado empleando una columna de vidrio y arena sílica, a través de la cual se hizo pasar la solución resultante del proceso de clarifloculación.

3.3.3. Servicio

La columna de arena, así como las columnas de intercambio iónico (2) se dispusieron en serie, de tal manera que la etapa de servicio y filtración se llevarán a cabo de manera simultánea, extrayendo la muestra decantada con una bomba y haciéndola pasar a través del filtro de arena y de las columnas de intercambio iónico. Las condiciones de operación reales se describen en la Tabla 3.7.

3.3.4. Regeneración de las resinas de intercambio iónico.

Amberlite IR-120 y Amberlite IRA-35.

Una vez que las resinas se han agotado es necesario proceder a su regeneración, el proceso empleado para cada tipo de resina se detalla en las Tablas 3.2 y 3.3. Cabe mencionar que se consideró que en el punto final del ciclo, el pH del agua a la salida de la columna aniónica debía ser igual a 4.5.

Paso	Inyección de:	Dirección de flujo	Tiempo minutos	Flujo ml/min
Retrolavado	Agua	Ascendente	15	
Regeneración	H ₂ SO ₄ (2%)	Descendente	30	150.00
Enjuague lento	Agua	Descendente	30	20.66
Enjuague rápido	Agua	Descendente	30	100.00

Tabla 3.2 Regeneración de la resina Amberlite IR-120.

Paso	Inyección de:	Dirección de flujo	Tiempo minutos	Flujo ml/min
Retrolavado	Agua	Ascendente	15	
Regeneración	NaOH (4%)	Descendente	30	150.00
Enjuague lento	Agua	Descendente	30	20.66
Enjuague rápido	Agua	Descendente	30	100.00

Tabla 3.3 Regeneración de la resina Amberlite IRA-35.

Al final de cada ciclo se eliminó la muestra de agua sometida a clarifloculación, se tomó una nueva muestra y se inició nuevamente la operación del sistema de clarifloculación-filtración-intercambio iónico.

3.3. Resultados experimentales

En esta sección se describen los resultados obtenidos durante el proceso experimental. El resultado del análisis fisicoquímico practicado a cada una de las muestras de agua cruda se encuentra resumido en la Tabla 3.4. Cabe mencionar que dichos análisis se practicaron en los Laboratorios de la Universidad de Nuevo León. La concentración de aniones, así como de ABS y COT, son los parámetros necesarios para calcular la carga iónica removida durante el proceso de intercambio iónico en la resina Amberlie IRA-35.

Sustancia	Corrida No.						Expresado como
	1	2	3	4	5	6	
SAAM ppm	0.39	0.42	0.925	0.555	0.341	0.697	SAAM
STD ppm	520.00	736.00	513.00	546.00	663.00	976.00	
Ca ppm	102.00	120.00	74.00	82.00	128.00	184.00	Ca
Mg ppm	2.40	4.80	9.60	9.60	7.20	21.60	Mg
Fe ppm	0.81	0.118	0.23	0.138	0.65	0.16	Fe
Mn ppm	0.02	0.014	0.006	0.01	0.014	0.012	Mn
SiO ₂ ppm	7.8	5.60	8.56	7.722	11.03	9.84	SiO ₂
A M ppm	58.8	8.20	66.60	59.8	0.00	0.00	CaCO ₃
A F ppm	9.8	0.00	35.30	40.2	0.00	0.00	CaCO ₃
Cl ppm	104.70	109.50	80.00	94.3	110.00	90.70	Cl
SO ₄ ppm	100.40	130.50	150.60	159.5	220.00	235.4	SO ₄
pH	8.80	6.90	10.24	10.6	2.48	3.27	
Cond um/cm	8800.00	1000.00	800.00	850.00	2700.00	1600.00	

Tabla 3.4 Análisis del agua cruda después del tratamiento con cal y ajuste de pH.

Durante la operación del sistema piloto se tomaron muestras de agua a la salida de la columna de resina Amberlite IRA-35 cada 30 minutos, posteriormente, se midió el pH y la conductividad de cada una de ellas. El flujo también fue monitoreado en intervalos de 30 minutos, los resultados se encuentran en la Tabla 3.7.

De acuerdo con el comportamiento típico de las resinas aniónicas débiles, se considera que su capacidad de operación se agota conforme el pH a la salida tiene un valor menor o igual a 4.5. De esta manera se consideró que el ciclo había terminado al alcanzar el valor de pH mencionado. Estos datos serán necesarios para el cálculo del volumen de agua procesada hasta el punto final del ciclo y la cantidad total de aniones intercambiados.

Por último, las muestras de agua tomadas, fueron mezcladas y se les llamó muestra promedio, a éstas se les determinó el pH, la conductividad, la concentración de sustancias activas al azul de metileno (SAAM) y COT.

Determinación	Corrida No.					
	1	2	3	4	5	6
pH	7.80	7.70	7.63	8.59	7.93	10.35
Cond. /cm	84.00	110.00	47.00	65.00	40.00	82.00
SAAM	0.00	0.05	0.108	0.00	0.00	0.00
COT	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla 3.5 Análisis de muestra promedio.

Para cerciorarse de la confiabilidad tanto del pH y de la conductividad como indicadores de la terminación del ciclo, se colectó una muestra "final", al alcanzar un valor de pH menor a 2.5, los resultados se encuentran expresados en la tabla siguiente:

Determinación	Corrida No.					
	1	2	3	4	5	6
pH	-	2.40	3.12	2.21	2.59	2.91
Cond um/cm	-	3400.00	3500.00	3200.00	1650.00	800.00
SAAM	0.00	0.27	0.29	0.345	0.215	0.093
COT	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla 3.6. Análisis de muestra final

Corrida	Muestra	Temp. Ambiente °C	pH	Conductividad Micromhos/cm	Temp. de salida °C	Flujo mi/min
1	0		10.8	600		166.5
1	1		9.1	100		164.8
1	2		8.7	90		165
1	3		8.3	80		156
1	4		7.4	80		155
1	5		6.5	80		160
1	6		3.1	280		146
2	0	23	10.7	640	18.5	115
2	1		8.7	130		150
2	2		8.6	90	17.5	
2	3		8.4	100		
2	4		8.0	110		150
2	5		7.0	180		
2	6		2.5	900		
3	0	31	9.7	550	30	135
3	1		8.9	25	30	145
3	2		8.5	25		145
3	3		8.4	25		145
3	4		8.2	25		145
3	5		7.9	25		145
3	6		6.4	26		150
3	7		3.6	225		150
4	0	25	9.8	500	24	100
4	1		9.5	50	24.5	95
4	2		9.2	110		100
4	3		8.8	50		100
4	4		8.5	38		105
4	5		8.3	32		100
4	6		7.7	35		100
4	7		6.9	45		100
4	8		3.0	>2000		100
5	0	22	10.5	550	22	100
5	1		9.3	49	22	95
5	2		9.2	38		95
5	3		9.0	36		95
5	4		8.9	23		100
5	5		8.6	24		100
5	6		7.0	26		100
5	7		2.9	650		100
6	0	25	11.3	850	24.5	100
6	1		11.0	300	24.5	95
6	2		9.3	28.5		100
6	3		9.0	22		100
6	4		8.9	21		100
6	5		8.7	20.5		103
6	6		6.5	23		105
6	7		2.9	250		110

Tabla 3.7 Condiciones de operación de la planta piloto.

3.4. Análisis e interpretación de los resultados experimentales

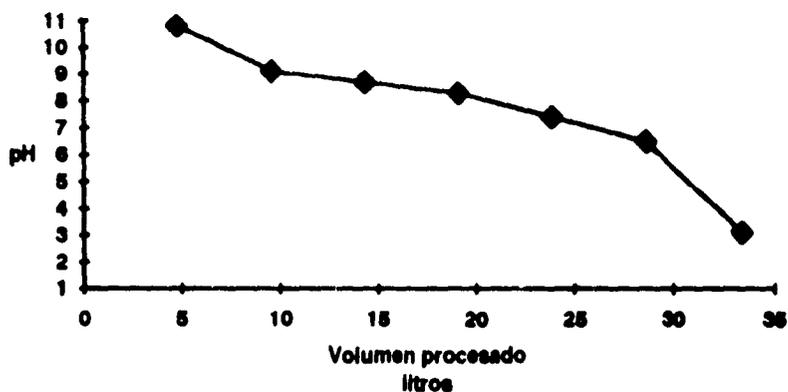
Para determinar la capacidad de operación de las resinas de intercambio es necesario trazar curvas de agotamiento, las cuales se obtienen del trazo resultante de graficar la variación del pH, o bien la cantidad de aniones intercambiados respecto al tiempo de operación, o al volumen procesado a lo largo del ciclo de operación. En este caso se consideró que la capacidad de la resina había sido agotada al alcanzar un pH de 4.5, debido a la imposibilidad para monitorear el pH en forma continua. A partir de las curvas de agotamiento, se determina el volumen procesado a pH igual a 4.5 y, en las curvas de agotamiento en función de la carga iónica o aniones intercambiados, se determina la capacidad de operación de la resina. En las Figuras 3.5 a 3.10, se ilustran las curvas de agotamiento para cada ciclo.

Finalmente, con los resultados de capacidad obtenidos en cada ciclo se traza una curva de la capacidad acumulada de operación vs el ciclo correspondiente. Dicha gráfica representa la eficiencia de regeneración de la resina en cada ciclo, es decir si la capacidad de la resina disminuye severamente de un ciclo a otro, se considera que la resina ha sido envenenada por las sustancias orgánicas y su uso a nivel industrial no es recomendable. Si se observa lo contrario, o la capacidad permanece constante entre un ciclo y otro, lo cual indica que la regeneración ha sido eficiente se concluye que la resina constituye un candidato adecuado para la operación en un sistema industrial.

Ciclo No. 1
Tabla de resultados y gráficas de agotamiento

Muestra No.	Tiempo min	Volumen procesado litros	pH	Aniones intercambiados meq/ml de resina
0	30	4.77	10.80	0.09
1	60	9.54	9.10	0.19
2	90	14.31	8.70	0.28
3	120	19.08	8.30	0.37
4	150	23.85	7.40	0.47
5	180	28.62	6.50	0.56
6	210	33.39	3.10	0.65

Curva de agotamiento
Ciclo No.1



Curva de capacidad acumulada
Ciclo No. 1

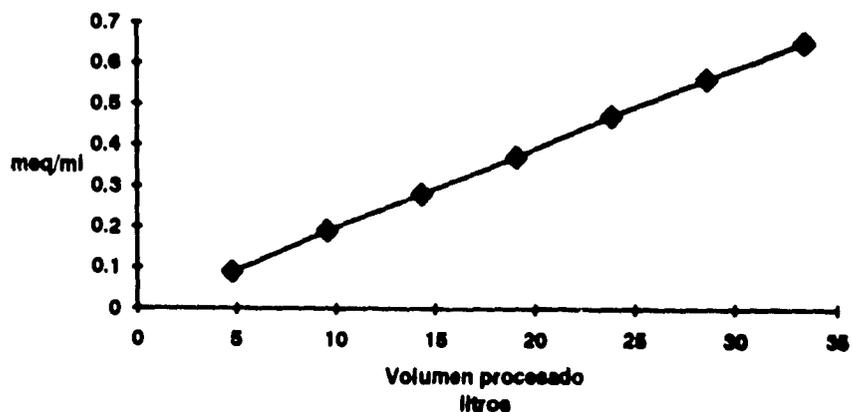


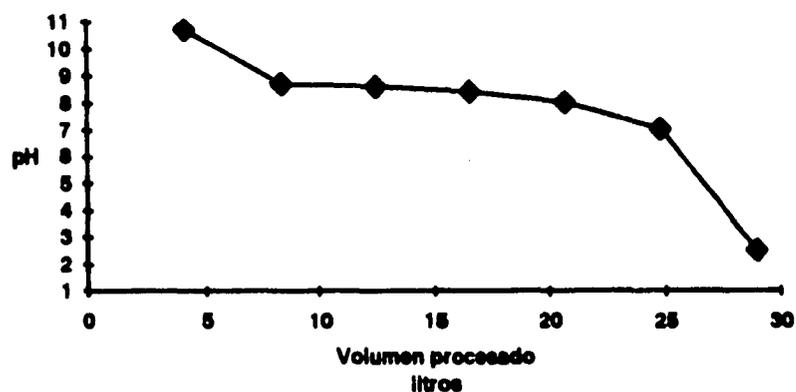
Figura 3.5 Cálculo de la capacidad de operación de la resina Amberlite IRA-35.
 Condiciones experimentales: Flujo promedio 159.00 ml/min,
 Carga iónica 6.50 meq/ml, Volumen de Resina 308.89 ml.

