



**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN LOS CONDENSADOS DE LAS
CALDERAS DE VAPOR DE CVG BAUXILUM, CA
(Modalidad: Investigación)**

**AUTOR:
Br. Fernando L. Marín J.
C.I. 15.936.895**

**TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA**

Cumaná, agosto de 2009



**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN LOS CONDENSADOS DE LAS
CALDERAS DE VAPOR DE CVG BAUXILUM, CA
(Modalidad: Investigación)**

AUTOR:

Br. Fernando L. Marín J.

C.I. 15.936.895

ACTA DE APROBACIÓN DEL JURADO

**Dra. Maj Britt Mostue
Asesora Académica**

**MSc. José Pino
Asesor externo**

**Dr. Francisco López
Jurado principal**

**Dra. Luisa Rojas
Jurado principal**

**Ing. Gerardo Díaz
Asesor industrial**

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTO	ii
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
RESUMEN.....	v
INTRODUCCIÓN	1
METODOLOGÍA	17
Muestreo.....	17
Análisis De Las Aguas	18
PH y conductividad.....	18
Caracterización con el plasma de emisión óptica (ICP – OES)	19
Intercambio Iónico	21
Porcentaje De Eficiencia De Las Resinas	23
RESULTADOS.....	25
Metas Trazadas En CVG Bauxilum.....	25
Condiciones Iniciales De Los Condensados	26
Medición de PH y conductividad a las muestras de condensados	26
Tratamiento De Intercambio Iónico Realizado	28
Condiciones Finales Del Condensado.....	29
Medición de pH y conductividad a las muestras de los condensados después del tratamiento	29
Eficiencia Del Tratamiento Realizado	37
Tratamiento De Intercambio Iónico Propuesto	39
Análisis De Correlacion Y Análisis De Varianza A Datos Obtenidos Experimentalmente	42

CONCLUSIONES	44
BIBLIOGRAFÍA	46
HOJA DE METADATOS	48

DEDICATORIA

Ante todo dedico mi trabajo a **DIOS**, que me ha dado la fuerza, salud y sabiduría necesarias para lograr lo que siempre he deseado con acierto y satisfacción.

A mi tía, Petra del Carmen Jiménez Salazar, Evelio de Jesús González, José Marín y Jovita Bermúdez. Estén donde estén, los llevaré conmigo en mi mente y en mi corazón.

A mi abuela **Nuncia Salazar** y a mi abuelo **Félix Jiménez**; compartir con ustedes y conocer cada uno de sus emociones y sentimientos me han dado fuerzas para lograr sus deseos, mis deseos. Siempre les estaré agradecido. Dios les dé mucha salud.

A **Fernando Marín** y **Marvelys Jiménez**, mis padres, mis dos grandes sustentos; sin su amor, constancia, perseverancia y paciencia, nunca hubiese podido lograr mis sueños. Son mi más grande orgullo y mis logros siempre serán de ustedes, **LOS AMO**.

A **Karina Marín**, tú, mejor que nadie, sabes, lo que es esto, sabes lo que es luchar en esta carrera y, también, sabes cómo conseguir las cosas. Espero que este paso que estoy dando sea de inspiración para que culmines con éxito esta carrera, estoy cien por ciento seguro que lo harás mejor.

CADA UNO DE MIS LOGROS VA POR USTEDES

AGRADECIMIENTO

A mis asesores, Dra. Maj Britt Mostue y MSc, José Ignacio Pino. Gracias por compartir conmigo sus conocimientos y tener confianza en este trabajo.

Al Ing. Gerardo Díaz, mi tutor industrial. Gracias por compartir conmigo todos y cada uno de los momentos en la empresa y, más aún, por mantenerse siempre a mi lado.

Gracias a CVG BAUXILUM, por permitirme llevar a cabo esta investigación dentro de sus instalaciones, en especial, a la Superintendencia de Lado Blanco (ingenieros Enio Rodríguez, Roco Mendoza, Jesús Cabrera, Jesús Alcalá, Guzmán Lugo, Nelson Angulo; los técnicos César Rivas, Omar Vásquez y Pedro Pérez), y por invitarme a formar parte de su equipo de trabajo, enseñándome cosas maravillosas.

Jesús Ruiz y a Rosa Sánchez. Gracias por tan gran ayuda: me dieron y crearon para mí un ambiente de mucha confianza; sus consejos y sus palabras estarán siempre en mi corazón.

A mis padrinos, Helena Jiménez y Juan Oliveros. Gracias por confiar en mí y darme su apoyo en todos mis momentos, espero que disfruten este logro tanto como yo.

A mis compañeros de estudio, que compartieron conmigo grandes aventuras en esta carrera, gracias.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Elementos presentes en los condensados de proceso de la empresa CVG BAUXILUM CA.	20
Tabla 2. Características técnicas y condiciones operacionales de la resina de intercambio iónico aniónica Tulsion A-23.....	22
Tabla 3. Características técnicas y condiciones operacionales de la resina de intercambio iónico catiónica Diaion SK- 110.	22
Tabla 4. Metas trazadas por la empresa CVG BAUXILUM para las aguas de calderas y las concentraciones iniciales obtenidas experimentalmente.	25
Tabla 5. pH y conductividad de las muestras recolectadas en el área 39 de enfriamiento por expansión instantánea.....	26
Tabla 6. Caracterización realizada a 11 muestras del condensado de proceso sin tratar, recolectadas en el área 39 de enfriamiento por expansión instantánea.	27
Tabla 7. pH y conductividad de las muestras luego de aplicarse intercambio iónico.....	30
Tabla 8. Concentraciones de los contaminantes removidos después del tratamiento de intercambio iónico.....	31
Tabla 9. Eficiencia del tratamiento (porcentaje de remoción de contaminantes) calculado a través del uso de las concentraciones iniciales y finales de los iones presentes.	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de las etapas más importantes del proceso Bayer.....	2
Figura 2. Proceso Bayer en todas sus etapas.....	7
Figura 3. Regeneración en corriente.	13
Figura 4. Regeneración en contracorriente.	14
Figura 5. Regeneración en flujos divididos.....	15
Figura 6. Representación del paso del agua durante el proceso de purificación.....	29
Figura 7. Concentración de sílice antes y después del tratamiento.....	32
Figura 8. Concentración de hierro antes y después del tratamiento.....	34
Figura 9. Concentración de dureza antes y después del tratamiento.....	34
Figura 10. Concentración de aluminio antes y después del tratamiento.	36
Figura 11. Concentración de sodio antes y después del tratamiento.	37
Figura 12. Sistema de intercambio iónico propuesto.....	39



**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN LOS CONDENSADOS DE LAS
CALDERAS DE VAPOR DE CVG BAUXILUM, CA
(Modalidad: Investigación)**

**Autor:
Br. Fernando Luis Marín Jiménez**

RESUMEN

Con el fin de eliminar los iones interferentes en los condensados de proceso de las calderas de vapor de la empresa CVG BAUXILUM, se prepararon columnas de intercambio iónico compuestas con resinas aniónicas y catiónicas para la purificación de esta agua. Las concentraciones de los metales se cuantificaron mediante espectrometría de emisión óptica, acoplado inductivamente a un plasma (ICP - OES); para ello, se realizaron caracterizaciones antes y después de aplicarse el tratamiento químico. Los resultados obtenidos por el análisis de las muestras de estas aguas industriales en el ICP - OES, arrojaron la presencia efectiva de iones metálicos: Al^{3+} , Fe^{3+} , Na^+ , Si^{2+} , Ca^{2+} y Mg^{2+} . De acuerdo a los valores obtenidos, luego de aplicarse la purificación, se reflejó una reducción de los iones presentes en los condensados de proceso. Las concentraciones promedios de los iones fueron: el Si se redujo en 91,86% (de 1,2533 mg/l a 0,1026 mg/l); el Al redujo en 99,82% (de 131,88 mg/l a 0,2260 mg/l), el Na redujo en 99,80% (de 240,66 mg/l a 0,4862 mg/l). Sin embargo, el Fe aumentó un 151,88% (de 0,0266 mg/l a 0,0670 mg/l) y la dureza total aumentó un 226,25% (de 0,4411 mg/l a 1,4391 mg/l); aunque este incremento es notorio, la calidad del agua no se ve afectada para los fines de esta empresa. Estos nuevos niveles corroboran las interacciones existentes entre los grupos funcionales de las resinas y los iones contaminantes en el agua.

Palabras Claves: Intercambio Iónico, Condensado de Proceso, Tratamiento de agua.

INTRODUCCIÓN

La Corporación Venezolana de Guayana (CVG) fue creada el 29 de diciembre de 1960, y nace como ente que se constituirá en rector y artífice de la promoción, creación y control de las empresas básicas, para el aprovechamiento nacional de los recursos con miras al desarrollo económico-social de la región. En 1974, surge la idea de exploración para crear INTERALUMINA y es el 25 de noviembre de 1977, cuando se constituye la empresa Interamericana de Alúmina (CVG INTERALÚMINA) con la participación mayorista del Fondo de Inversiones de Venezuela (FIV) y la corporación suiza Swiss Aluminium. En 1983, el hidróxido de sodio y la bauxita son introducidas en los circuitos del proceso de planta y es puesta en marcha la primera línea de producción. En marzo, se produce la primera alúmina metalúrgica del país y el 26 de abril fue inaugurada oficialmente la planta, concebida con los mayores avances tecnológicos para extraer alúmina tipo arenosa de la bauxita.

En 1979, se creó la empresa CVG Bauxita Venezolana CA (BAUXIVEN), con la misión de explotar el yacimiento de bauxita ubicado en Los Pijiguaos, siendo sus principales accionistas la CVG y Ferrominera Orinoco. Con una capacidad instalada de producción anual de 6 millones de toneladas métricas de bauxita, permitiéndole a BAUXIVEN satisfacer la demanda total de INTERALÚMINA pero, debido a las necesidades económicas del país, se inició un proceso de privatización con la finalidad de forjar una nueva realidad en el sector aluminio. Es aquí donde nace CVG BAUXILUM CA como un ente que constituye la unificación de tres grandes empresas que forman parte de la cadena del aluminio del país, las cuales son: BAUXIVEN, INTERALÚMINA y VENALUM. La primera aporta a Interalúmina el mineral de bauxita extraído de Los Pijiguaos, zona ubicada al occidente del estado Bolívar. Interalúmina refina la bauxita para obtener la alúmina y VENALUM,

utilizando energía eléctrica, reduce la alúmina para obtener el aluminio. De esta manera, se integró verticalmente la industria del aluminio.

Actualmente, la empresa CVG BAUXILUM, aplicando el proceso Bayer, transforma el mineral bauxita (rico en óxido de hierro e hidratos de aluminio) en alúmina de grado metalúrgico. Este proceso es netamente químico y consiste en la digestión de la bauxita previamente molida, con alta presión y temperatura, utilizando hidróxido de sodio, para, luego, retirarle las impurezas (arenas y lodos). La alúmina se obtiene a partir del hidróxido de aluminio cristalizado, presecado y, luego, calcinado (1).