Ciclo No. 2

Tabla de resultados y gráficas de agotamiento

Muestra No.	Tiempo min	Volumen procesado litros	pH	Aniones intercambiados meq/ml de resina
0	30	4.14	10.70	0.09
1	60	8.28	8.70	0.18
2	90	12.42	8.60	0.27
3	120	16.56	8.40	0.36
4	150	20.70	8.00	0.46
5	180	24.84	7.00	0.55
6	210	28.98	2.50	0.64

Curva de agotamiento
Ciclo No.2



Curva de capacidad acumulada
Ciclo No.2

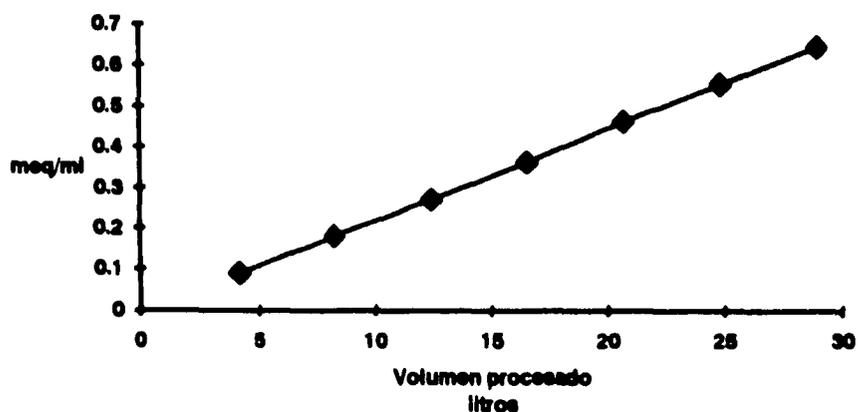


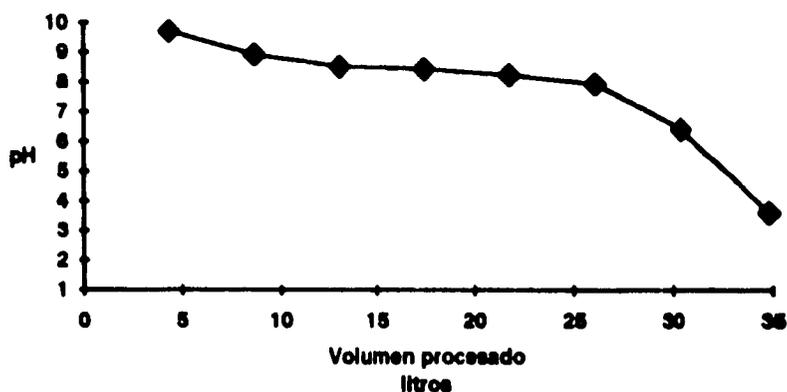
Figura 3.6 Cálculo de la capacidad de operación de la resina Amberlite IRA-35.
Condiciones experimentales: Flujo promedio 138.00 ml/min,
Carga iónica 6.80 meq/ml, Volumen de Resina 308.89 ml.

Ciclo No. 3

Tabla de resultados y gráficas de agotamiento

Muestra No.	Tiempo min	Volumen procesado litros	pH	Aniones intercambiados meq/ml de resina
0	30	4.35	9.70	0.09
1	60	8.70	8.90	0.18
2	90	13.05	8.50	0.27
3	120	17.40	8.40	0.36
4	150	21.75	8.20	0.45
5	180	26.10	7.90	0.54
6	210	30.45	6.40	0.63
7	240	34.80	3.60	0.72

Curva de agotamiento
Ciclo No.3



Curva de capacidad acumulada
Ciclo No.3

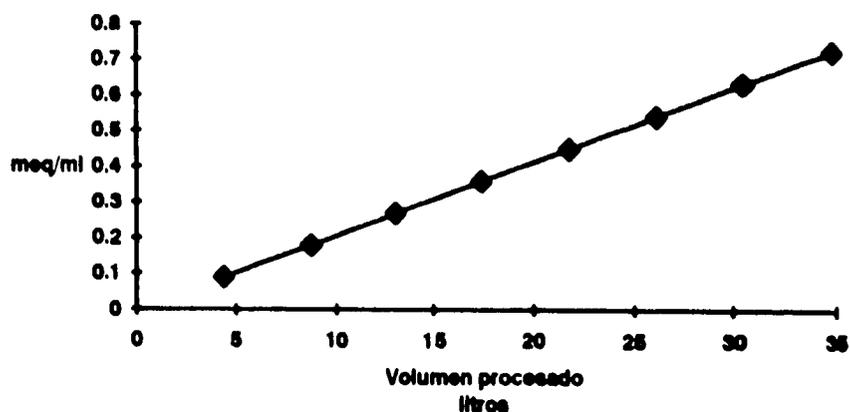


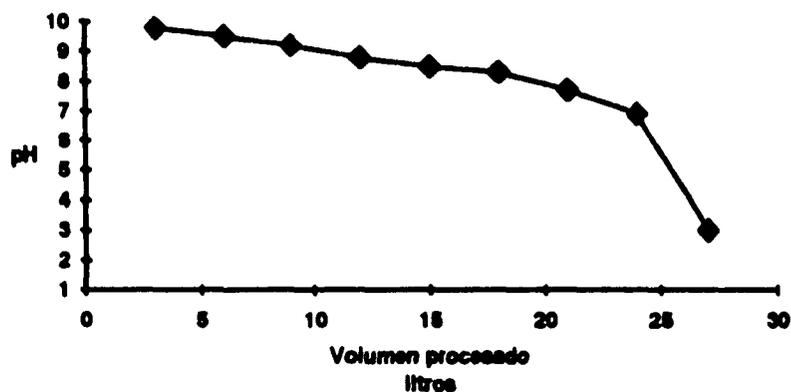
Figura 3.7 Cálculo de la capacidad de operación de la resina Amberlite IRA-35.
Condiciones experimentales: Flujo promedio 145.00 ml/min,
Carga iónica 6.39 meq/ml, Volumen de Resina 308.89 ml.

Ciclo No. 4

Tabla de resultados y gráficas de agotamiento

Muestra No.	Tiempo min	Volumen procesado litros	pH	Aniones Intercambiados meq/ml de resina
0	30	3.00	9.80	0.07
1	60	6.00	9.50	0.14
2	90	9.00	9.20	0.20
3	120	12.00	8.80	0.27
4	150	15.00	8.50	0.34
5	180	18.00	8.30	0.41
6	210	21.00	7.70	0.47
7	240	24.00	6.90	0.54
8	270	27.00	3.00	0.61

Curva de agotamiento
Ciclo No.4



Curva de capacidad acumulada
Ciclo No.4

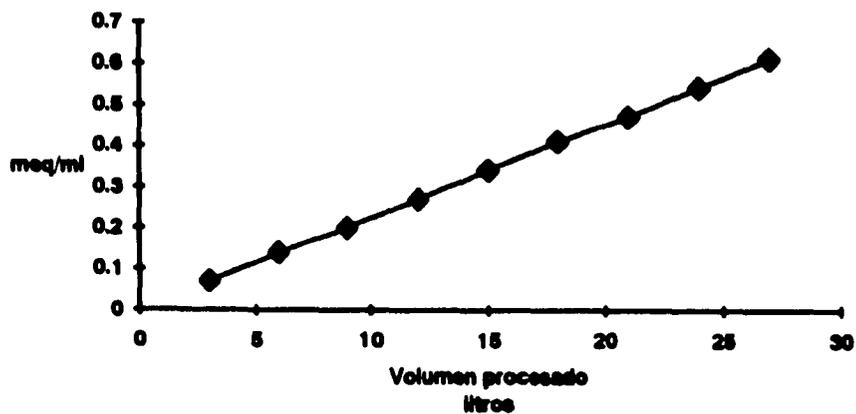


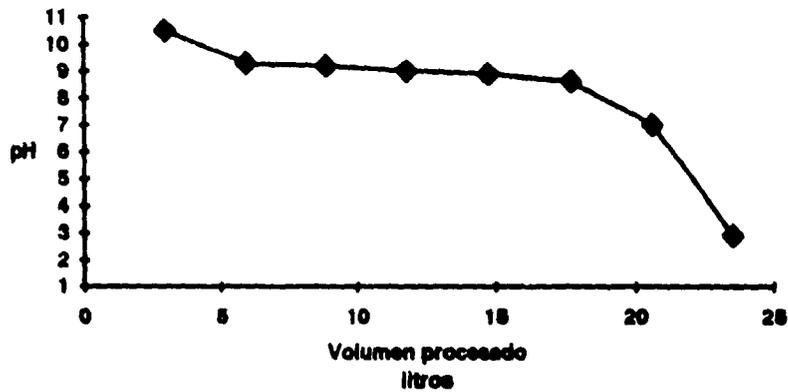
Figura 3.8 Cálculo de la capacidad de operación de la resina Amberlite IRA-35.
Condiciones experimentales: Flujo promedio 100.00 ml/min,
Carga iónica 6.98 meq/ml, Volumen de Resina 308.89 ml.

Ciclo No. 5

Tabla de resultados y gráficas de agotamiento

Muestra No.	Tiempo min	Volumen procesado litros	pH	Aniones Intercambiados meq/ml de resina
0	30	2.94	10.50	0.08
1	60	5.89	9.30	0.17
2	90	8.83	9.20	0.25
3	120	11.77	9.00	0.33
4	150	14.72	8.90	0.41
5	180	17.66	8.60	0.50
6	210	20.61	7.00	0.58
7	240	23.55	2.90	0.66

Curva de agotamiento
Ciclo No.5



Curva de capacidad acumulada
Ciclo No.5

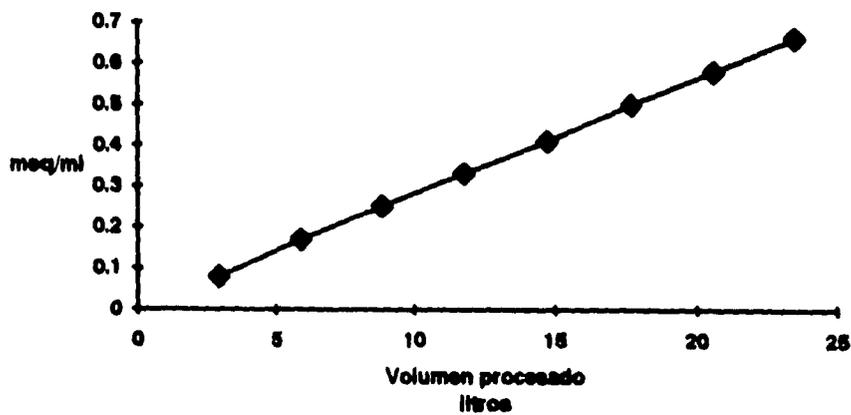
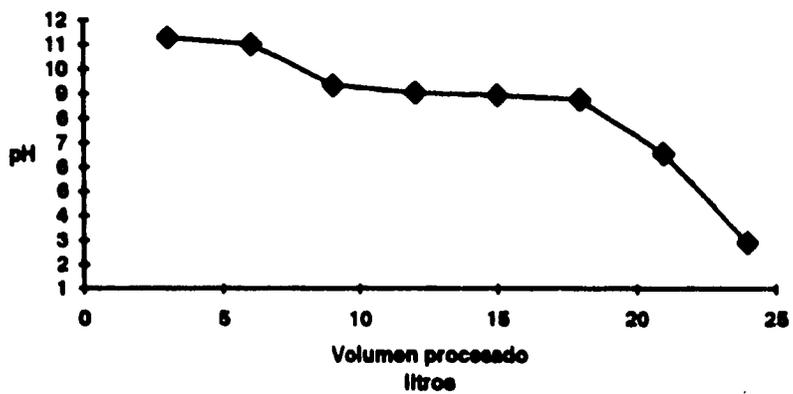


Figura 3.9 Cálculo de la capacidad de operación de la resina Amberlite IRA-35.
Condiciones experimentales: Flujo promedio 98.12 ml/min,
Carga iónica 7.85 meq/ml, Volumen de Resina 308.89 ml.

Ciclo No. 6
Tabla de resultados y gráficas de agotamiento

Muestra No.	Tiempo min	Volumen procesado litros	pH	Aniones intercambiados meq/ml de resina
0	30	3.00	11.30	0.08
1	60	6.00	11.00	0.16
2	90	9.00	9.30	0.25
3	120	12.00	9.00	0.33
4	150	15.00	8.00	0.41
5	180	18.00	8.70	0.49
6	210	21.00	6.50	0.57
7	240	24.00	2.90	0.66

Curva de agotamiento
Ciclo No.6



Curva de capacidad acumulada
Ciclo No.6

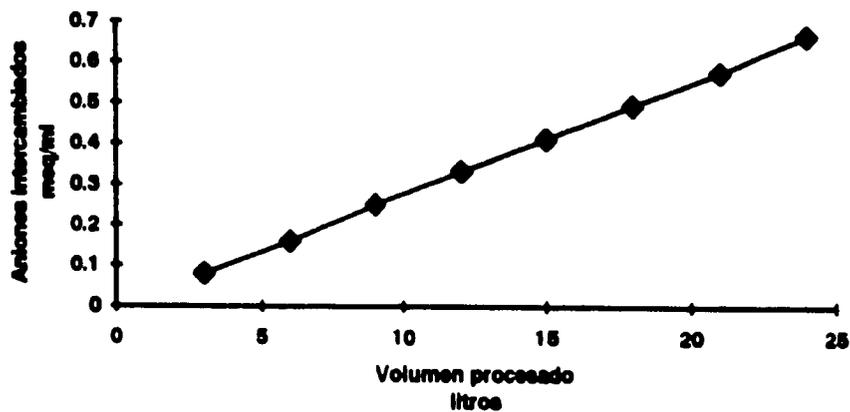


Figura 3.10 Cálculo de la capacidad de operación de la resina Amberlite IRA-35.
 Condiciones experimentales: Flujo promedio 100.00 ml/min,
 Carga iónica 7.49 meq/ml, Volumen de Resina 308.89 ml.

Ciclo No.	Volumen procesado hasta pH=4.5 litros	Carga Iónica meq/l	Capacidad de Operación meq/ml
1	32.00	6.03	0.62
2	28.40	6.80	0.63
3	33.80	6.39	0.70
4	26.40	6.98	0.60
5	22.60	8.68	0.64
6	22.90	8.45	0.63

Tabla 3.8 Capacidad de Operación de la resina Amberlite IRA-35 en presencia de compuestos orgánicos y ABS.

Capacidad de operación de la Amberlite IRA-35

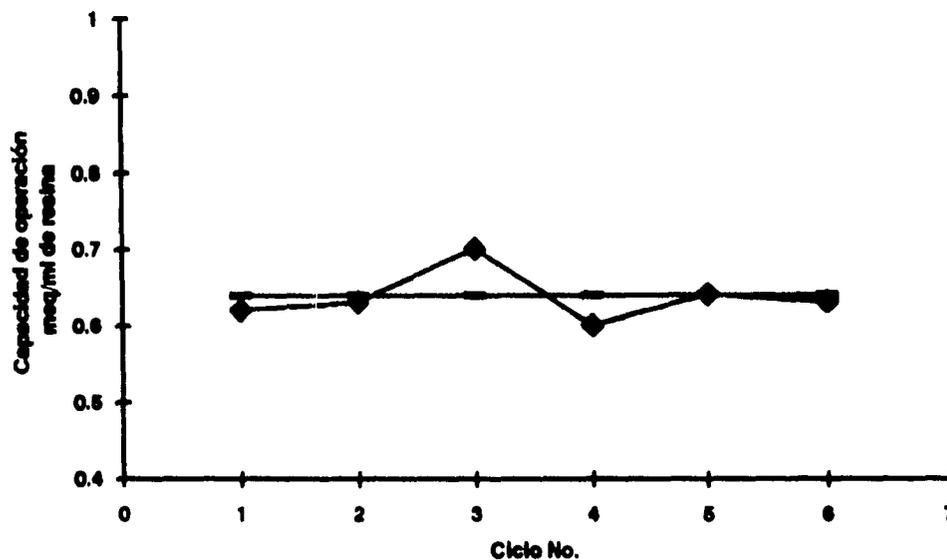


Figura 3.11 Capacidad de la resina Amberlite IRA-35 en cada Ciclo de Operación.

Finalmente, una vez que se ha encontrado que el perfil de capacidad de la Figura 3.11 permanece prácticamente constante, se puede concluir que la resina no ha sufrido envenenamiento. Adicionalmente, es necesario determinar si se han removido satisfactoriamente los detergentes sintéticos y COT. Con los datos de la Tabla 3.9 se

puede observar que la remoción de estos compuestos ha sido satisfactoria. Con objeto de tener una imagen gráfica, en la Figura 3.12 se resumen los resultados.

Determinación	Corrida No.					
	1	2	3	4	5	6
SAAM ppm entrada	0.39	0.42	0.925	0.555	0.341	0.697
SAAM salida	0.00	0.05	0.108	0.00	0.00	0.00
% de Remoción de ABS	100.00	88.10	91.44	100	100	100

Tabla 3.9 Remoción de SAAM.

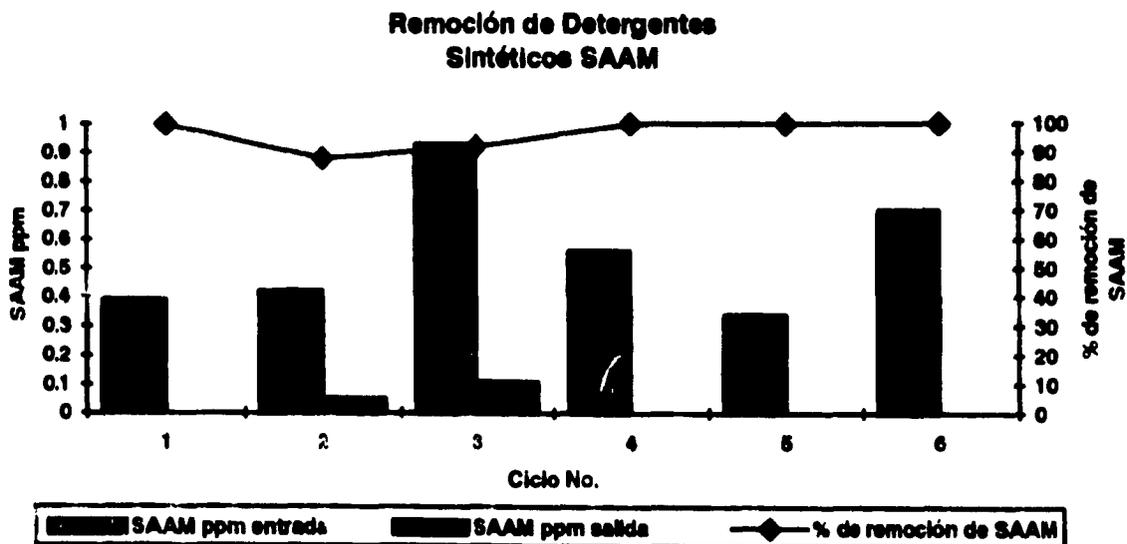


Figura 3.12 Remoción de detergentes sintéticos ABS (SAAM).

CAPITULO CUATRO
Evaluación técnico-económica

4. EVALUACION TECNICO-ECONOMICA DEL PROCESO INDUSTRIAL DE REMOCION DE DETERGENTES

En el Capítulo 1 de este trabajo se estableció la conveniencia de Pemex por encontrar un proceso que permitiera la remoción de detergentes sintéticos y compuestos orgánicos del efluente de la planta de Tratamiento Secundario de San Rafael en Cadereyta, N.L. De acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente y reportados en este trabajo, es factible llevar a cabo la remoción de dichos compuestos del agua mediante el uso de la resina Amberlite IRA-35.

El objetivo de este capítulo es evaluar el proceso de remoción de detergentes y compuestos orgánicos mediante el intercambio iónico como una alternativa viable desde el punto de vista económico, es decir, si el costo por metro cúbico de agua obtenido mediante el intercambio iónico es menor que el costo por metro cúbico que PEMEX tiene que pagar a la Comisión Nacional del Agua por concepto de derecho de uso del recurso, mas el costo de tratamiento para ser empleada en las calderas.

No obstante lo anterior, en caso de que el costo por metro cúbico del agua obtenida mediante el proceso de Desmineralización-Remoción de compuestos orgánicos resulte mayor que el del agua del Río Ramos, esta alternativa, que como se ha demostrado es técnicamente factible, permitirá la operación de la refinería por un largo periodo de tiempo. Dicho de otra manera, es una condicionante para la sobrevivencia de la refinería emplear el agua de San Rafael para la operación de torres de enfriamiento y calderas de alta presión ya que el agua del Río Ramos es apenas suficiente para abastecer las necesidades de la Ciudad de Cadereyta y las de la actividad agrícola y ganadera de las zonas aledañas a ésta.

Para proceder a la evaluación económica del empleo de Amberlite IRA-35 como trampa de compuestos orgánicos dentro del sistema de desmineralización se requiere diseñar conceptualmente el equipo para este fin. El diseño del equipo debe efectuarse en función de los datos de capacidad obtenidos experimentalmente.

El nivel de regeneración (cantidad de regenerante por unidad de volumen de resina), es la variable más crítica dentro de la operación y diseño de unidades de intercambio iónico ya que los niveles de regeneración altos permiten emplear menor cantidad de resina y por ende equipos de menor tamaño, lo cual reduce la inversión inicial. Sin embargo, para lograr niveles de regeneración altos es necesario incrementar la cantidad de regenerantes, esto ocasiona el incremento de los costos de operación del sistema de desmineralización. Con base en lo anterior, el nivel de regeneración resulta ser la variable de operación que el diseñador debe optimizar, de tal manera que el resultado obtenido concluya en la elección de un sistema de intercambio iónico que cumpla con las necesidades de la operación al menor costo.

Otros factores importantes dentro del diseño de las unidades de intercambio iónico los constituyen la configuración del sistema y el sentido del flujo de regeneración con respecto al de operación. Adicionalmente, se dispone de sistemas de lecho empacado con regeneración a contra-corriente, los cuales han demostrado ser los más eficientes desde el punto de vista operativo, además de ser los que representan una menor inversión inicial, ya que el mismo volumen de resina empleado en un sistema convencional es contenido en un recipiente con un volumen prácticamente del 50%.

4.1. Aspectos económicos - Costo del equipo

El costo de construcción de un equipo de desmineralización incluye el costo de las bombas, tanques de almacenamiento de regenerantes y controles automáticos. La automatización incluye el paro automático de producción de agua a un valor preestablecido de algún parámetro, por ejemplo, la conductividad; al inicio y ajuste del retrolavado y regeneración. Un sistema totalmente automatizado requiere de 1 a 2 horas hombre por cada ciclo.

El costo de instalación de sistemas de intercambio iónico varía notablemente en función del lugar donde se pretenda instalar; para plantas industriales el costo puede ascender a 35% del costo total, asumiendo la disponibilidad de un piso de concreto para instalar el equipo, fuente de energía, aire comprimido, agua, vapor, drenaje, e instalaciones para el personal.

Una instalación típica incluye el montaje de las columnas, los tanques de almacenamiento de regenerantes, un piso de concreto anticorrosivo, tuberías (suministradas con el equipo), conexiones para energía, línea de alimentación, línea de descarga de agua procesada, línea de descarga de regenerantes gastados a la fosa de neutralización; revisar el sistema con agua para verificar la ausencia de fugas, llenar las columnas con resina de intercambio iónico, retrolavar y regenerar las mismas, monitorear la planta intensamente durante los primeros ciclos de operación.

Estimar el costo de operación de un sistema de desmineralización requiere de un diseño conceptual, un estimado de la inversión, y un estimado de los consumos de regenerantes y energía necesarios para la operación del equipo.

4.2. Diseño del equipo

Para efectuar el diseño de una unidad de desmineralización, es necesario contar, como mínimo, con los datos siguientes:

- Cantidad de agua que se debe procesar
- Tiempo de operación entre regeneraciones
- Especificar la calidad del agua que se pretende procesar, así como la calidad del agua que se desea obtener.

La información anterior constituye las Bases de Diseño.

De acuerdo con lo anterior, las bases con que se debe contar para establecer el diseño de un equipo de desmineralización-remoción de compuestos orgánicos capaz de satisfacer la demanda de agua desmineralizada para las calderas de la Refinería de Cadereyta se establecen en la Tabla 4.1. En la Tabla 4.2 se encuentran expresados los resultados del análisis del agua que se desea procesar y calidad que debe tener a la salida del sistema de desmineralización.

Concepto	Valor	Unidades
Flujo	600	m ³ /h
Tiempo de operación entre regeneraciones	8	Horas

Tabla 4.1. Datos del equipo. El valor de flujo aquí mostrado incluye un sobrediseño, el cual fue estimado por el personal del área de Servicios Auxiliares de la Refinería Ing. Héctor Lara Sosa.