Este proceso se define en seis pasos de suma importancia para la producción de alúmina dentro de la empresa, como se muestra en la figura 1.

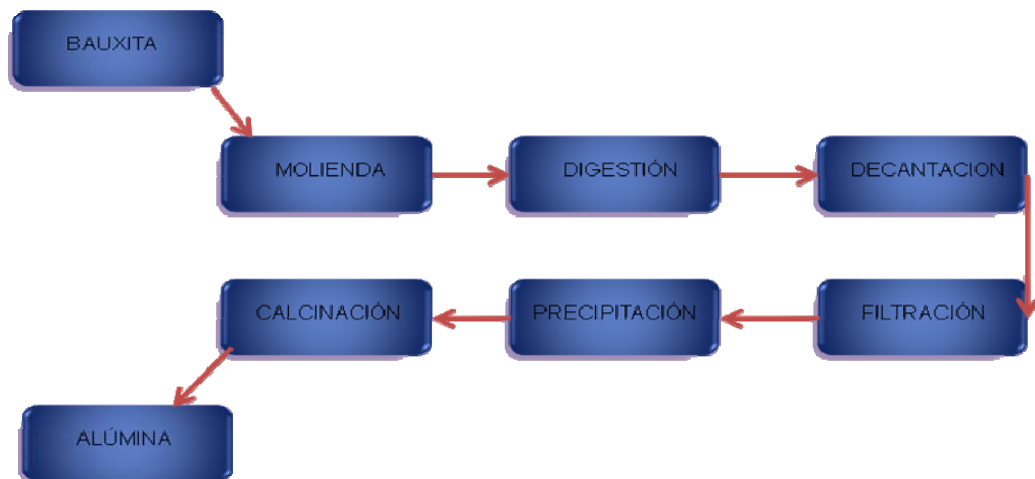
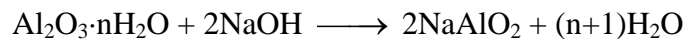


Figura 1. Representación esquemática de las etapas más importantes del proceso Bayer.

Molienda de la bauxita. En esta etapa, la bauxita se somete a una operación de trituración. El tamaño inicial de la bauxita puede ser grande, pero a la salida, su tamaño debe ser menor a 1 cm. Posterior a la molienda, se mezcla con solución pobre de alúmina (Al_2O_3) caliente, obteniéndose, así, un aglutinado con tamaño entre 0,3 y 2 mm, necesario para asegurar la reacción entre la bauxita y el hidróxido de sodio en la siguiente etapa (1).

Digestión de la bauxita. La reacción principal que ocurre en esta etapa es la siguiente:

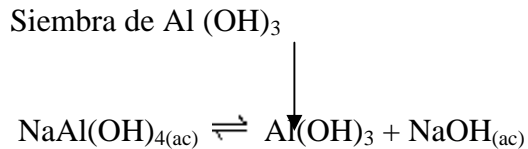


El ataque de la bauxita se realiza a una presión de 4 atmósferas y una temperatura de 140°C . Si se trata de alúmina trihidratada, los factores de operación son menos severos que cuando la bauxita contiene alúmina monohidratada, debiéndose esto a que la alúmina trihidratada es termodinámicamente inestable con respecto a la monohidratada y, por lo tanto, posee una mayor solubilidad, generándose, así, menos gasto para este subproceso. Durante esta fase de operación, la suspensión de la bauxita disuelta es atacada con hidróxido de sodio (NaOH). El producto de esta reacción es la formación de una solución que contiene aluminato de sodio (NaAlO_2) e impurezas sólidas constituidas por óxidos de hierro, titanio y silicio llamados "lodos rojos" (1).

Decantación y filtración. El material no soluble resultante de la digestión (lodos) es decantado de la solución de aluminato de sodio (NaAlO_2). La solución es filtrada y enfriada a una temperatura aproximada de 75°C para que precipite la alúmina en forma de hidrato (1).

Precipitación. A pesar de bajar la temperatura de la solución a unos 75°C ,

aproximadamente, es difícil que se produzca una precipitación espontánea, por lo que, en esta etapa, se requiere de una siembra de cristales de $\text{Al}(\text{OH})_3$, los cuales se adicionan de una forma controlada a objeto de obtener una granulometría deseada. La reacción que rige esta etapa es:



El equilibrio de esta reacción tarda mucho en alcanzarse y el rendimiento de la misma depende de varios parámetros, como son la rapidez de precipitación (factor dependiente de la temperatura), la superficie inicial de la semilla, la concentración de alúmina en cierto tiempo y la concentración de alúmina en el equilibrio. La combinación óptima de estos parámetros proporciona las condiciones que permiten obtener una textura de grano adecuado, así como una mayor cantidad y producción de hidrato de granos gruesos (1).

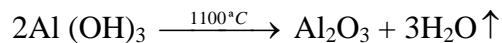
Para obtener las condiciones más favorables para el proceso, se debe tener una temperatura relativamente alta al comienzo de la precipitación, un tiempo óptimo, un tamaño de semilla que influya sobre la superficie activa y el número de núcleos críticos. Así mismo, se debe trabajar con la mayor sobresaturación de alúmina y de hidróxido de sodio posible, sin que esto afecte la calidad del producto en la etapa de aglomeración (1).

La precipitación transcurre a partir de la reestructuración de iones tetrahidróxido de aluminio en solución, formando cristales octaédricos de gibbsita. La misma tiene lugar cuando se le adicionan partículas finas de hidrato a la solución, lo cual cataliza el proceso de nucleación y aglomeración, ya que en esta etapa la reacción se debe a un fenómeno de superficie entre la semilla y la solución, por lo

tanto, desde el mismo instante en que se inicia la precipitación de alúmina, las partículas migran de la solución de aluminato de sodio a la superficie del hidrato (1).

Otra nucleación que podría presentarse en los precipitadores es la nucleación secundaria, la cual está relacionada con la formación de pequeñas partículas ultrafinas, resultantes del rompimiento de partículas de mayor tamaño, ocasionado por la colisión entre ellas. Este fenómeno está estrechamente relacionado con el perfil de sobresaturación de la solución rica en aluminato de sodio, que se maneja a través de los precipitadores (1).

Calcinación. El hidrato producto de la precipitación es lavado, secado y posteriormente calcinado. La reacción es la siguiente:



La calidad de la alúmina depende de la etapa final del proceso Bayer, la calcinación, la cual está condicionada, esencialmente, por un rango de temperatura de 1100°C a 1200°C para obtener un producto de calidad industrial (1). En la figura 2 se observa el proceso Bayer en todas sus etapas, por ende, los seis procedimientos antes descritos.

El proceso Bayer se caracteriza por ser un proceso continuo, donde la producción de vapor es un factor de suma importancia. Cabe destacarse que las aguas naturales presentan gran cantidad de impurezas que no son recomendables para los usos industriales a los cuales se destinan. Las impurezas presentes en el agua se clasifican, generalmente, en sólidos suspendidos y sólidos disueltos. Los sólidos suspendidos (arena, arcilla, restos orgánicos, entre otros.) no se disuelven en el agua y pueden ser separados de ésta, por procesos físicos (filtración y decantación). Por otra parte, los sólidos disueltos son de naturaleza inorgánica y los más abundantes son los

bicarbonatos, sulfatos y cloruros de calcio, magnesio y sodio, así como también sales de hierro y de magnesio, nitratos, sílice y ácidos minerales. Los sólidos disueltos se disocian en el agua formando iones. Los iones pueden ser removidos del agua mediante procesos fisicoquímicos, tales como asentamiento con cal en frío y caliente, ósmosis inversa, destilación e intercambio iónico, entre otros (2, 3, 4).

El objetivo principal del tratamiento de agua es eliminar las impurezas, cuerpos sólidos en suspensión y compuestos, que, de una u otra forma, se depositarían como incrustaciones o capas aislantes en las superficies de los tubos de transmisión de calor, o bien serían arrastrados por el vapor a otras partes del sistema, de modo que esta agua pueda ser usada satisfactoriamente en las calderas de vapor.

Estas calderas son sistemas a presión en que el agua es transformada en vapor como producto final, por cesión de calor generado por una fuente a temperatura superior. En algunos diseños, el agua fluye a través de los tubos o serpentines y el calor es aplicado al exterior. Este tipo de calderas se les conoce como calderas acuotubulares. En otras calderas, los tubos o tiros de chimeneas están inmersos en el agua y el calor pasa a través del interior de los tubos denominándose calderas humotubulares (2, 3).

El agua de alimentación de una caldera debe ser debidamente acondicionada, en caso contrario puede generar problemas que involucran graves daños y gastos de mantenimiento. Las incrustaciones, corrosión ácida y corrosión por oxígeno son unos de los principales factores que afectan el funcionamiento normal de las calderas dentro de las empresas; éstos ocasionan sobrecalentamiento, restricciones en la circulación del agua y fisuras en el grano del acero y el metal descarburizándolo para, así, debilitarlo y romperlo, disminuyendo la eficiencia de la caldera (2, 3).

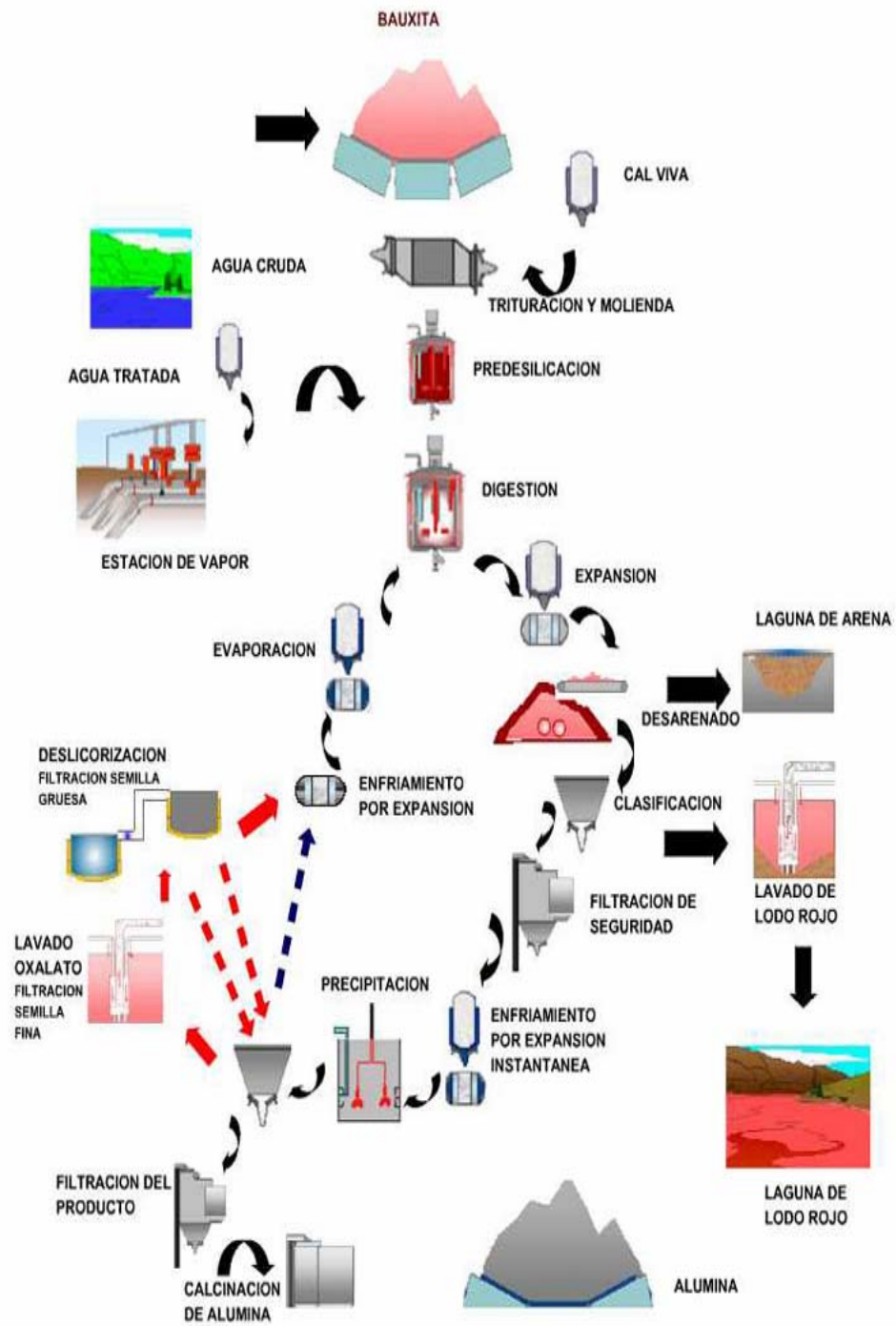


Figura 2. Proceso Bayer en todas sus etapas.

CVG BAUXILUM, en este proceso, emplea calderas acuotubulares. El agua de alimentación para estas calderas se almacena, usualmente, en un tanque, llamado "de relleno" o "reposición", de manera que se tiene siempre disponible un volumen de agua suficiente, el cual se mantiene a un nivel constante por medio de una válvula flotadora, y de donde, luego, una bomba de alta presión saca el agua del tanque y la descarga en la caldera. Debido a que la mayoría de estas calderas operan a presiones más altas que las del suministro de agua, la bomba debe elevar la presión del agua de alimentación por encima de la presión de operación de la caldera.

El vapor limpio generado es agua pura en forma de gas que, al enfriarse, se condensa y se le denomina "condensado".

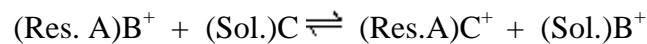
Sin embargo, en la empresa CVG BAUXILUM, a pesar de que el condensado de proceso proviene de agua evaporada de las áreas térmicas de la planta, posee un contenido de alúmina disuelta y otros iones interferentes, lo que impide que éste sea utilizado en las calderas de vapor. Una de las maneras de eliminar estos iones, es el intercambio iónico, donde se emplea como base principal columnas de intercambio iónico (resinas de intercambio iónico) como matrices sólidas que contienen sitios activos o grupos ionogénicos con carga electrostática, positiva o negativa, neutralizada por un ion de carga opuesta (contraión) (3, 5).

En principio, el intercambio iónico es una reacción química en la que los iones móviles libres de un sólido se cambian por distintos iones de carga similar de una disolución. Para lograr esto, se usan resinas de intercambio iónico, las cuales son sustancias granuladas insolubles en agua, que llevan en su estructura molecular iones ácidos o básicos susceptibles a ser intercambiados sin modificación aparente de su estado físico. También, son adecuadas para la eliminación de estas impurezas, ya que poseen una alta capacidad para intercambiar los iones que se encuentran en bajas concentraciones, son estables y se regeneran fácilmente. Los efectos de la

temperatura son, en su mayoría, insignificantes, y el proceso es excelente tanto para grandes como pequeñas instalaciones (6).

Los intercambiadores iónicos se clasifican en (a) catiónicos y (b) aniónicos, según sea la naturaleza del ion a intercambiar y en resinas tipo gel, macroporosas e isoporosas según su estructura de red (2, 3).

Las resinas intercambiadoras de cationes contienen cationes libres que pueden ser intercambiados por los cationes de una solución:



Si el equilibrio es desplazado totalmente hacia la derecha, el ion C^+ se fija completamente. Si la solución contiene varios iones (C^+ , D^+ , E^+), el intercambiador mostrará afinidades diferentes por cada uno de ellos, permitiendo, de esta manera, su separación.

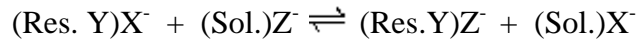
Las resinas catiónicas de ácido fuerte se pueden clasificar en:

Resinas catiónicas de sodio: eliminan la dureza del agua por intercambio de sodio por el calcio y el magnesio (2, 6, 7).

Resinas catiónicas de hidrógeno: pueden eliminar todos los cationes (calcio, magnesio, sodio, potasio, entre otros) por intercambio con hidrógeno (2, 6, 7).

Resinas catiónicas de ácidos débiles: eliminan los cationes que están asociados con bicarbonatos.

En el caso de las resinas aniónicas, el intercambio tiene lugar entre el ion móvil de la resina y el ion negativo de la solución:



Las resinas aniónicas de ácido fuerte se pueden clasificar en:

Resinas aniónicas de bases fuertes: eliminan todos los aniones. Su uso se ha generalizado para eliminar aniones en bajas concentraciones, tales como: carbonatos y silicatos (2, 6,7).

Resinas aniónicas de base débil: eliminan con gran eficiencia los aniones de los ácidos fuertes, tales como sulfato, nitrato y cloruro (2, 6,7).

Por otra parte, los tipos de resinas de intercambio iónico según su estructura de red son:

Resinas microporosas: presentan tamaños de poro relativamente pequeños. En estas resinas, el fenómeno de hinchamiento (*swelling*) es muy importante, ya que ocurre en mayor o menor medida en función del porcentaje de agente entrecruzante empleado durante la polimerización y del disolvente en el que se encuentre la resina (2, 6, 7).

Resinas macroporosas: también llamadas macroreticulares. Durante la síntesis de estas resinas a partir de sus monómeros, se utiliza un co-solvente que actúa interponiéndose entre las cadenas poliméricas, creando grandes superficies internas. Este disolvente se elimina, una vez formada la estructura rígida del polímero. Las perlas tienen una relación área/volumen mayor que las resinas tipo gel y, por tanto,

mayor capacidad de intercambio. La estructura macroreticular favorece la difusión de los iones, mejorando, por tanto, el intercambio (2, 6, 7).

Resinas isoporosas: se caracterizan por tener un tamaño de poro uniforme, con lo que aumenta la permeabilidad de los iones en el interior de la red. Son resinas de alta capacidad, regeneración eficiente y de coste más bajo que las resinas macroporosas (2, 6, 7).

La mayor parte de los materiales de esferas de intercambio iónico se fabrican usando un proceso de polimerización de suspensión, que utiliza estireno y divinilbenceno (DVB), ambos líquidos en un principio, se colocan en un reactor químico con más o menos la misma cantidad de agua. El reactor químico tiene un agitador que comienza a mezclar el estireno y el DVB y empiezan a formar grandes glóbulos de material. Al aumentarse la velocidad de agitación, los glóbulos se dividen en gotitas más pequeñas hasta alcanzar un tamaño de más o menos un milímetro. El DVB es un agente entrecruzante que les proporciona a las esferas su fortaleza física, y sin el cual el estireno sería soluble en el agua. La esfera de poliestireno-DVB necesita ser químicamente activada para funcionar como material de intercambio iónico. Los grupos activados son ligados para proporcionarle funcionalidad química a la esfera. Cada grupo activo posee una carga eléctrica fija, la cual es balanceada por un número equivalente de iones de carga opuesta, los cuales tienen la libertad de intercambiarse con otros iones de la misma carga. Las resinas de intercambio iónico poseen una capacidad que es medida como la masa de iones que pueden fijarse por unidad de volumen del intercambiador considerado y presentan mayor afinidad por un ion que por otro. Este fenómeno se le conoce como selectividad y depende de las interacciones electroestáticas que se establezcan entre el ion y el intercambiador y de la formación de enlaces con el grupo ionogénico (6, 7).

Los intercambiadores iónicos tienen parámetros fisicoquímicos característicos para su funcionamiento:

Capacidad de intercambio: se define como la cantidad de iones que una resina puede intercambiar en determinadas condiciones experimentales. Depende del tipo de grupo activo y del grado de entrecruzamiento de la matriz (6, 7).

Capacidad específica teórica: se denomina, así, al número máximo de sitios activos del intercambiador por gramo. Este valor suele ser mayor que la capacidad de intercambio, ya que no todos los sitios activos son accesibles a los iones en disolución (6, 7).

Selectividad: propiedad de los intercambiadores iónicos por la que un intercambiador muestra mayor afinidad por un ion que por otro. La selectividad depende de las interacciones electrostáticas que se establezcan entre el ion y el intercambiador y de la formación de enlaces con el grupo ionogénico. La regla principal es que un intercambiador preferirá aquellos iones con los que forme los enlaces más fuertes (6, 7).

El objetivo principal de estas resinas es intercambiar ciertos tipos de iones indeseables que están en el agua por iones deseables que están presentes en la resina, pero, como se sabe, el intercambio es un proceso continuo y reversible, por lo cual la sustancia intercambiadora puede ser regenerada para su nueva utilización y reiniciar el ciclo. Existen tres tipos de regeneración: en cocorriente, en contracorriente y en flujos divididos.

Regeneración en cocorriente

La figura 3 muestra la regeneración en cocorriente aplicada a las resinas de intercambio iónico, luego de aplicarse los tratamientos químicos.

Antes de la regeneración: los iones A son desplazados y reemplazados por los iones B.

Durante la regeneración: los iones B son desplazados y reemplazados por los iones A en el mismo sentido de flujo de la operación normal.

Después de la regeneración: como la cantidad de regenerante es limitada, los iones B no son completamente removidos y la parte inferior no es regenerada completamente, provocando fugas de iones durante el siguiente ciclo de operación normal (6, 7,8).