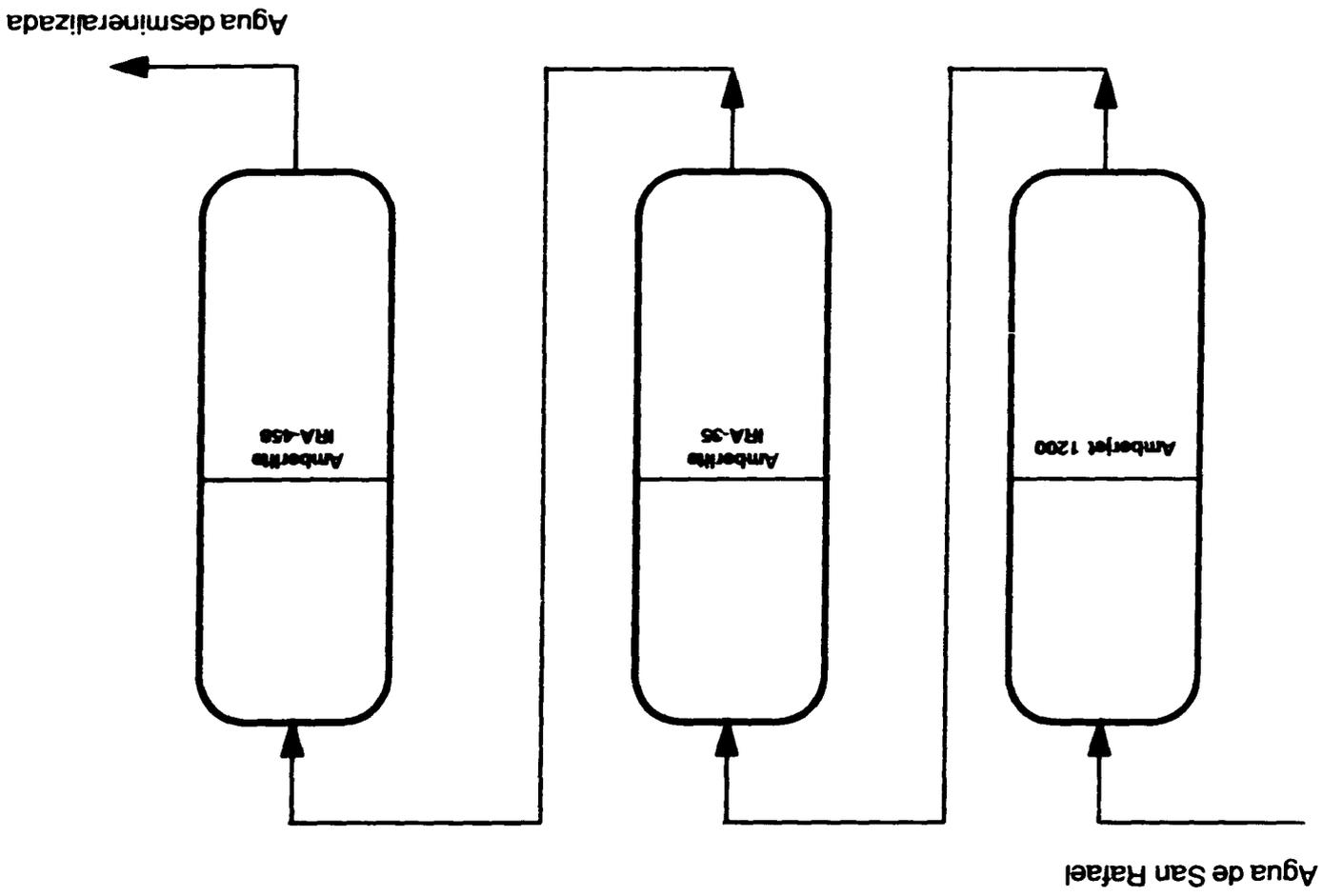
Concepto	Agua filtrada	Agua desmineralizada	Unidades
pH	8.5	6.5-8	No.
BOD	4	<0.01	ppm
COD	40	<0.01	ppm
MBAS	9.2	<0.01	ppm
N-NH ₃	0.85	<0.01	ppm
Fenoles	0.02	<0.01	ppm
Conductividad	407	<1	mmohs/cm
STD	313.2	<0.01	ppm
Alcalinidad	35	<0.01	ppm
Dureza Total	103	<0.01	ppm
Ca ⁺⁺	35	<0.01	ppm
Mg ⁺⁺	70	<0.01	ppm
Cl ⁻	91	<0.01	ppm
SO ₄ ⁻⁻	136	<0.01	ppm
PO ₄ ⁻⁻	1	<0.01	ppm
SiO ₂	16	<0.01	ppm

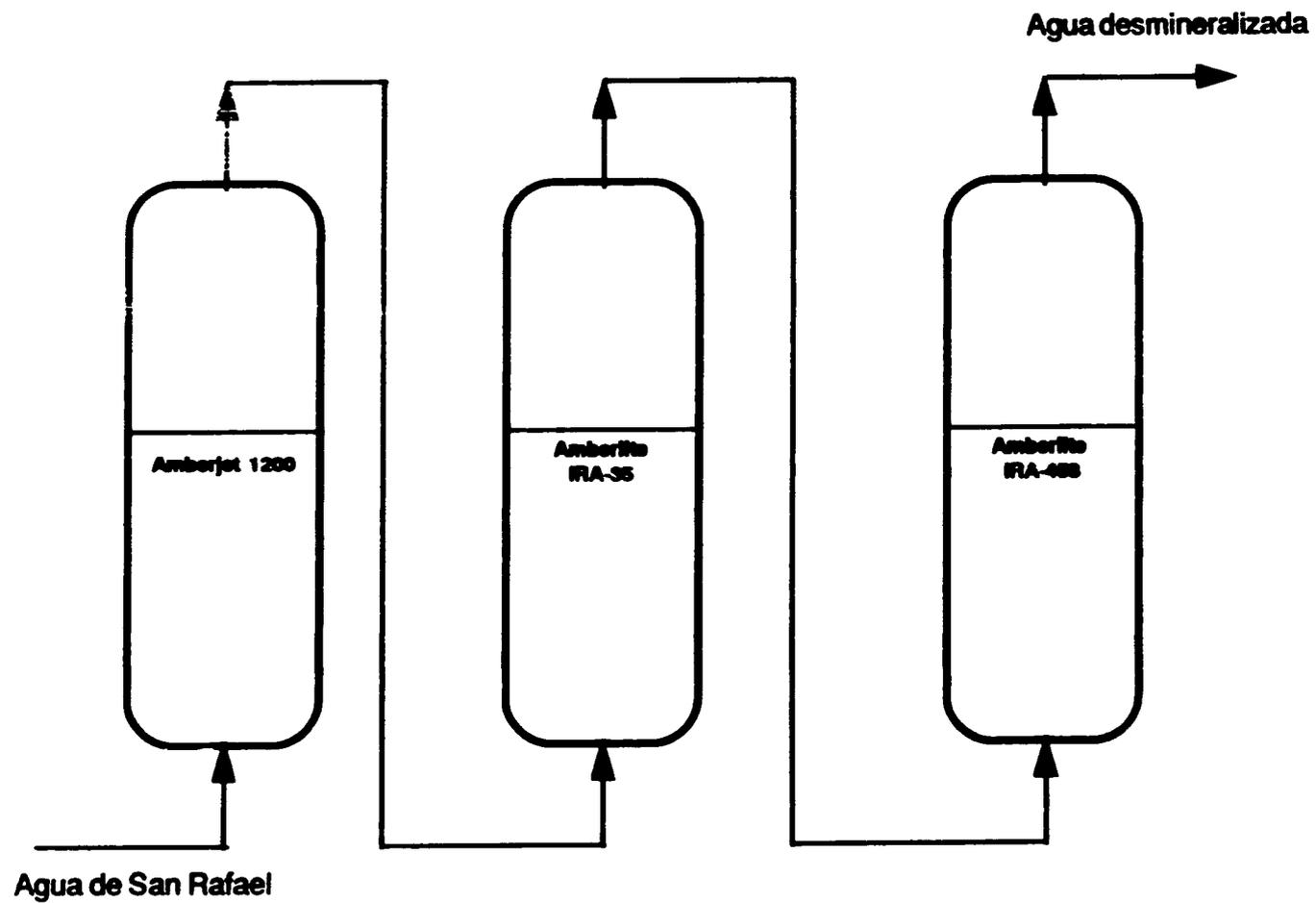
Tabla 4.2. Características del agua filtrada y calidad de agua que se debe obtener. Para determinar la calidad del agua filtrada se consideraron los valores mas altos reportados del análisis en la Tabla 3.4. La calidad del agua se determina en función de la presión de operación de las calderas que serán alimentadas por el sistema de desmineralización.

De acuerdo con los datos anteriores es posible diseñar un sistema de desmineralización, sin embargo, es necesario elegir entre una de las muchas opciones presentadas al final del Capítulo 2. Las configuraciones mas recomendables para este caso serían los sistemas mostrados en las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3. No obstante lo anterior, es necesario diseñar los tres sistemas para determinar objetivamente cuál de ellos constituye la opción mas eficiente y económica. Para ello, se utilizó el programa de Diseño de Unidades de Intercambio Iónico propiedad de Rohm and Haas Co. "Ion Exchange Software Rating: Version 5.0". Los resultados se detallan en la Tabla 4.4, Tabla 4.5 y Tabla 4.6.

La rutina de cálculo que se emplea para efectuar el diseño de unidades de intercambio iónico consiste en lo siguiente:

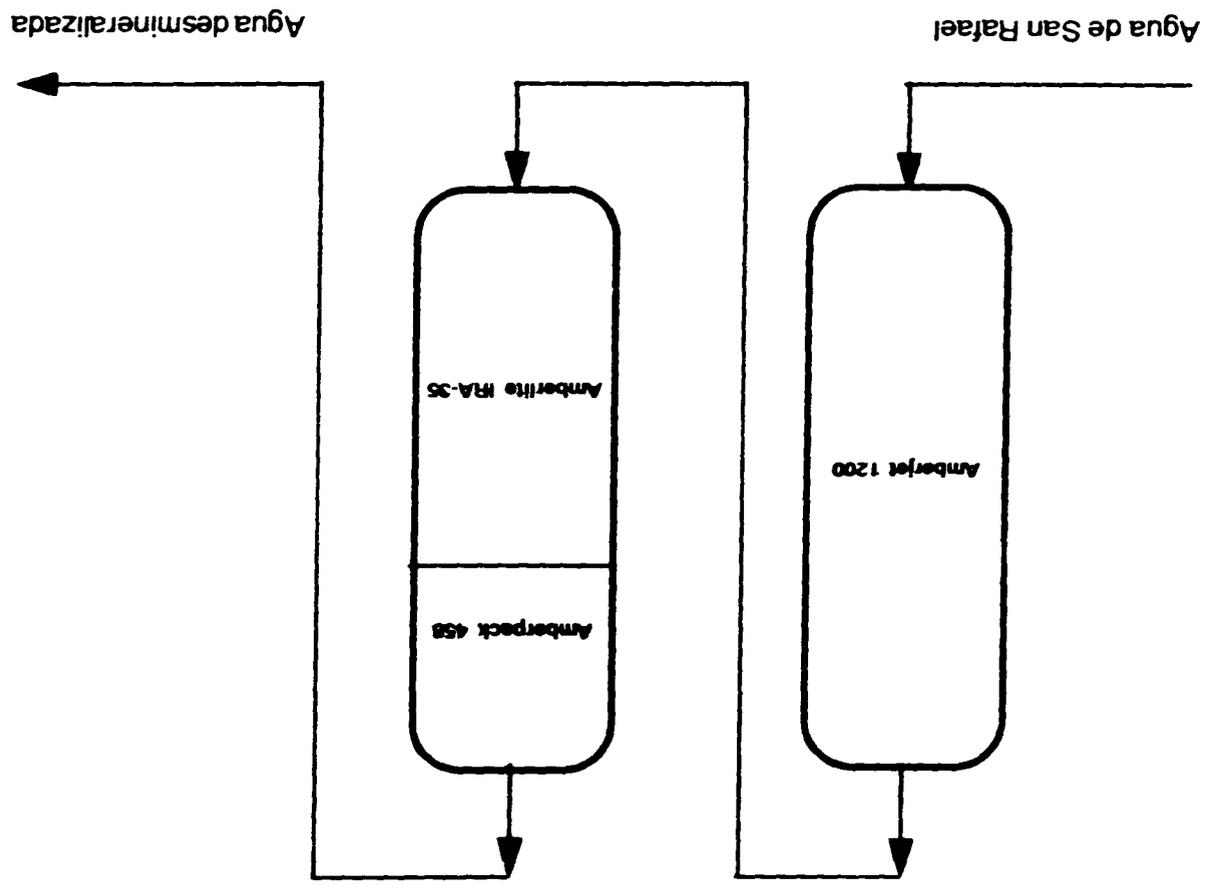
**Figura 4.1 Configuración del sistema de Desmineralización-Remoción de Compuestos Orgánicos
Regeneración a Co-Corriente**





**Figura 4.2 Configuración del sistema de Demineralización-Remoción de Compuestos Orgánicos
Regeneración a Contra-Corriente**

**Figura 4.3 Configuración del sistema de Desmineralización-Remoción de Compuestos Orgánicos
Regeneración a Contra-Corriente, Lecho Empacado**