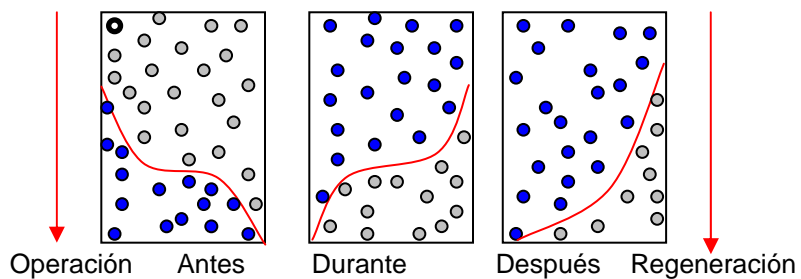


Figura 3. Regeneración en corriente.

Regeneración en contracorriente

La figura 4 explica los pasos a seguir para aplicarse regeneración en contracorriente a resinas de intercambio iónico, luego de aplicarse los tratamientos químicos.

Antes de la regeneración: los iones A son desplazados y reemplazados por iones B.

Durante la regeneración: los iones B son desplazados y reemplazados por los iones A en sentido contrario al de flujo de la operación normal.

Después de la regeneración: como la cantidad de regenerante es limitada, los iones B no son completamente removidos y la parte superior no es regenerada completamente, provocando fugas de iones durante el siguiente ciclo de operación normal (6, 7,8).

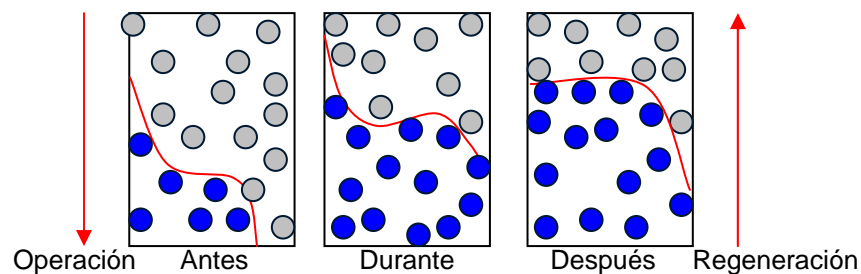


Figura 4. Regeneración en contracorriente.

Regeneración en flujos divididos

La figura 5 representa la regeneración en flujos divididos. Esta aplica regeneración en cocorriente y en contracorriente al mismo momento de regenerarse la resina de intercambio iónico, luego de los tratamientos químicos.

Antes de la regeneración: los iones A son desplazados y reemplazados por iones B.

Durante la regeneración: los iones B son desplazados y reemplazados por los iones A en el mismo sentido y en sentido contrario al flujo de operación.

Después de la regeneración: la capa inferior de la resina es la primera en ser regenerada, quedando los iones B remanentes en la parte superior de la misma. De aquí que se obtenga una mejor calidad de agua durante el siguiente ciclo de operación normal (6, 7,8).

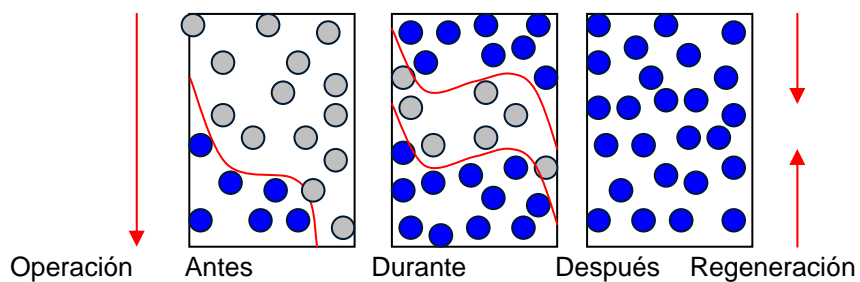


Figura 5. Regeneración en flujos divididos.

Datos aportado por CVG BAUXILUM afirman que el condensado de proceso producido en las áreas térmicas de la planta posee alúmina disuelta, además de otros iones interferentes.

El uso de resinas de intercambio iónico y la aplicación de intercambio iónico en condensados de procesos en la empresa, permitirá la recirculación del agua industrial

a otras áreas, por tal motivo, en este trabajo de investigación se propone el uso del intercambio iónico como un método fisicoquímico, que permita eliminar los contaminantes en los condensados de las calderas de vapor y en las líneas de producción, a fin de que estas aguas o condensados puedan llegar a otras áreas, puedan ser recuperados, reutilizados y se logren abaratar los costos inherentes al tratamiento de aguas que fluyen a las calderas de CVG BAUXILUM, ya que este flujo de reposición en las calderas representa el 33% de vapor producido y una pérdida grande para la empresa.

METODOLOGÍA

La ejecución de este trabajo se fundamentó en el análisis a muestras de aguas industriales con el fin de observar los cambios y efectos que se producían luego de aplicarse el tratamiento de purificación a través de intercambio iónico. Las muestras analizadas procedían de los condensados de procesos del área de enfriamiento por expansión instantánea A-39. Ésta es un área donde los condensados provenientes del área 38, filtración de seguridad, se enfrían para optimizar la precipitación de los hidratos de alúmina, como se representó en la figura 2.

Muestreo

Se realizó un muestreo puntual o específico: se tomaron 11 muestras representativas del agua proveniente directamente de la red contenedora del condensado de proceso (área 39, Enfriamiento por Expansión Instantánea), a una temperatura que fue en descenso desde el primer contenedor (V-39-1) hasta el último (V-39-4) desde 104°C a 75°C donde permaneció estable. Posteriormente, fueron trasladadas a los laboratorios analíticos del área (Laboratorio de Vía Húmeda y Laboratorio de Tratamiento de Aguas), bajo condiciones apropiadas de preservación.

Las muestras fueron contenidas en recipientes herméticos, previamente curados, donde, luego, se sometieron a condiciones ambientales para la determinación de parámetros fisicoquímicos y químicos tales como: pH, conductividad, dureza, aluminio, hierro, sílice y sodio.

Para la realización de los ensayos, se utilizaron equipos y materiales correspondientes a los Laboratorios de Vía Húmeda, de Tratamiento de Aguas, de

CVG BAUXILUM y al Laboratorio de Hidrogeoquímica del Departamento de Química Núcleo de Sucre de la Universidad de Oriente.

Después de los ensayos de intercambio iónico, se volvieron a medir los mismos parámetros fisicoquímicos y químicos para detectar la eficiencia del proceso.

Análisis De Las Aguas

PH y conductividad

El pH-metro es un instrumento cuya principal utilidad es la de medir el pH de una disolución. El instrumento en sí consta de un milivoltímetro de corriente continua, un electrodo de referencia y un electrodo de vidrio, llamado así por estar formado por una fina membrana de vidrio especial que es sensible a la concentración, o más correctamente, actividad, de los iones hidrógeno de las disoluciones. La medida del pH de una disolución se realiza introduciendo el electrodo en la misma, creándose una diferencia de potencial medida por el milivoltímetro, que se encuentra calibrado para poder leer directamente en unidades de pH.

Por otra parte, la conductividad eléctrica es un parámetro sumatorio para sustancias disueltas disociadas. La magnitud de la misma depende de la concentración y del grado de disociación de los iones, así como de la temperatura y de la velocidad de migración.

En este trabajo se determinaron medidas de pH y conductividad *in situ* usando un pH-metro portátil marca Hanna modelo HI251 \pm 0,5 y un conductímetro digital marca HACH Sension 5 \pm 0,1. Las muestras colectadas directamente de la red se dejaron en reposo hasta que descendiera la temperatura, posteriormente, se realizaron las mediciones con los equipos previamente calibrados.

Caracterización con el plasma de emisión óptica (ICP – OES)

Los análisis cuantitativos de las muestras líquidas se determinaron por espectroscopia de emisión de plasma inductivamente acoplado (ICP – OES), determinándose Na, Si, Fe, Al, Ca y Mg. Para la determinación de estos elementos químicos se prepararon estándares en concentraciones a nivel de miligramos por litro (mg/l), utilizándose sales de los elementos químicos a determinarse. De igual manera, se usaron estándares de calibración para cada elemento para así poder determinarlo.

Un plasma es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones, con carga neta cero. En el plasma de argón, empleado frecuentemente en los análisis de emisión atómica, los iones argón y los electrones son las principales especies conductoras, aunque los cationes de la muestra, también, están presentes en menor cantidad. Una vez formados los iones de argón en un plasma, son capaces de absorber la energía suficiente de una fuente externa como para mantener la temperatura a un nivel tal que la posterior ionización sustente el plasma indefinidamente. La temperatura puede llegar a ser hasta de 10000 K.

La fuente de plasma de acoplamiento inductivo es una antorcha que consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluyen corrientes de argón. La ionización del argón que fluye se inicia por medio de una chispa que proviene de una bobina. Los iones resultantes y sus electrones asociados interactúan con el campo magnético oscilante producido por la bobina de inducción.

La introducción de la muestra líquida, en este caso, el condensado de proceso en el sistema es en forma de aerosol mediante un nebulizador. Una vez que la muestra alcanza el plasma, los iones de la muestra son excitados y revertidos espontáneamente a un estado de energía menor, emitiendo un fotón.

La luz emitida por la fuente emisora de plasma es enfocada a la ranura de entrada del sistema óptico. Después de pasar a través de la ranura de entrada, la luz es dispersada por una rejilla de difracción. Una gama estrecha de ondas dispersadas pasan por la rejilla de salida y caen en un detector.

El detector convierte la energía lumínica en corriente eléctrica, y la magnitud de la corriente es proporcional a la intensidad de la luz. La corriente es integrada sobre un periodo de tiempo predefinido y es medido por el circuito detector y pasa a la computadora.

La longitud de onda de la luz medida por el detector es controlada, ajustando el ángulo de difracción de la rejilla relativo al haz de luz incidente. En un escaneo, las características de longitud de onda de emisión atómica de la muestra son medidas.

Para obtener una mayor precisión y exactitud de los elementos químicos, se prepararon patrones por separado y curvas de calibración para cada uno de ellos.

Tabla 1. Elementos presentes en los condensados de proceso de la empresa CVG BAUXILUM CA.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Concentración de estándares (mg/l)
Na	330,000	20, 40, 60, 1000 y 2000
Si	288,158	0,1; 0,2; 1; 4; 6; 10 y 20
Fe	259,937	0,01 y 0,2
Al	394,461	10, 20, 30, 100, 300, 500 y 1000
Ca	317,933	0,01; 0,03; 0,1; 0,7; 1; 2; 3 y 4
Mg	280,271	0,01; 0,03; 0,1; 0,7; 1; 2; 3 y 4

Los parámetros que se utilizaron y se mantuvieron constantes durante todo el análisis para el control de plasma fueron los siguientes:

Flujo del gas argón: Plasma: 15 l/min
Auxiliar: 0,2 l/min
Nebulizador: 0,8 l/min

Fuente de poder para el generador de frecuencia: 1300 W

Proporción de flujo de la bomba peristáltica: 1,5 ml/min

Se mantuvo constante el tiempo de aspiración hasta que ésta llegaba al plasma que fue de 1 minuto, aproximadamente. El equipo que se utilizó fue un espectrómetro de emisión marca Spectro, modelo Spectro Flame.

Intercambio Iónico

Una vez realizada la caracterización y conocido el balance iónico del condensado de proceso, se procedió a la aplicación del tratamiento químico. Para esto, fue necesario empaquetar columnas de intercambio iónico usando buretas de 50 ml, con algodón o lana en la punta, a modo de soporte y contención.

Para el empaquetamiento de la columna aniónica se le agregó a la bureta, con el algodón ya contenido, 10 g de resina Tulsion A-23 con agua desionizada de modo que al compactarse no quedara espacio o aire dentro de ella.

De la misma manera, se empaquetó la columna catiónica; se le agregó aproximadamente 10 g de resina Diaion SK-110, con el mismo principio, para que quedara bien compactada.

Tabla 2. Características técnicas y condiciones operacionales de la resina de intercambio iónico aniónica Tulsion A-23.

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS	
Tipo:	Resina aniónica base fuerte
Matriz:	Poliestireno reticulado
Grupo funcional:	Amina cuaternaria
Forma física:	Esferas perfectas
Forma iónica:	Cloruro
Tamaño de partícula:	0,3 – 1,2 nm
CONDICIONES OPERACIONALES TÍPICAS	
Temperatura operacional:	80 – 120°C
Regenerante:	NaOH
Concentración del regenerante:	2 – 10%

Posterior a esto, a la resina catiónica empaquetada, se le hizo pasar soluciones de H_2SO_4 a diferentes concentraciones (desde 10 a 4%) con flujo de 1 gota/s hasta observarse un cambio de pH de 1 unidad. Se dejó la resina con solución ácida, de modo que los iones sodio remanentes terminaran de salir completamente y se intercambiaran con iones hidronio.

Tabla 3. Características técnicas y condiciones operacionales de la resina de intercambio iónico catiónica Diaion SK- 110.

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS	
Tipo:	Resina catiónica ácido fuerte
Matriz:	Gel
Grupo funcional:	Ácido sulfónico
Forma física:	Esferas perfectas

Forma iónica:	Sodio
Tamaño de partícula:	0,3 – 1,2 nm

CONDICIONES OPERACIONALES TÍPICAS

Temperatura operacional:	80 – 120 °C
Regenerante:	H ₂ SO ₄
Concentración del regenerante:	4 – 16%

Para la resina aniónica empaquetada, se le hizo pasar soluciones de NaOH a diferentes concentraciones (desde 10 a 2%) con tiempo de residencia similar al de la resina catiónica. Esta solución se pasó hasta que no se produjo el precipitado blanco del AgCl al agregar unas gotas de AgNO₃ al agua saliente de la columna. Una vez realizado este ensayo, la resina se dejó con una solución de NaOH hasta que se produjo el intercambio total.

Realizado esto, se procedió a lavar ambas resinas con suficiente agua desionizada para eliminar los iones remanentes.

El tratamiento se inició cuando las muestras colectadas en el área 39 fueron pasadas por la primera columna de intercambio iónico (catiónica), gota a gota, cuidando el tiempo de residencia de la misma. Posteriormente, estas muestras se recolectaron y se vertieron en la segunda columna de intercambio iónico (aniónica), siguiéndose los mismos lineamientos. Esta agua se hizo pasar, nuevamente, para realizar comparaciones y medir la eficiencia del tratamiento realizado.

Porcentaje De Eficiencia De Las Resinas

Luego de realizarse la caracterización inicial del condensado, conocidas sus características y aplicado el tratamiento de intercambio iónico, se procedió a la

caracterización final, para, posteriormente, calcularse el porcentaje de eficiencia, el cual es una estimación estadística que midió la capacidad que tienen las resinas para intercambiar o remover los iones que estaban presentes en los condensados de proceso. La forma en que se realizaron los cálculos fue la siguiente:

$$\%_{\text{eficiencia}} = \frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}}{C_{\text{inicial}}} \times 100 \quad , \text{Donde: } C_{\text{inicial}} \text{ representa la}$$

concentración promedio inicial del ion a intercambiar y C_{final} la concentración promedio del ion intercambiado.

$$C_{\text{inicial}} = \frac{C_{i1} + C_{i2} + C_{i3} + \dots + C_{in}}{C_{in}} ,$$

$$C_{\text{final}} = \frac{C_{f1} + C_{f2} + C_{f3} + \dots + C_{fn}}{C_{fn}} , \text{ donde } C_{\text{inicial}} \text{ y } C_{\text{final}} \text{ representan las}$$

concentraciones iniciales y finales de los iones en los cálculos de los porcentajes de eficiencia.

RESULTADOS

Metas Trazadas En CVG Bauxilum

En la tabla 4, se pueden observar las concentraciones permitidas dentro de la línea de aguas industriales de CVG BAUXILUM y a través de la misma se puede comprobar el funcionamiento de los equipos en el área. En la última columna, se presentan las concentraciones promedios iniciales de los condensados en este trabajo.

Tabla 4. Metas trazadas por la empresa CVG BAUXILUM para las aguas de calderas y las concentraciones iniciales obtenidas experimentalmente.

PARÁMETRO	CONCENTRACIONES ACEPTADAS EN CVG BAUXILUM	CONCENTRACIONES RECOMENDADAS	CPI
pH	8,2 – 10,5	9,0 – 12,0	—
C (μmho)	0 – 144	No Reportado	—
Dureza (mg CaCO ₃ /l)	< 6,0	0 – 1	0,4411
Hierro (mg Fe ³⁺ /l)	0 – 4	0 – 1	0,0266
Silicio (mg Si ²⁺ /l)	0 – 7	0 – 1	1,2533
Sodio (mg Na ⁺ /l)	No Reportado	0 – 1	240,66
Aluminio (mg Al ³⁺ /l)	No Reportado	0 – 1	131,88

CPI: Concentración promedio inicial

A través de la tabla anterior, se pudo observar y comparar los niveles recomendados y los niveles aceptados en CVG BAUXILUM.

Las metas o concentraciones aceptadas en CVG BAUXILUM son establecidas por las gerencias encargadas en la producción de vapor dentro del proceso (Gerencia de Ambiente e Higiene, Gerencia de Estación de Vapor y Gerencia de Control de

Calidad y Proceso), con el fin de que se lleve a cabo el ciclo productivo basándose en lineamientos internos establecidos por la directiva de la empresa. Por otra parte, las concentraciones o metas expuestas por CVG BAUXILUM son comparadas con concentraciones recomendadas establecidas al momento de realizarse este trabajo y en ciertas normativas internas, en las cuales se establecen concentraciones mínimas de iones dentro de los condensados, con el fin de mantener un proceso óptimo. En ciertos casos, estos niveles reales han sufrido cambios debido al tiempo de vida de los equipos pertenecientes a las áreas térmicas de la empresa.

Condiciones Iniciales De Los Condensados

Medición de PH y conductividad a las muestras de condensados

A estas muestras colectadas, se les realizaron mediciones de pH y conductividad. La tabla 5 demuestra que el pH medido se encuentra dentro de los límites aceptados en CVG BAUXILUM, mientras que la conductividad para cada uno de los casos no lo está, esto debido a las elevadas concentraciones de los iones presentes en el condensado de proceso evaluado.

Tabla 5. pH y conductividad de las muestras recolectadas en el área 39 de enfriamiento por expansión instantánea.

Ensayos	Conductividad (µmhos)	pH
1	194	10,13
2	5764	10,13
3	305,2	10,23
4	230,5	10,42
5	234,5	10,45
6	NR	NR
7	2315	10,60
8	1598	10,30
9	146,5	10,04

10	1282	10,66
11	300,6	10,25

Caracterización Inicial

En la tabla 6, se presentan las concentraciones de los iones en los condensados de proceso antes de aplicarse el tratamiento de intercambio iónico. Como se puede observar, los valores obtenidos a través del método de espectroscopia de emisión de plasma, varían de ensayo a ensayo.

Tabla 6. Caracterización realizada a 11 muestras del condensado de proceso sin tratar, recolectadas en el área 39 de enfriamiento por expansión instantánea.

ENSAYO	Silicio (mg/l)	Hierro (mg/l)	Sodio (mg/l)	Aluminio (mg/l)	Dureza total (mg/l)
1	0,2086	0,0043	35,50	24,56	0,1602
2	5,5900	0,0262	1228	616,0	0,0970
3	0,4316	0,0231	79,10	53,10	0,2582
4	0,2752	ND	54,00	36,07	0,2712
5	0,3787	0,0183	60,00	42,38	0,3397
6	0,2143	0,0130	38,89	24,01	0,1761
7	2,6280	0,0162	530,0	273,1	0,3141
8	0,2846	0,0149	28,16	19,47	0,3447
9	0,2737	0,0045	51,10	21,94	0,0263
10	2,1600	0,1033	396,8	216,1	2,1650
11	0,9340	0,0684	145,8	124,0	0,7000
PROMEDIOS	1,2533	0,0266	240,66	131,88	0,4411

ND: No detectado

En la tabla 6, se nota que los ensayos 2, 7 y 10 presentaron alto nivel de iones, reflejo de la contaminación existente en estas aguas industriales, y las mismas se deben a: (a) incremento o disminución brusca de flujo de la solución rica en hidróxido de sodio y otros iones contaminantes, lo que ocasiona, también, un

incremento o disminución de las aguas en los contenedores de expansión, generando arrastre de iones hacia el vapor producido, contaminándose, así, el condensado; (b) por entrada de aire en el sistema de vacío (el área 39, tiene presión inferior a 0,9869 atmósfera o 10^5 Pa). Ésta es una presión negativa y cualquier entrada de aire afecta el perfil de presiones del área y el condensado) y (c) por tubos rotos en los intercambiadores de calor, ya que el condensado sólo se contamina cuando ocurren cambios de calles de intercambiadores de calor alterando la solución y, por ende, arrastra iones al vapor generado.

Tratamiento De Intercambio Iónico Realizado

El intercambiador o la resina de intercambio iónico se colocan en el interior de una columna vertical, a través de la cual fluye gradualmente la disolución a tratar.

La figura 6 representa esquemáticamente los iones intercambiados a través de las resinas de intercambio iónico para cada ensayo. En la primera etapa de este proceso, el agua contaminada con Ca, Mg, Fe, Al y Si, pasó a través de una resina catiónica (R-2H), donde se obtuvo como primer resultado agua libre de cationes con pH ácido, debido a la presencia del intercambio de iones hidronios para la producción de H_2CO_3 , H_2SO_4 , HCl y $HAIO_2$. El agua ácida proveniente de la primera etapa se hizo pasar a través de una segunda resina de intercambio aniónica donde se obtuvo la neutralidad debido a la producción de iones oxhidrilo del intercambiador. Esta agua producida se supone libre de iones y es considerada apta para la alimentación de calderas de vapor.