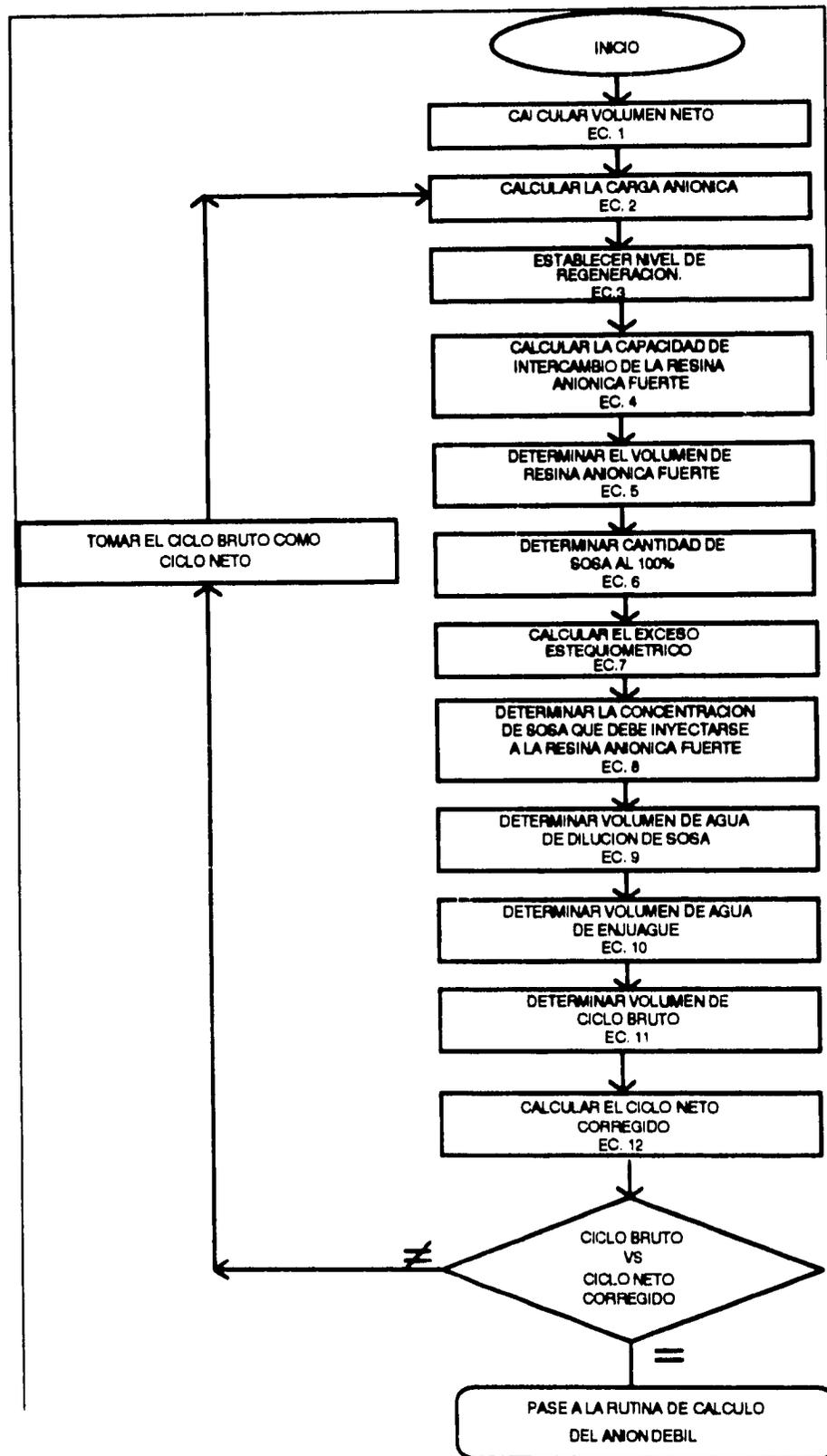


Figura 4.4. Rutina de cálculo del anión fuerte

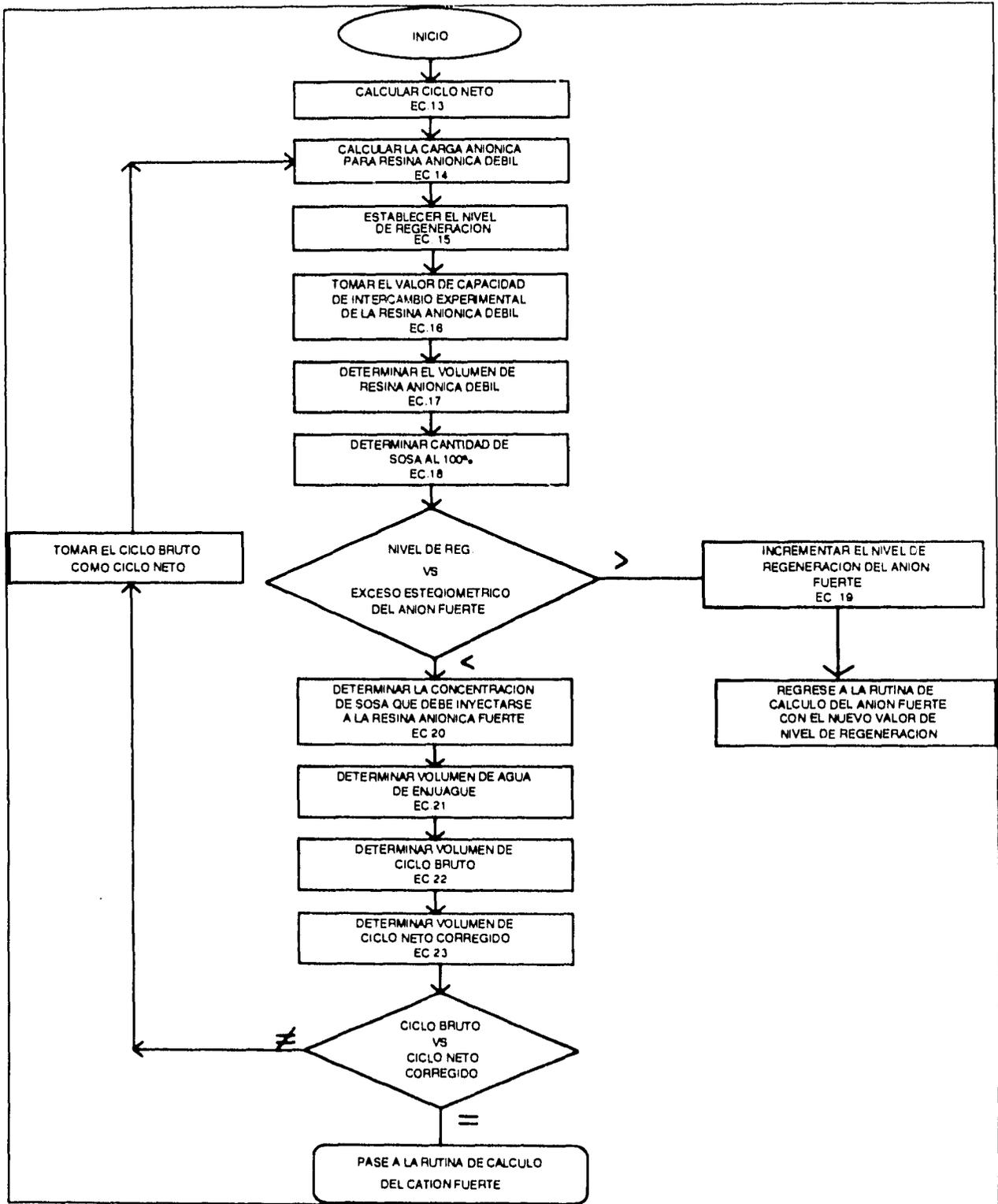


Figura 4.5. Rutina de cálculo del anión débil

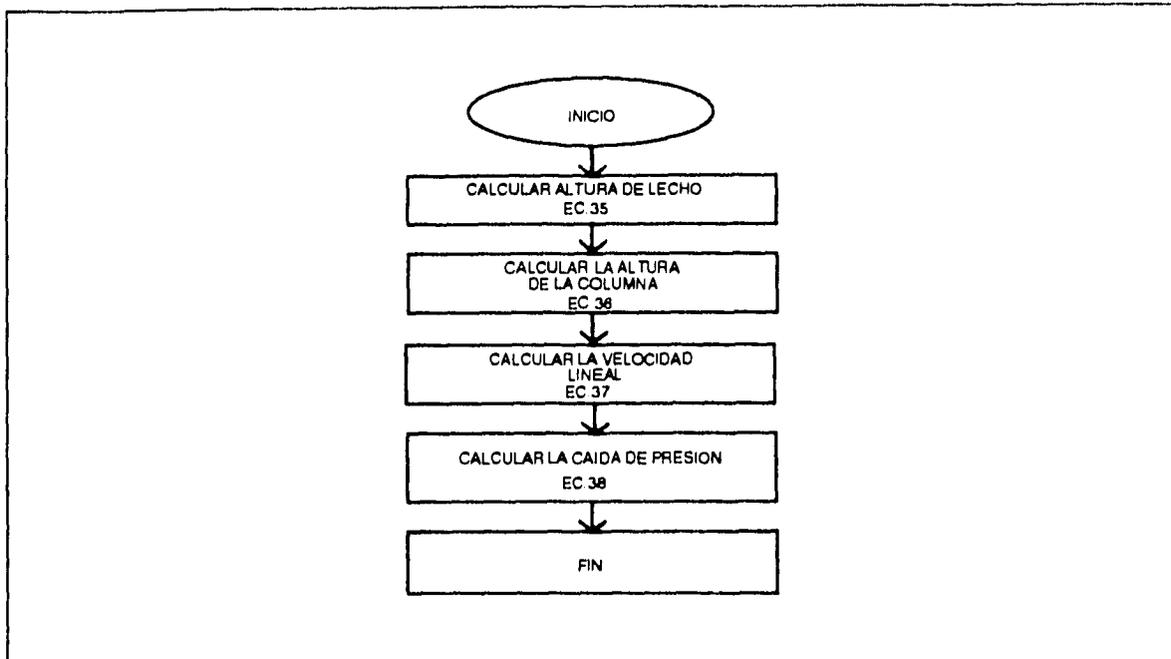


Figura 4.6. Rutina para el cálculo de dimensiones del equipo y parámetros hidráulicos

Nota: A continuación se definen cada una de las ecuaciones mencionadas en los diagramas de flujo anteriores. En la Tabla 4.7 se definen el significado y las unidades de cada una de las variables.

- Volumen neto procesado por la resina aniónica fuerte

$$V_{naf} = F_{naf} T_{op} \dots (1)$$

- Carga iónica total en la columna aniónica fuerte

$$C_{iaf} = 1000V_{naf}(C_{SiO_2} + C_{HCO_3}) \dots (2)$$

- Nivel de regeneración del anión fuerte

$$N_{raf} = (\text{Valor estandarizado}) \dots (3)$$

Para este parámetro se eligen valores estandarizados en las hojas de ingeniería de la resina Amberpack 458¹⁸.

- Capacidad de intercambio iónico (capacidad de operación) de la resina aniónica fuerte

$$C_{af} = f(N_{raf}, C_{iaf}) \dots (4)$$

El valor para esta variable se obtiene de las hojas de ingeniería de la resina aniónica fuerte, estos valores fueron obtenidos experimentalmente por el fabricante de la resina

- Volumen de resina aniónica fuerte

$$V_{raf} = \frac{C_{iaf}}{C_{af}} \dots (5)$$

- Masa de sosa al 100% que debe emplearse para regenerar la resina aniónica fuerte

$$V_{saf} = \frac{N_{raf} V_{raf}}{1000} \dots (6)$$

- Exceso estequiométrico de sosa al 100%

$$E_{caf} = (C_{taf} - C_{af})V_{raf} \dots(7)$$

- Concentración de sosa que debe emplearse durante la regeneración del anión fuerte

$$C_{saf} = 4\% \dots(8)$$

Este valor se encuentra establecido en la hoja de ingeniería de la resina aniónica fuerte. Además, este valor es el mas recomendable debido a que valores de concentración de sosa propician una baja eficiencia de regeneración, mientras que los valores mas altos para este parámetro traen como resultado un choque osmótico de la resina

- Volumen de agua de dilución de sosa para regenerar el anión fuerte

$$V_{adaf} = \frac{V_{saf}}{C_{saf}} - \frac{V_{saf}}{0.5} \dots (9)$$

- Volumen de agua de enjuague lento y rápido en el anión fuerte

$$V_{acaf} = 2V_{raf} + 4.5V_{raf} \dots(10)$$

- Volumen de ciclo bruto en el anión fuerte

$$V_{cbaf} = V_{naf} + V_{adaf} + V_{acaf} \dots (11)$$

- Volumen neto corregido en el anión fuerte

$$V_{ncf} = \dots(12)$$

- Volumen neto procesado por la resina aniónica débil

$$V_{nad} = V_{cbaf} \dots (13)$$

- Carga iónica total en el anión débil

$$C_{iad} = (C_{Cl^-} + C_{SO_4^{2-}} + C_{org})V_{nad} \dots (14)$$

- Nivel de regeneración del anión débil

$$N_{rad} = (\text{Valor estandarizado}) \dots (15)$$

Para este parámetro se utiliza una relación estequiométrica 1.1:1 por tratarse de una resina aniónica débil

- Capacidad de intercambio iónico de la resina aniónica débil

$$C_{ad} = f(N_{rad}, C_{iad}) = 0.67 \frac{eq}{l} \dots (16)$$

El valor para esta variable en este caso debe corresponder al valor experimental, el cual fué obtenido en el capítulo 3.

- Volumen de resina aniónica débil

$$V_{rad} = \frac{V_{nad} C_{iad}}{C_{ad}} \dots (17)$$

- Masa de sosa al 100% que debe emplearse para regenerar la resina aniónica débil

$$V_{sad} = N_{rad} V_{rad} \dots (18)$$

Esta masa se compara contra el exceso estequimétrico disponible del anión fuerte, si es suficiente se continúa , si no lo es, se aumenta el nivel de regeneración de la resina aniónica fuertemente básica (IRA-458) y se regresa a ese punto de la rutina de calculo de esta.