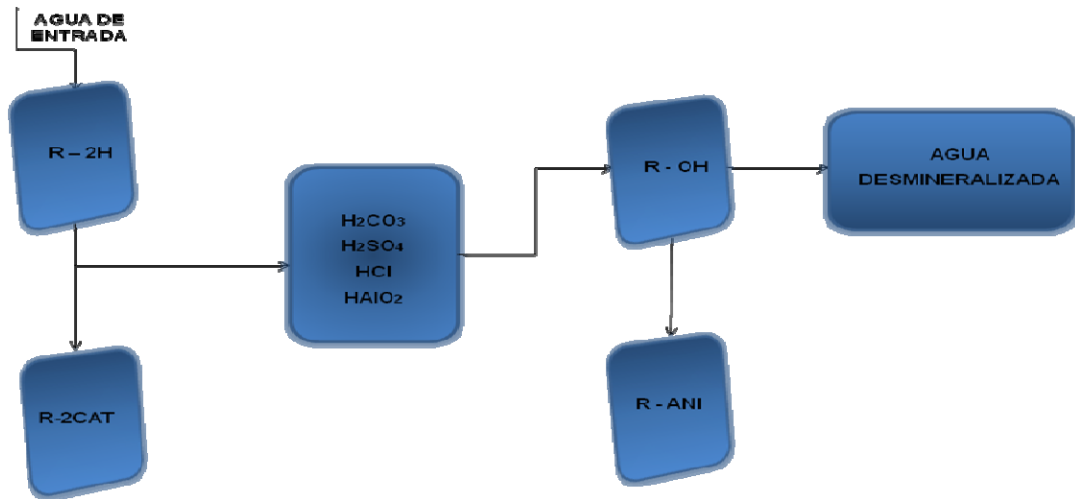


Figura 6. Representación del paso del agua durante el proceso de purificación.

Condiciones Finales Del Condensado

Medición de pH y conductividad a las muestras de los condensados después del tratamiento

En la tabla 7, se observa que disminuyeron los valores de pH y conductividad. Esta disminución se produjo debido a que descendieron las concentraciones de los iones presentes en los condensados, también, es notorio que el pH resultante de la purificación no se encuentra en el rango permitido, el mismo se encuentra en rango ácido, para ello es necesario un ajuste del mismo a través del uso de sustancias básicas que permitan regularlo dentro de esos parámetros y así controlarlo hasta los niveles permisibles en las metas aceptadas en CVG BAUXILUM CA.

Tabla 7. pH y conductividad de las muestras luego de aplicarse intercambio iónico.

Ensayos	Conductividad (μmhos)	pH
1	6,58	6,50
2	7,20	6,80
3	9,25	6,50
4	9,20	6,46
5	8,15	6,32
6	NR	NR
7	12,34	6,44
8	15,40	6,27
9	15,11	6,67
10	16,21	6,10
11	14,20	6,58

NR: No reportado

Caracterización final

Una vez realizada la caracterización inicial a las aguas contaminadas se procedió a su purificación a través de intercambio iónico, seguido a esto, se realizó la caracterización final de las mismas, con el fin de observarse la cantidad de iones removidos.

Tabla 8. Concentraciones de los contaminantes removidos después del tratamiento de intercambio iónico.

ENSAYO	Silicio (mg/l)	Hierro (mg/l)	Sodio (mg/l)	Aluminio (mg/l)	Dureza total (mg/l)
1	0,0670	0,0028	ND	ND	0,0983
2	0,0667	ND	1,2062	ND	1,9015
3	0,1002	ND	0,5415	ND	2,3115
4	0,0345	ND	0,1119	ND	0,6045
5	0,0043	ND	0,0898	ND	0,4466
6	0,0870	0,0324	0,4290	0,3420	0,8395
7	0,1050	0,0256	0,6249	0,3726	0,7407
8	0,0751	0,0437	0,1608	0,4182	0,8230
9	0,1410	0,0436	0,9922	0,4488	3,1210
10	0,2757	0,0550	0,2318	0,4182	3,4385
11	0,1708	0,0392	0,9602	0,4866	1,5115
PROMEDIOS	0,1026	0,0670	0,4862	0,2260	1,4391

ND: No detectado.

Se pudo observar que la concentración promedio de iones silicio (1,2533 mg/l) disminuyó considerablemente en comparación con la concentración promedio final (0,1026 mg/l), lo que demuestra la eficiencia y afinidad de la resina aniónica por este elemento. La eliminación de este contaminante en el condensado de proceso es un avance hacia la producción de vapor limpio, ya que se contaría con equipos libres de depósitos e incrustaciones. Tomando en cuenta las 2 primeras corridas, se puede detallar que para el silicio se redujo de 0,1416 mg/l a 0,0670 mg/l (en la muestra 1) y de 5,5233 mg/l a 0,0667 mg/l (en la muestra 2).

En la figura 7, se observa que las concentraciones iniciales alcanzaron hasta 5,59 mg/l, pero, a través del uso de intercambiadores iónicos, los valores llegaron a, inclusive, no ser detectados.

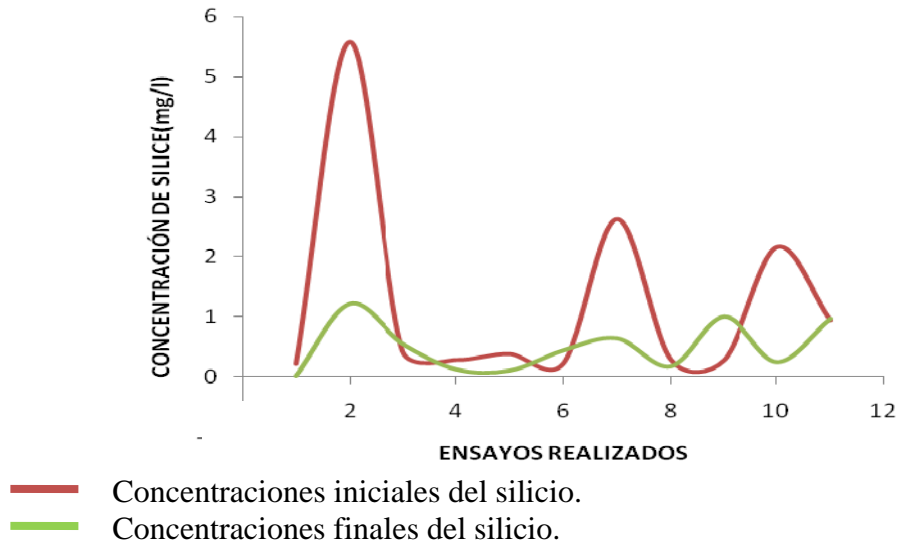


Figura 7. Concentración de sílice antes y después del tratamiento.

Una tendencia diferente demuestra los iones calcio, magnesio y hierro. Éstos presentaron un aumento en las concentraciones finales en comparación con las iniciales. Si se evalúan los promedios, el hierro tuvo aumento de 0,0266 mg/l hasta 0,0670 mg/l y los iones calcio y magnesio expresado como dureza total fueron de 0,4411 mg/l hasta 1,4391mg/l. Sin embargo, si se revisan los datos, corrida por corrida, se observa que en la muestra 1 se redujo la dureza del agua en 0,0619 mg/l mientras que para la muestra 2, se produjo un aumento de 1,8045 mg/l de iones calcio y magnesio. Este aumento se mantuvo, en mayor o menor grado, durante el resto de las corridas, este hecho pudiera atribuirse a varias razones:

1. A que las resinas, luego de cierto tiempo, se les aplicaron lavados químicos (no regeneración) para activar sus centros activos. Este lavado se realizó con agua desionizada para eliminar los iones remanentes, y se empezó después de la primera corrida. Como el aumento en los iones hierro, calcio y magnesio, empezó en la segunda corrida, se puede sospechar que el agua del lavado aportaría estos iones a la columna. Para certificar o sustentar esta suposición, se realizó un análisis a aguas desionizadas de lavados usadas. Según resultados arrojados por espectroscopia de emisión de plasma, se pudo observar la presencia de iones calcio, magnesio, zinc, cobre, y, en pequeñas proporciones, el hierro.
2. A la probabilidad de un mal funcionamiento de la resina catiónica, la cual, tal vez, no presentó afinidad hacia esos iones luego del lavado químico.
3. A que la columna fue empaquetada sin cálculos previos, por ende, el flujo sobrepasó la capacidad de intercambio de la resina.

En la figura 8, se puede observar que los iones hierro estaban inicialmente en poca proporción, existiendo momentos donde los mismos, prácticamente, no están presentes o no son detectados. Esta cantidad de hierro dentro del proceso de producción de vapor no representa interferencias, aun con el leve incremento que se produjo luego de aplicarse el lavado de las resinas.

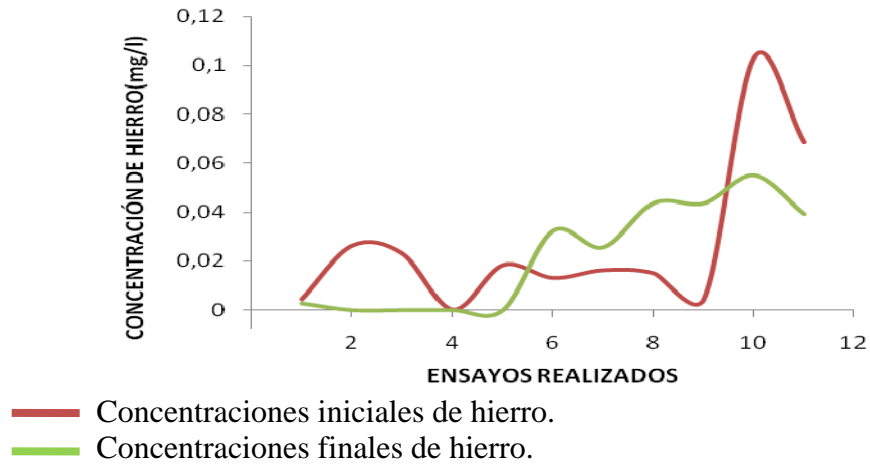


Figura 8. Concentración de hierro antes y después del tratamiento.

Lo mismo ocurre con los iones generadores de dureza en el agua, calcio y magnesio. El aumento de sus concentraciones, generan depósitos e incrustaciones. En la figura 9, la dureza excedió los límites recomendados, esto es debido, probablemente, al uso de aguas de lavado no aptas.

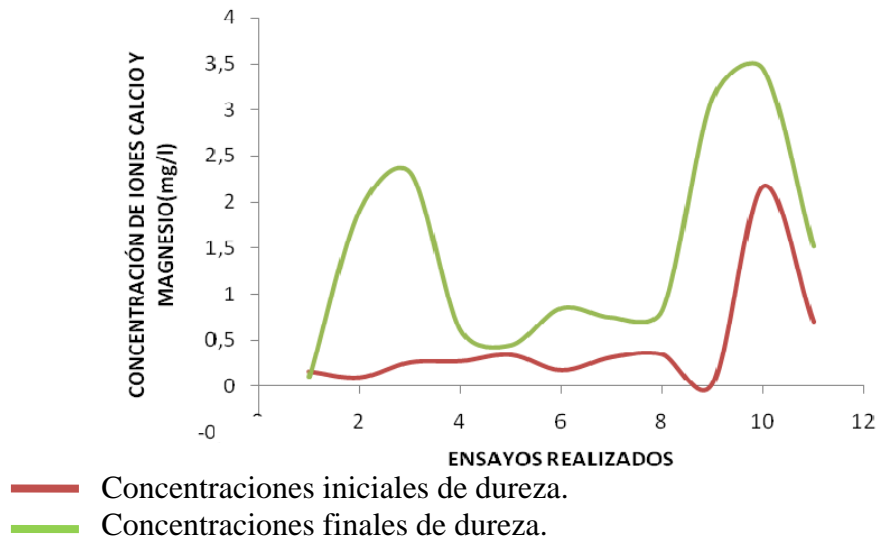


Figura 9. Concentración de dureza antes y después del tratamiento.

Para la recuperación de esta línea base es necesario aplicar purgas periódicamente, a través de ellas se eliminarían las deposiciones en los equipos, causada por los iones hierro, calcio y magnesio, lo que complementaría notoriamente al uso de intercambiadores iónicos con fines industriales.

Para corregir las fallas en este experimento, se concluyó que las resinas poseen afinidad por los iones que aumentaron sus concentraciones después del intercambio (hierro, calcio y magnesio), para esto se verificaron los radios iónicos de cada uno de ellos observándose que los mismos pueden ser removidos en el proceso de purificación sin ningún problema, tanto los iones de mayor como los de menor tamaño.

Para los casos del silicio (0,39 nm), aluminio (0,51 nm) y magnesio (0,65 nm) se observó que presentaron menor radio iónico. Por otro lado, el calcio (0,99 nm) y el sodio (0,96 nm) fueron los iones interferentes con mayor tamaño o radio iónico, todos fueron intercambiados con facilidad en el proceso de descontaminación. Estos hechos se explican a que los microporos de las resinas permiten la retención de iones a estos niveles, estas poseen unas redes en su estructura capaces de intercambiar iones con radios iónicos comprendidos entre 0,3 a 1,2 nm sin alteraciones aparentes en su estado físico.

Los iones sodio y aluminio tenían concentraciones de 240,66 mg/l y 131,88 mg/l, respectivamente, esto debido a que en el proceso Bayer se usa como materia prima hidróxido de sodio (NaOH) para producir hidratos de alúmina ($Al_2O_3 \cdot H_2O$). Estos iones mayoritarios se redujeron a 0,4862 mg/l en el caso del sodio y a 0,2260 en el caso del aluminio. Esta reducción es bastante beneficiosa para el agua de alimentación de calderas, ya que se eliminaría corrosión básica e incrustaciones por formación de depósitos.

En las figuras 10 y 11, se observan claramente las grandes fluctuaciones de concentraciones de estos iones hacia condensados de procesos que deberían ser puros al momento de alimentarse una caldera.

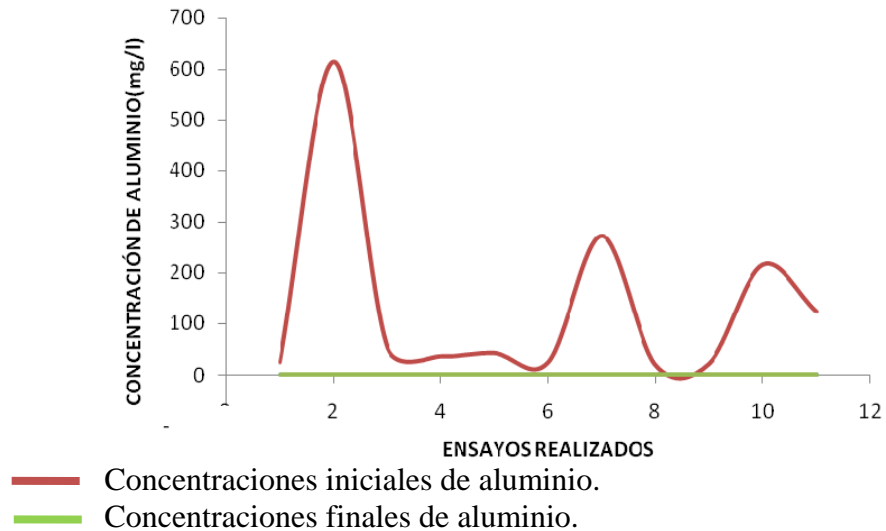


Figura 10. Concentración de aluminio antes y después del tratamiento.

El uso de intercambiadores permitió eliminar satisfactoriamente concentraciones aproximadas de 600 mg/l de iones aluminio hasta límites no detectables. Lo mismo ocurre para los iones sodio, éstos alcanzaron niveles de 1200 mg/l, aproximadamente, y se logró disminuir hasta niveles no detectados, generándose agua de alimentación exenta de estos iones y aptas para ser reutilizadas en la industria.

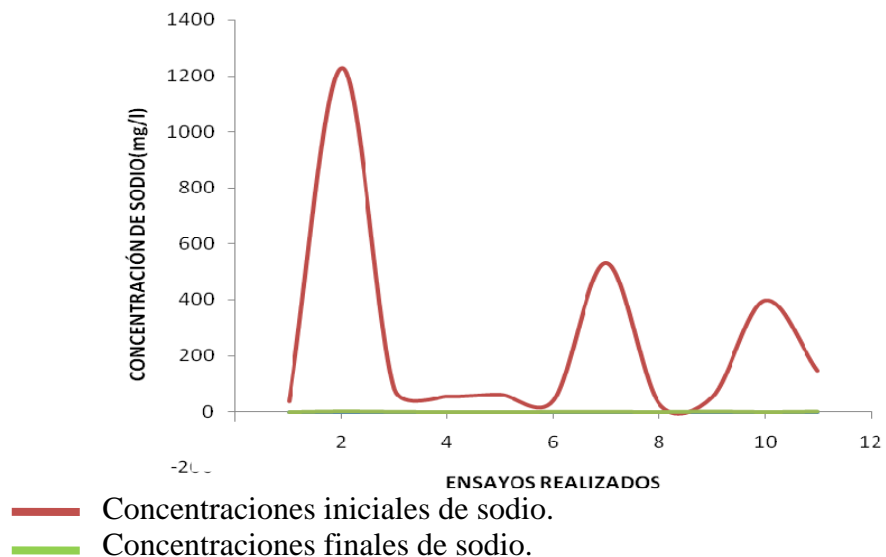


Figura 11. Concentración de sodio antes y después del tratamiento.

Para fines de reutilización de los condensados de procesos dentro la planta, se puede afirmar que el sodio, hierro, silicio, aluminio, magnesio y calcio como iones interferentes en el proceso químico, pueden intercambiarse por los iones que se desean para la optimización de las aguas que allí se usan.

Eliminar estos iones favorece al mejor desempeño de las calderas y de los intercambiadores de calores en la empresa y, por ende, se genera mayor cantidad de vapor y mayor producción.

Eficiencia Del Tratamiento Realizado

Luego de saberse las condiciones en las cuales se encuentran los condensados de proceso, se procedió a medir la eficiencia de purificación. El porcentaje de eficiencia del tratamiento o porcentaje de remoción fue calculado a través del uso de

ecuaciones matemáticas que permitieron determinar las proporciones en las cuales cada uno de los iones presentes fueron eliminados.

A través de la tabla 9, se puede demostrar la cantidad de los iones eliminados usando intercambio iónico. Los iones silicio, aluminio y sodio representan los iones más contaminantes o con mayores concentraciones en las muestras analizadas, mientras que el hierro y la dureza se encuentran en bajas concentraciones.

Tabla 9. Eficiencia del tratamiento (porcentaje de remoción de contaminantes) calculado a través del uso de las concentraciones iniciales y finales de los iones presentes.

ELEMENTO	INICIALES(mg/l)	FINALES(mg/l)	PORCENTAJE DE REMOCIÓN
SILICIO (Si^{2+})	1,2533	0,1020	91,86%
HIERRO (Fe^{3+})	0,0266	0,0670	-151,88%
ALUMINIO (Al^{3+})	131,88	0,2260	99,82%
SODIO (Na^+)	240,66	0,4862	99,80%
DUREZA TOTAL	0,4411	1,4391	-226,25

C.P.I: Concentración promedio inicial

C.P.F: Concentración promedio final

Por otra parte, las concentraciones de los iones presentes permitió corroborar que la eliminación de contaminantes disueltos en el condensado de proceso, da paso a la recuperación del condensado y la posible reutilización del mismo, de modo que se lograría abaratar los costos inherentes al proceso de tratamiento del agua que fluye a las calderas de vapor de la empresa y posibles daños que se pudieran producir a futuro en los equipos, por la presencia de los mismos.

Tratamiento De Intercambio Iónico Propuesto

Una vez conocidas las características fisicoquímicas de las aguas industriales y los principales focos de contaminación, se procedió al diseño de una línea de tratamiento de aguas industriales para purificación de las mismas a través de intercambiadores iónicos. El sistema de desmineralización propuesto (figura 12) consta de dos trenes (puede existir un tercer tren opcional). El agua pre-tratada es enviada desde un tanque hacia el filtro de carbón activado, el mismo se encarga de absorber compuestos orgánicos que causan problemas en el agua. También, se remueve el cloro en los filtros de carbón previniendo envenenamiento prematuro de las resinas.