- Concentración de sosa que debe emplearse durante la regeneración del anión débil

$$C_{sad} = 4\% \dots (19)$$

Este valor se encuentra establecido en la hoja de ingeniería de la resina aniónica débil

- Volumen de agua de enjuague lento y rápido en el anión débil

$$V_{aead} = 1.5V_{rad} + 3.5V_{rad} \dots (20)$$

- Volumen de ciclo bruto en el anión débil

$$V_{cbad} = V_{nad} + V_{adad} \dots (21)$$

- Volumen neto corregido en el anión débil

$$V_{ncad} = \dots (22)$$

- Volumen neto procesado por la resina catiónica fuerte

$$V_{ncf} = V_{cbad} \dots (23)$$

- Carga iónica total en el catión fuerte

$$C_{icf} = (C_{Ca} + C_{Mg} + C_{Na})V_{ncf} \dots (24)$$

- Nivel de regeneración del catión fuerte

$$N_{rcf} = (\text{valor estandarizado}) \dots (25)$$

Para este parámetro se eligen valores estandarizados en las hojas de ingeniería de la resina Amberjet 1200

- Capacidad de intercambio iónico de la resina catiónica fuerte

$$C_{cf} = f(N_{rcf}, C_{icf}) \dots (26)$$

El valor para esta variable se obtiene de las hojas de ingeniería de la resina catiónica fuerte¹⁸.

- Volumen de resina catiónica fuerte

$$V_{rcf} = \frac{C_{ncf} C_{icf}}{C_{cf}} \dots (27)$$

- Volumen de ácido sulfúrico al 100% que debe emplearse para regenerar la resina catiónica fuerte

$$V_{scf} = N_{rcf} V_{rcf} \dots (28)$$

- Concentración promedio de ácido sulfúrico que debe emplearse durante la regeneración del catión fuerte

$$C_{srcf} = 4\% \dots (29)$$

Este valor se encuentra establecido en la hoja de ingeniería de la resina catiónica fuerte

- Volumen de agua de dilución de ácido sulfúrico para regenerar el catión fuerte

$$V_{udcf} = \frac{V_{scf}}{C_{srcf}} \dots (30)$$

- Volumen de agua de enjuague lento y rápido en el catión fuerte

$$V_{accf} = 1.5V_{rcf} + 3.5V_{rcf} \dots (31)$$

- Volumen de ciclo bruto en el catión fuerte

$$V_{cbcf} = V_{rcf} + V_{adcf} + V_{accf} \dots (32)$$

- Volumen neto corregido en el catión fuerte

$$V_{ncf} = \dots(33)$$

En todos los casos es necesario dimensionar las columnas de cada una de las resinas, así como la caída de presión y la velocidad lineal, los conceptos para cada caso son los mismos, de acuerdo con lo establecido por Rohm and Haas Company,

- Altura de lecho de resina

$$h_r = \frac{4V_r}{\pi D^2} \dots (34)$$

En este caso es importante mencionar que el Diámetro (D) tiene un valor constante de 0.2 metros, ya que esta así establecido por norma de PEMEX para columnas de intercambio iónico.

Para sistemas convencionales la altura de lecho debe ser mayor que 0.61 m y menor que 1.83 m.

Este incluso aplica para sistemas de lecho empacado, sin embargo en los diseños de este tipo de equipo si se ha alcanzado la altura máxima de lecho, la columna debe ser dividida en compartimientos de acuerdo con los siguientes criterios:

Altura del lecho por compartimiento		
Diámetro de la columna	Mínimo	Máximo
mm	mm	mm
800-1000	800	1600
1400-2000	800	1800
mas de 2200	800	2200

Tabla 4.3. Criterios de selección de altura de lecho del compartimiento en función del diámetro de este

- Altura de la columna

$$h_c = 1.1h, \dots(35)$$

- Velocidad lineal

$$V_l = \frac{F_n}{A_c} \dots (36)$$

- Caída de presión a través de la cama de resina

$$\Delta P = A \times B \times C \times E \dots(37)$$

En este caso en particular los valores para cada factor se definen de la siguiente manera:

A. Factor de resina

Resina	Factor A
Amberpack 120	0.012
Amberpack 35	0.012
Amberpack IFA-458	0.012

Tabla 4.4. Factor de corrección por tipo de resina

B. Altura de lecho

Este factor corresponde a la altura de lecho de resina y debe indicarse en metros.

C. Flujo lineal

Este factor debe indicarse en m/h y corresponde al cociente del flujo neto entre el área de la columna.

D. Factor de temperatura del agua

Temperatura °C	Factor D
5	1.40
10	1.15
15	1.00
20	0.88
25	0.80
30	0.73
35	0.68
40	0.64
50	0.60
60	0.55

Tabla 4.5. Factor de corrección por temperatura del agua procesada

E. Factor de velocidad lineal

Velocidad lineal m/h	Factor D
10	1.00
15	1.01
20	1.02
25	1.03
30	1.05
35	1.07
40	1.09
45	1.12
50	1.15
55	1.18

Tabla 4.3. Factor de corrección por velocidad lineal del agua procesada

Parámetro	Catión	Anión	Anión	Unidades
	Fuerte	Débil	Fuerte	
Volumen neto procesado	V_{ncf}	V_{nad}	V_{naf}	m ³
Flujo neto procesado	F_{ncf}	F_{nad}	F_{naf}	m ³ /h
Nivel de regeneración	N_{rcf}	N_{rad}	N_{raf}	g/l
Capacidad de Intercambio iónico	C_{cf}	C_{ad}	C_{af}	eq/l de resina
Volumen de resina	V_{rcf}	V_{rad}	V_{raf}	l
Carga iónica	C_{icf}	C_{iad}	C_{iaf}	eq/l
Volumen de sosa al 100%	C_{acf}	C_{sad}	C_{saf}	kg
Concentración de sosa para reg.	C_{arcf}	C_{srad}	C_{sraf}	%
Volumen de agua de enjuague	V_{aecf}	V_{aead}	V_{aeaf}	m ³
Volumen de agua de dilución	V_{adcf}	V_{cbcf}	V_{adaf}	m ³
Volumen de ciclo bruto	V_{cbcf}	V_{cbad}	V_{cbaf}	m ³
Tiempo de operación	T_{op}	T_{op}	T_{op}	h

Tabla 4.3. Definición de variables y unidades

Los parámetros de diseño y operación mas importantes se detallan en la Tablas 4.4, 4.6 y 4.7. Como puede verse, para los sistemas de las Figuras 4.1. y 4.2, la cantidad de tanques necesarios es mayor que para el caso del sistema empacado, y a pesar de que en el sistema de operación a contracorriente las cantidades de regenerante que se deben emplear son menores que en el sistema con regeneración a co-corriente, no se logran los niveles tan bajos que se alcanzan con el sistema de lecho empacado. De esta manera quedan eliminados los sistemas mostrados en las Figuras 4.1 y 4.2 y se procedera a hacer un estudio detallado de la inversión inicial y gastos de operación del sistema de lecho empacado.

Concepto	Unidades	Co-corriente		
		A-1200	IRA-35	IRA-458
Flujo neto por tren	m ³ /h		120.00	
Flujo bruto por tren	m ³ /h		120.00	
Tiempo de producción	h		8.00	
Ciclo neto	m ³		960.00	
Amberlite/Amberjet		A-1200	IRA-35	IRA-458
Volumen de resina	l	11,700.00	10,050.00	5,700.00
Ciclo Bruto	m ³	1,231.00		1,191.00
Carga lónica	eq	8,316.00	6,720.00	833.00
Fuga del anión débil	%		2.00	
Carga orgánica	gKMnO ₄ /lr		1.80	1.30
Capacidad de Intercambio	eq/lr	0.71	0.67	0.15
Caudal específico	BV/h	10.30	11.90	21.10
Tipo de regeneración		Co-corr		Co-corr
Regenerante		H ₂ SO ₄		NaOH 25°C
Concentración	%	0.80		4.00
Tasa en % de la teoría	%	557.00		5,418.00
Nivel	g/lR	194.00		317.00
Cantidad total	kg 100%	2,270.00		1,805.00
Exceso	eq	38,006.00		38,006.00
Agua de dilución	m ³	281.40		41.50
Lavado lento	m ³	17.60		47.30
Lavado rápido	m ³	23.40	90.50	51.30
Altura de lecho (Contraída)	mm	1,479.00	1,270.00	720.00
Altura de lecho (Inchada)	mm	1,612.00	1,524.00	850.00
Altura del recipiente	mm	2,740.40	2,590.80	1,445.00
Diámetro exterior	mm	3,200.00	3,200.00	3,200.00
Sección interior	m ²	7.91	7.91	7.91
Velocidad lineal	m/h	15.00	15.00	15.00
Caida de presión	kPa	14.00	25.00	14.00
Conductividad	ms/cm	(Promedio Final de ciclo)		2.0/4.0
Fuga de sílice	mg/l	(Promedio Final de ciclo)		0.04/.24

Tabla 4.8. Datos del equipo correspondiente a la Figura 4.1. Operación convencional a co-corriente

Concepto	Unidades	Inversa		
Flujo neto por tren	m ³ /h		120.00	
Flujo bruto por tren	m ³ /h		148.00	
Tiempo de producción	h		8.00	
Ciclo neto	m ³		960.00	
Amberlite/Amberjet		A-1200	IRA-35	IRA-458
Volumen de resina	l	13,900.00	12,200.00	6,000.00
Ciclo Bruto	m ³	1,375.00		1,347.00
Carga iónica	eq	9,287.00	8,219.00	637.00
Fuga del anión débil	%		2.00	
Carga orgánica	gKMnO ₄ /lr		1.70	1.30
Capacidad de Intercambio	eq/lr	0.67	0.67	0.11
Caudal específico	BV/h	10.60	12.10	24.70
Tipo de regeneración		Inversa		Inversa
Regenerante		H ₂ SO ₄		NaOH 25°C
Concentración	%	0.90		4.00
Tasa en % de la teoría	%	254.00		3,624.00
Nivel	g/lR	83.00		154.00
Cantidad total	kg 100%	1,154.00		923.00
Exceso	eq	14,258.00		14,258.00
Agua de dilución	m ³	127.00		21.20
Lavado lento	m ³	20.80		54.60
Lavado rápido	m ³	27.80	109.80	54.00
Altura de lecho (Contraída)	mm	1,757.00	1,542.00	758.00
Altura de lecho (Inchada)	mm	1,915.00	1,850.00	895.00
Altura del recipiente	mm	3,255.50	3,145.00	1,521.50
Diámetro exterior	mm	3,200.00	3,200.00	3,200.00
Sección interior	m ²	7.91	7.91	7.91
Velocidad lineal	m/h	19.00	19.00	19.00
Caída de presión	kPa	21.00	40.00	19.00
Conductividad	ms/cm	(Promedio Final de ciclo)		1.0/3.0
Fuga de sílice	mg/l	(Promedio Final de ciclo)		0.02/.22

Tabla 4.9. Datos del equipo correspondiente a la Figura 4.2. Operación convencional a contra-corriente

Concepto	Unidades	Empacado		
		A-1200	IRA-35	IRA-458
Flujo neto por tren	m ³ /h	200.00		
Flujo bruto por tren	m ³ /h	241.00		
Tiempo de producción	h	8.00		
Ciclo neto	m ³	1,600.00		
Ciclo Bruto	m ³			
Amberlite/Amberjet		A-1200	IRA-35	IRA-458
Volumen de resina	l	23,900.00	17,700.00	5,950.00
Ciclo Bruto	m ³	1,935.00		1,935.00
Carga iónica	eq	13,066.00	11,802.00	995.00
Fuga del anión débil	%		2.00	
Carga orgánica	gKMnO ₄ /lr		1.60	2.00
Capacidad de Intercambio	eq/lr	0.55	0.67	0.17
Caudal específico	BV/h	10.10	13.70	40.60
Tipo de regeneración		Amberpack		Amberpack
Regenerante		H ₂ SO ₄		NaOH 25°C
Concentración	%	0.90		4.00
Tasa en % de la teoría	%	205.00		2,637.00
Nivel	g/lR	55.00		176.00
Cantidad total	kg 100%	1,314.00		1,050.00
Exceso	eq	13,760.00		13,760.00
Agua de dilución	m ³	144.70		24.20
Lavado lento	m ³	47.80		118.20
Lavado rápido	m ³		Recirculado	
Altura de lecho (Contraida)	mm	3,021.00	2,237.00	752.00
Altura de lecho (Inchada)	mm	3,292.00	2,684.00	887.00
Altura del recipiente	mm	3,621.20	3,928.10	
Diámetro exterior	mm	3,200.00	3,200.00	
Sección interior	m ²	7.91	7.91	7.91
Velocidad lineal	m/h	31.00	31.00	31.00
Caída de presión	kPa	65.00	68.00	27.00
Conductividad	ms/cm	(Promedio Final de ciclo)		1.0/3.0
Fuga de sílice	mg/l	(Promedio Final de ciclo)		0.02/22

Tabla 4.10. Datos del equipo correspondiente a la Figura 4.1. Operación en sistema de lecho empacado, operación a contra-corriente (Amberpack)

4.3. Preselección del sistema de Desmineralización-Remoción de compuestos orgánicos

De acuerdo con los resultados de las Tablas 4.8, 4.9 y 4.10 se puede hacer una preselección del sistema más económico, esto puede lograrse con base en los resultados de la Tabla 4.11, la cual es un resumen de los datos de las tablas mencionadas anteriormente.

Concepto	Unidades	Co-Corriente	Inversa	Empacado
A-1200	N\$/año	210.60	250.20	286.80
IRA-35	N\$/año	524.61	236.84	615.96
IRA-458	N\$/año	264.71	278.64	184.21
Inversión en tanques	N\$/año	9,642.00	9,642.00	6,428.00
NaOH	N\$/año	14,782.95	7,559.37	5,733.00
H ₂ SO ₄	N\$/año	19,700.00	10,015.07	7,602.43
Agua de dilución	N\$/año	16,274.00	7,469.28	5,675.04
Agua de enjuague	N\$/año	9,213.12	13,456.80	5,577.60
Total	N\$/año	70,611.04	49,308.20	32,103.04

Tabla 4.11 Comparación preliminar de los sistemas de Desmineralización-Remoción de Compuestos Orgánicos.

Como puede verse, el sistema de lecho empacado representa la mejor opción en términos de gasto anualizado, esto, debido a los ahorros que se obtienen en la inversión inicial en tanques y el bajo costo de operación de este en función de los consumos de regenerantes y agua de enjuague y de dilución, pese a que la inversión inicial en resinas es mayor para este sistema.

Cabe destacar que los ahorros en regenerantes también constituyen una ventaja ecológica, esto implica que se generará menor cantidad de residuos por cada metro

cúbico de agua producida, lo que evitará la generación de enormes cantidades de efluentes resultado de la neutralización de los regenerantes gastados. Lo anterior se puede observar en la Tabla 4.12

Concepto	Unidades*	Co-Corrente	Inversa	Empacado
NaOH	kg/m ³	4.51	2.31	1.75
H ₂ SO ₄	kg/m ³	2.90	1.47	1.10
Agua de dilución	kg/m ³	0.40	0.19	0.14
Agua de enjuague	kg/m ³	0.29	0.33	0.14

Tabla 4.11 Comparación preliminar de los sistemas de Desmineralización-Remoción de Compuestos Orgánicos. Aspecto ecológico. * Los valores se indican en kg/m³ de agua desmineralizada útil. se considera ácido sulfúrico al 98% y sosa al 50%

Con base en lo anterior, se selecciona al sistema de lecho empacado para proceder a un análisis de rentabilidad del proceso.

4.4. Descripción del Proceso

El sistema de desmineralización-remoción de compuestos orgánicos de lecho empacado, consiste de cuatro trenes, los cuales operan en paralelo. Cada tren es capaz de producir 200 m³/h, de tal manera que para producir el agua desmineralizada requerida (600 m³/h), sólo es necesario que operen tres de éstos, mientras el cuarto se encuentre en regeneración.

Las columnas catiónicas presentan dos compartimientos de resina, las columnas aniónicas constan de un compartimiento de resina aniónica fuerte y dos compartimientos de resina aniónica débil.

Cada columna de intercambio iónico tiene un plato superior y uno inferior, los cuales deben diseñarse de tal manera que se obtenga una distribución adecuada de fluido en todo el lecho de resina durante las etapas de servicio y regeneración. En una unidad con multicompartimientos, cada compartimiento está separado por platos con coladeras que permiten el paso de fluido a través de ellas, manteniendo las resinas separadas. Adicionalmente, cada compartimiento cuenta con dos boquillas de transferencia de resina, situadas en la parte inferior y superior de cada compartimiento.

A diferencia de los sistemas convencionales, en el sistema Amberpack las columnas no cuentan con espacio libre para retrolavado, sin embargo cada columna está conectada a una torre o columna de retrolavado.

Las torres de retrolavado consisten de un tanque abierto, el cual debe tener un volumen que no sea superior al 40% del volumen del compartimiento con mayor cantidad de resina. Cada torre de retrolavado cuenta con equipo y conexiones que permiten el retrolavado y transferencia de resina. Para un sistema Amberpack es suficiente contar con dos torres de retrolavado.

La etapa de servicio se efectúa en flujo ascendente. Debido a que la resina ocupa el volumen total del o de los compartimientos, no existe la posibilidad de que la resina se mezcle o emigre durante el paro y arranque de la unidad o si ocurriesen cambios de flujo. Esto permite que la calidad del agua obtenida no se vea afectada por las causas mencionadas anteriormente.

La regeneración y desplazamiento (enjuague lento) se efectúan en flujo descendente, sin que exista descompactamiento del lecho de resina. Esta etapa se efectúa después

de que cada tren ha producido un volumen de 1600 m³ o bien cada ocho horas, sin embargo, la calidad del agua se monitorea mediante un medidor de conductividad y pH a la salida de la unidad aniónica por si llegara a presentarse alguna falla operativa que no permita lograr la corrida completa.

El retrolavado se efectua para lograr los tres propósitos siguientes:

- Remoción de finos
- Remoción de sólidos suspendidos
- Retrolavado del volumen total del compartimiento

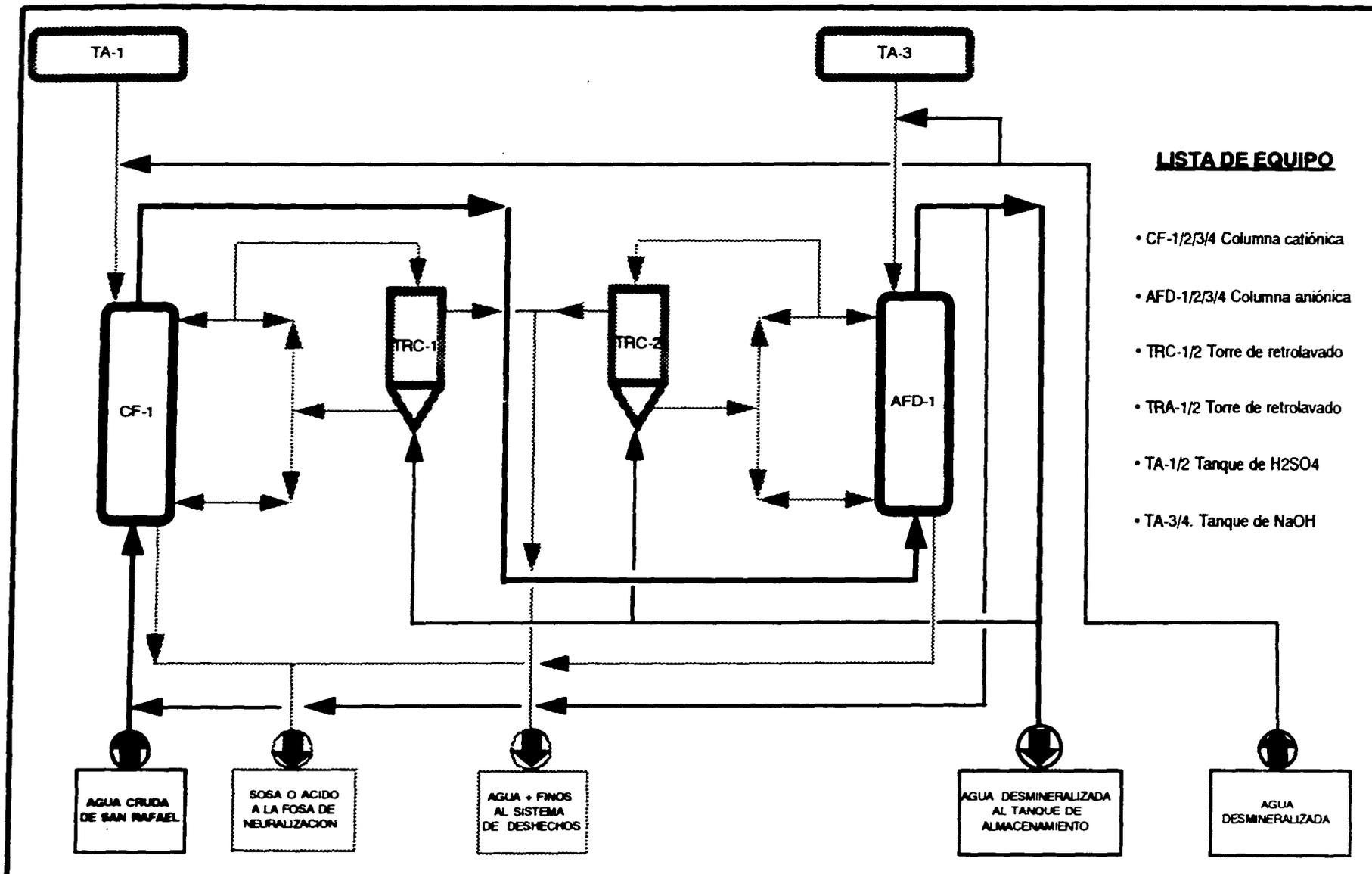
Remoción de finos. Los finos presentes en la parte superior del lecho son removidos periodicamente mediante la transferencia de un volumen de resina equivalente al 10% del total del compartimiento durante la segunda mitad del desplazamiento a través de la boquilla superior.

La resina transferida es retrolavada usando agua desmineralizada, después de esto, la mayor parte de la resina retrolavada reingresa a la columna por la parte superior del compartimiento al final del desplazamiento. El resto de resina retrolavada regresa a la columna por la parte inferior del compartimiento al iniciar la siguiente etapa de servicio.

Remoción de sólidos suspendidos. Los sólidos suspendidos acumulados en el fondo del lecho se remueven periodicamente mediante la transferencia de aproximadamente el 20% de resina al final del desplazamiento.

Después de retrolavar la resina, la mayor parte de ésta es regresada al fondo del compartimiento al iniciar el servicio de la unidad; el resto de la resina se regresa al compartimiento durante la segunda mitad de la etapa de servicio.

Retrolavado del volumen total de resina. Para retrolavar el volumen total de resina contenida en un compartimiento, aproximadamente un 10 % de la resina (regenerada) es transferida durante la segunda mitad del desplazamiento a través de la boquilla superior del compartimiento a la torre de retrolavado. Después de retrolavar la resina, la mayor parte de ella es regresada al fondo del compartimiento concidiendo con la siguiente etapa de servicio. La operación completa se repite durante los diez ciclos siguientes.



LISTA DE EQUIPO

- CF-1/2/3/4 Columna catiónica
- AFD-1/2/3/4 Columna aniónica
- TRC-1/2 Torre de retrolavado
- TRA-1/2 Torre de retrolavado
- TA-1/2 Tanque de H2SO4
- TA-3/4. Tanque de NaOH

NOTAS

- Agua desmineralizada
- Sistemas de retrolavado
- Sistemas de regeneración

UNAM UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

TESIS PROFESIONAL

JUAN JOSE VALDES TORRES

FACULTAD DE QUIMICA

DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO
 SISTEMA DE DESMINERALIZACION-REMOCION
 DE COMPUESTOS ORGANICOS

4.5. Inversión Inicial y Costo de operación

En las Tablas 4.7 y 4.8 se describen los costos de inversión inicial y gastos de operación respectivamente para el sistema de lecho empacado, finalmente se determina el costo por metro cúbico de agua desmineralizada y libre de compuestos orgánicos y se compara este valor con el que se tiene actualmente en la Refinería "Ing. Héctor Lara Sosa".

Descripción	N\$	usd
Tanques		
Tanques catión	1,364,045.90	397,681.02
Tanques anión	1,607,705.66	468,718.85
Tanques de retrolavado de cationes	83,256.60	24,273.06
Tanques de retrolavado de aniones	66,188.01	19,296.80
Tanques de ácido sulfúrico	113,915.45	33,211.50
Tanques de sosa	465,363.00	135,674.34
Subtotal tanques	3,700,475.43	1,078,855.81
Resinas		
Amberjet 1200	286,800.00	83,615.16
Amberlite IRA-35	67,338.00	19,632.07
Amberpack 458	404,523.36	117,936.84
Subtotal resinas	758,661.36	221,184.07
Bombas		
Bombas de recirculación	48,000.00	13,994.17
Bombas de ácido sulfúrico	60,000.00	17,492.71
Bombas de sosa	48,000.00	13,994.17
Subtotal bombas	156,000.00	45,481.05
Eyectores de transferencia		
Eyectores de transferencia para resinas catiónicas	6,000.00	1,749.27
Eyectores de transferencia para resinas aniónicas	6,000.00	1,749.27
Subtotal eyectores	6,000.00	1,749.27
Instrumentos		
Cationes		
Indicadores de flujo	8,000.00	2,332.36
Manómetros	2,800.00	816.33
Presión diferencial	3,200.00	932.94
Subtotal cationes	14,000.00	4,081.63

Tabla 4.7. Inversión inicial para el sistema de lecho empacado
Precios considerados para Fabricante Original de Equipo (1994)

Descripción	N\$	usd
Aniones		
Indicadores de flujo	8,000.00	2,332.36
Indicadores de conductividad	8,000.00	2,332.36
Indicadores de sílice	42,000.00	12,244.90
Manómetros	2,800.00	816.33
Indicadores de presión diferencial	3,200.00	932.94
Subtotal aniones	64,000.00	18,658.89
Cabezal		
Indicadores de sílice	10,500.00	3,061.22
Indicadores de conductividad	2,000.00	583.09
Indicadores de flujo	2,000.00	583.09
Subtotal cabezal	14,500.00	4,227.41
Recirculación		
Indicadores de flujo	2,000.00	583.09
Subtotal recirculación	2,000.00	583.09
Sistema de regeneración		
Medidores de concentración	4,000.00	1,166.18
Medidores de flujo de agua	4,000.00	1,166.18
Medidores de flujo de regenerantes	7,000.00	2,040.82
Interruptores de presión	1,500.00	437.32
Interruptores de nivel de tanques de regenerante	2,000.00	583.09
Manómetros	2,600.00	758.02
Controladores de flujo	5,000.00	1,457.73
Interruptor de límite en válvulas	320.00	93.29
Subtotal sistema de regeneración	26,420.00	7,702.62
Subtotal Instrumentos	106,420.00	31,026.24
Sistema de control distribuido	1,760,000.00	513,119.53
Valvulas	4,800,000.00	1,399,416.91
Tuberías	2,000,000.00	583,090.38
Costo total del equipo	11,287,556.79	3,290,832.88

Tabla 4.7. Inversión inicial para el sistema de lecho empacado. Continuación
Precios considerados para Fabricante Original de Equipo (1994)

Concepto	N\$	USD
Subtotal costo del equipo	11,287,556.79	3,290,832.88
Gastos de ingeniería y administración	1,015,880.11	296,174.96
Costo de instalación	3,273,391.47	954,341.54
Costo de arranque	1,128,755.68	329,083.29
Inversión inicial	16,705,584.05	4,870,432.67
Factor de venta	8,995,314.49	2,622,540.67
Inversión inicial	25,700,898.54	7,492,973.34

Tabla 4.8. Inversión inicial para el sistema de lecho empacado.

El factor de venta indicado en la tabla anterior, aplica en caso de que PEMEX decida hacer la compra del equipo a una firma de ingeniería, este factor corresponde a la utilidad bruta que los fabricantes originales de equipo consideran adecuada para que la venta de un proyecto llave en mano sea rentable.

Actualmente el costo de agua desmineralizada a la refinería es de 7 N\$/m³, de acuerdo con los resultados obtenidos, el costo por metro cúbico de agua producida mediante el sistema de desmineralización-remoción de orgánicos ascendería a 5.97

Costo de operación	N\$/año	USD/año	N\$/m ³	USD/m ³
Costos variables				
Agua cruda	12,600,000	3,673,469	2.50	0.73
Acido sulfúrico al 98%	3,587,220	1,045,837	0.71	0.21
Sosa al 50%	11,907,000	3,471,429	2.36	0.69
Mano de Obra	365,400	106,531	0.07	0.02
Mantenimiento	781,446	227,827	0.16	0.05
Subtotal gastos variables	29,241,066	8,525,092	5.80	1.69
Costos fijos				
Depreciación	2,604,821	759,423	0.52	0.15
Seguros	520,964	151,885	0.10	0.03
Subtotal gastos fijos	3,125,785	911,308	0.62	0.18
Total costo de operación	32,366,851	9,436,400	6.42	1.87

Tabla 4.9. Costo de operación anual y por metro cúbico para el sistema de lecho empacado

Con base en los resultados anteriores, se deduce que el costo de desmineralización y remoción de orgánicos es menor que el actual. Para tener una idea de la rentabilidad del proyecto se recurre al cálculo del ahorro anual que se tendría con el nuevo sistema comparado con el precio de venta del recurso, lo que se encuentra representado en la Tabla . Por otro lado es importante mencionar que además de lograr una mejora ambiental, es posible continuar con la operación de la refinería; de otro modo, esta debería ser trasladada a otra parte, donde no existiera una limitación tan grave del

recurso en cuestión, lo que seguramente resultaría mucho mas costoso que la inversión que aquí se presenta como una alternativa para evitar este problema.

Concepto	N\$/año	USD/año	N\$/m ³	USD/m ³
Total costo de operación	32,366,851	9,436,400	6.42	1.87
Total costo de operación actual	40,320,000	11,755,102	8.00	2.33
Ahorro en gastos de operación	7,953,149	2,318,702	1.58	0.46
Inversión inicial	11,287,557	3,290,833	2.24	0.65
Retorno de la inversión en años	1.42	1.42		

Tabla 4.16. Retorno de la inversión con base en los ahorros que se tendrían si se emplea un sistema de Desmineralización-Remoción de compuestos orgánicos.

CAPITULO CINCO
Conclusiones y Recomendaciones

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La parte medular de este trabajo se encuentra descrita en los capítulos tres y cuatro. En el capítulo tres se hace una descripción detallada de las condiciones y resultados experimentales obtenidos, así como un análisis de los mismos. El sistema de intercambio iónico experimental difiere del propuesto para el proceso industrial en el uso de una resina adicional: la Amberpack IRA-458, esto no constituye ningún problema para la operación, ya que la función de esta resina consiste en eliminar la sílice y aniones de ácidos minerales que no hayan sido adsorbidos en la resina aniónica débil. Dicho de otra manera, en el sistema experimental se evaluó la capacidad de remoción de compuestos orgánicos por la Amberlite IRA-35. La capacidad de remoción de aniones de ácidos fuertes y débiles por la resina Amberpack 458 se encuentra perfectamente documentada, además la resina Amberlite IRA-35 muestra alta selectividad por los compuestos orgánicos en el agua cruda y en segundo lugar por los aniones de ácidos fuertes y ninguna afinidad por la sílice.

Cabe mencionar y es muy importante recalcar el hecho de que las resinas catiónicas fuertes absorben una pequeñísima cantidad de compuestos orgánicos del agua, mismos que son eluidos durante la etapa de regeneración, de tal manera que todo el trabajo de remoción de compuestos orgánicos se concentra en la resina Amberlite IRA-35.

En caso de que exista fuga de compuestos orgánicos de la Amberlite IRA-35 durante la etapa de servicio, éstos serían atrapados por la Amberpack IRA-458. La resina Amberlite IRA-458 también presenta una excelente resistencia al ensuciamiento causado por compuestos orgánicos, ya que posee una estructura acrílica semejante a

la de la Amberlite IRA-35 por lo que los compuestos orgánicos serán también eliminados durante la regeneración, asegurando así que no lleguen a la caldera, lo que sería sumamente nocivo para esta.

Los efluentes generados durante la regeneración de las resinas, son conducidos a una fosa de neutralización. La práctica recomendada para la eliminación de estos compuestos es efectuar una evaporación-cristalización y la calcinación de las sales obtenidas. Los cristales formados estarán constituidos principalmente por sulfatos y cloruros, de calcio, magnesio y sodio y compuestos orgánicos. La calcinación se recomienda para reducir los compuestos orgánicos a sus componentes más sencillos: agua y dióxido de carbono.

El proyecto completo de reutilización de agua dentro de la Refinería "Ing. Héctor Lara Sosa" incluye un sistema de remoción de compuestos orgánicos del agua de la planta de tratamiento secundario de San Rafael, sin embargo no se tenía la certeza de que el intercambio iónico fuese una solución apropiada para esta parte del proceso. Como fue expuesto al inicio de este trabajo, el objetivo primordial de éste fue precisamente demostrar que esto no solo es posible técnicamente, sino que además se consigue reducir el costo de operación del sistema de intercambio iónico actualmente empleado.

Adicionalmente, el problema de la remoción de compuestos orgánicos constituye una de las etapas más difíciles del uso integral del agua en la refinería, el cual es completamente eliminado ya que el intercambio iónico constituye una opción por demás atractiva para este propósito.

Por otro lado, PEMEX-Refinación ha desarrollado proyectos de uso integral del agua debido a su preocupación por el ambiente, los cuales son una realidad a partir de que

dichas obras se han asignado a empresas constructoras bajo el sistema de arrendamiento. De acuerdo con lo anterior estos proyectos constituyen un gran logro por parte de esta empresa en pro del ambiente.

Finalmente, se concluye que la resina Amberlite IRA-35 remueve completamente los compuestos orgánicos del efluente secundario de la planta de San Rafael, el valor de capacidad obtenido es de 0.67 eq/l de resina.

El valor de capacidad obtenido debe emplearse sólo para este caso, ya que no es posible extrapolarlo a agua con características que difieran considerablemente a las del agua empleada para el experimento. Para obtener un diagrama de capacidad a nivel de regeneración constante como aquellos de los que se dispone para una simple desmineralización sería necesario efectuar un sin número de evaluaciones con diferentes tipos de agua y controlando cada uno de los componentes en ella presentes.

Por otro lado, el resultado de la evaluación técnico-económica demuestra que el sistema de lecho empacado permite tener un costo de operación menor al del sistema de desmineralización que actualmente opera en la refinería.

BIBLIOGRAFIA

6. BIBLIOGRAFIA

1. Albraigh, R.L. y Yarnell, P.A.
Ion exchange polimers, Encyclopedia of Polimer Science and Engineering, Vol 8, Second ed., Jhon Wiley and Sons, Inc. 1987.
2. Applebaum, S.B.
Demineralization by ion exchange in water treatment and chemical processing of liquids, Academic Press, Inc. 1987.
3. Baker, B., Davies, V.R. y Yarnell, P.A.
Use of acrylic strong base resins in treatment of organic bearing waters, 38th Annual meeting international conference, Pittsburg, Pennsylvania, Nov. 1, 1977.
4. Comisión Nacional del Agua
Ley Federal de Derechos en Materia de Agua, 1993.
5. Crane,
Flujo de flúidos, McGraw-Hill, México, 1989.
6. Davies, V.R.
Organic contamination of source waters and its control in relation to fouling of anion exchange resins in deionization plants, Rohm and Haas Co. Philadelphia, PA. Jun 1987.
7. Donald & Yannet,
Chemical engineering economics, Ed. Van Nostrand Reinhold, 1989.
8. Dromgoole, J.C.
The utilization of domestic sewage for various plant applications, Fort Bend Services, Inc. March, 1992.
9. Ellassen, R., Wyckoff, B.M. y Tonkin, C.,
Ion exchange for reclamation of reusable supplies, Annual Conference, Portland, Oregon, Jun 29, 1965

10. Greenberg, A. E., Connors, J.J.
Standard Methods for the examination of water and wastewater, 5th edition,
American Public Health Association, Washington 1993.
11. Hinrichs, R.L. y Snoeyink
Sorption of benzensulfonates by weak base anion exchange resins, Water
research, Vol. 10 Pergamon Press 1976, Great Britain, pp 79-87.
12. ILPES
Guía para la presentación de proyectos, Ed. Siglo XXI
13. Janecek, K.F.,
A review of the considerations in substituting sewage for fresh water make-up,
Industrial Water Engineering, Dec, 1966, pp 22-26.
14. Kunin, R., Wilson, J. R.
The versatility of acrylic ion exchange resins in the treatment of surface waters
and the reclamation of sewage effluents, Décimo Congreso Internacional de
Tratamiento de Aguas, Cuernavaca Morelos, México, Marzo 8, 1991.
15. Manjarres A. R.,
Plantas desaladoras en México, Cuarto Congreso Nacional de Tratamiento de
Agua, Marzo 1984, México, D.F.
16. Megyesy, E.F.,
Pressure Vessel Handbook, 9 Edition, Publishing Inc. USA, 1992.
17. Perry, R.H.
Chemical Engineer's Handbook, 6th Ed. Mc Graw Hill Co. 1988.
18. Rohm and Haas Co
Amberlite/Duolite Ion Exchange Resins, Engineering Notes.
19. Rohm and Haas Co
Laboratory Guide, Philadelphia, PA. July 1993.

20. Rohm and Haas Co
Procedure for treatment of organically fouled anion exchange resin beds, June 1984.
21. Simon, P.G.
Ion exchange training manual, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
22. Simpson, R.M.,
The separation of organic chemicals from water, Third symposium of Institute Advanced Sanitation Research International, April 13, 1972, USA.
23. Shuler, J.,
Alkylbenzene Sulfonate Removal with Amberlite XAD-2, Rohm and Haas Co. Research Laboratories, Spring House, PA, October 27, 1983.
24. Strauss, S.D.,
Water treatment, Power, June, 1993.
25. The Permutit Co, Inc
Data Book, NJ, 1986
26. Wilson, J.R.,
Removal of alkylbenzenesulfonates from water with Amberlite IRA-35, June 5, 1992.