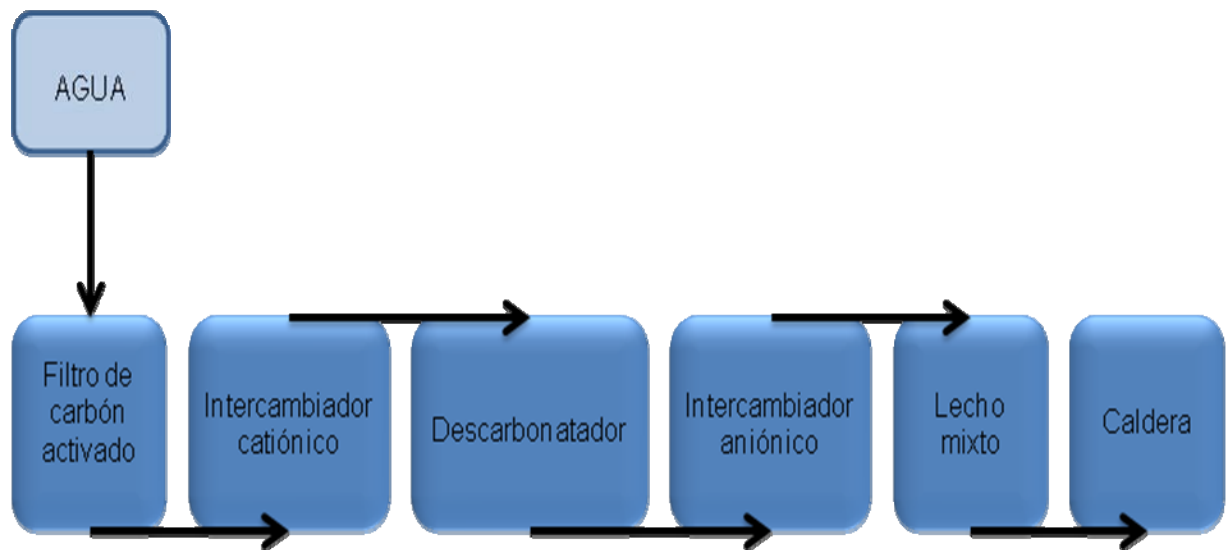
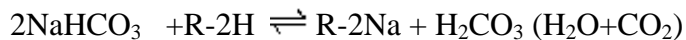
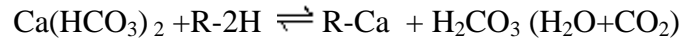


Figura 12. Sistema de intercambio iónico propuesto.

Luego del filtro de carbón activado, el agua pasa al tanque de intercambio de cationes, donde se remueve la dureza representada, básicamente, por los iones calcio y magnesio. Por lo general, estos elementos son los responsables de las incrustaciones

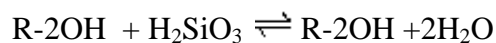
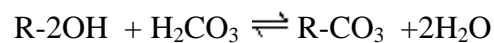
en calderas y tuberías. También, se remueve hierro y manganeso que forman, usualmente, depósitos.



Siguiendo las ecuaciones anteriores demuestran que las resinas catiónicas fijan los iones calcio, magnesio, sodio de los bicarbonatos, y liberan ácido carbónico considerando a las resinas de intercambio catiónico como R-2H, con R como grupo fijo y H como ión de sustitución.

Una vez que el agua esté libre de cationes, es enviada al descarbonatador. Debido a que en el intercambiador catiónico débil se produce ácido carbónico (CO₂ disuelto en agua), para evitar un trabajo excesivo de la resina aniónica, se rebaja al mínimo el contenido de dióxido de carbono mediante una corriente de aire insuflado por un ventilador, en contracorriente con el agua que ingresa por la parte superior finamente dispersada y repartida uniformemente, provocándose la evacuación del CO₂ al exterior, por arrastre con el aire. Una buena operación del descarbonatador dejará un máximo de 10 mg/l de CO₂.

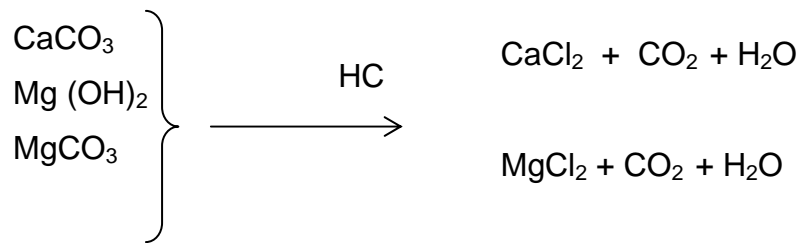
Posteriormente, el agua pasa por el intercambiador aniónico, el cual fija los aniones de los ácidos tales como el ácido carbónico y el ácido silícico que provoca fuertes incrustaciones en los equipos, principalmente, en los tubos de las calderas. Las reacciones involucradas serían:



También, se remueven carbonatos y bicarbonatos que ocasionan formación de espumas y arrastres de sólidos en el vapor y pueden dar origen a la formación de CO₂ y, por ende, a los procesos corrosivos.

Como ayuda adicional para la eliminación de incrustaciones y depósitos producidos por estos iones contaminantes se plantea aplicar a los equipos de producción de vapor purgas, tratamiento químico y ultrasonido:

1. Las purgas se realizan por medio de desagües donde los depósitos y costras pueden transportarse sin impedimento alguno, su desventaja es que sólo sale el depósito presente y se generan grandes pérdidas de agua.
2. El tratamiento químico, usándose ácido clorhídrico, el cual desprende totalmente la capa creada por las sales. Su desventaja más grande es que no se puede saber a ciencia cierta hasta qué punto el ácido puede penetrar el metal y producir un agotamiento. Este proceso de desincrustación se observa a través de las siguientes reacciones químicas:



3. Por medio del uso de ultrasonido. Aquí se producen ondas de alta frecuencia que causan el desprendimiento físico de las costras. Sus desventajas tienen que ver con el alto costo y debido al gran volumen de flujo a purificarse (las ondas no llegan a todos los lados si no se mueve la cámara de ultrasonido).

La empresa CVG BAUXILUM sólo tiene en la línea de producción de agua de alimentación para calderas, filtros de carbón activado conectados en serie a dos trenes desmineralizadores. Esta proposición ayudaría a la eliminación de los iones remanentes ya que constaría de un tren con lecho mixto (compuesto con ambas resinas de intercambio iónico), como sustento a los otros dos trenes.

Análisis De Correlacion Y Análisis De Varianza A Datos Obtenidos Experimentalmente

Para sustentar lo que ocurre con los iones presentes en los condensados de proceso se procedió a la realización de un análisis de correlación y un análisis de varianza.

Según los niveles de significación al 95% y 99%, se pudo observar que el silicio, sodio y aluminio mantienen una alta relación dentro del proceso Bayer y, por ende, sus altas concentraciones dentro estas aguas industriales. En el caso del silicio, existe la etapa de predesilicación (Área 31, predesilicación), donde se genera la cantidad suficiente de semilla con la suspensión de bauxita antes de la etapa de digestión para acelerar el proceso de precipitación de la sílice, y los valores sean adecuados. En esta etapa, es posible la fuga de estos iones, debido a que la misma no precipita completamente y no se puede separar.

Para el sodio y el aluminio existe una relación más significativa. El sodio representa la materia prima en la producción de aluminio en su forma de alúmina trihidratada, unas de las etapas donde se observa esta relación es en la etapa de digestión (Área 33, digestión). Aquí, se disuelve la mayor cantidad posible de

alúmina trihidratada formándose una solución enriquecida de aluminato de sodio, lo que permite que la sílice reactiva contenida en la bauxita reaccione con el hidróxido de sodio y precipite como semilla para, luego, ser eliminado. Es en la precipitación (Área 41, precipitación), donde se producen partículas sólidas de trihidrato de alúmina por cristalización con una distribución de tamaño de partículas adecuadas para ser calcinado como alúmina de grado metalúrgico.

Un análisis de varianza, realizado antes y después del tratamiento químico con las resinas de intercambio iónico, demostró que para el silicio, sodio y aluminio hubo una gran diferencia entre las concentraciones iniciales con las finales, sin embargo, se demuestra la eficiencia de las resinas en la eliminación de estos iones de los condensados de proceso. Por otra parte, en el caso del hierro, hubo homogeneidad entre las concentraciones, lo que explica que su presencia no se debe a una relación directa con otros iones.

En el caso de la dureza, existe una diferencia en las concentraciones pero al igual que el hierro, la dureza no está relacionada con los iones que se encuentran a mayores concentraciones como lo son el silicio, sodio y aluminio. La dureza, básicamente, está representada por la cantidad de minerales presentes en el agua (calcio y magnesio), pero como es de observarse esta fue de niveles bajos a niveles más altos, este hecho se atribuye al lavado de la resina con las aguas desionizadas no aptas o contaminadas.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en la caracterización con ICP, a las muestras de aguas industriales en CVG BAUXILUM, arrojaron la presencia de iones tales como: Si, Fe, Na, Al, Mg y Ca, los dos últimos en forma de dureza total.

El uso de intercambio iónico como método de purificación fue efectivo en la eliminación de los iones contaminantes presentes en los condensados de proceso. En su primera etapa se obtuvo agua libre de cationes con un pH ácido debido a la presencia de iones hidronio provenientes de la resina intercambiadora catiónica.

También, se observó que el agua proveniente de la primera etapa de la purificación, al hacerse pasar por una segunda columna de intercambio iónico, en este caso aniónica, quedó exenta de iones o desmineralizada lo cual la califica como apta para procesos de producción de vapor

Los resultados obtenidos en la caracterización final en las muestras analizadas arrojaron la disminución de las concentraciones de los iones presentes.

El aumento leve en las concentraciones de hierro y dureza no afectó la eficiencia del tratamiento realizado, las mismas no sobrepasan las metas expuestas por CVG BAUXILUM.

Los análisis de correlación a los datos experimentales demuestran altos niveles de significación, sin embargo, los iones no presentan dependencia ni relación entre sí.

Los resultados obtenidos en la caracterización con ICP, a las muestras de aguas industriales en CVG BAUXILUM, arrojaron la presencia de iones tales como: Si, Fe, Na, Al, Mg y Ca, los dos últimos en forma de dureza total.

El uso de intercambio iónico como método de purificación fue efectivo en la eliminación de los iones contaminantes presentes en los condensados de proceso. En su primera etapa se obtuvo agua libre de cationes con un pH ácido debido a la presencia de iones hidronio provenientes de la resina intercambiadora catiónica.

También, se observó que el agua proveniente de la primera etapa de la purificación, al hacerse pasar por una segunda columna de intercambio iónico, en este caso aniónica, quedó exenta de iones o desmineralizada lo cual la califica como apta para procesos de producción de vapor

Los resultados obtenidos en la caracterización final en las muestras analizadas arrojaron la disminución de las concentraciones de los iones presentes.

El aumento leve en las concentraciones de hierro y dureza no afectó la eficiencia del tratamiento realizado, las mismas no sobrepasan las metas expuestas por CVG BAUXILUM.

Los análisis de correlación a los datos experimentales demuestran altos niveles de significación, sin embargo, los iones no presentan dependencia ni relación entre sí.

BIBLIOGRAFÍA

- Andrews, D. y Kokes, R. 1974. *Química fundamental*. Editorial Limusa. 2^{da} edición. México.
- Bauxilum, C.A. 1988. *Teoría y descripción de funcionamiento del proceso Bayer*. Archivo de Bauxilum. Puerto Ordaz, Venezuela.
- Day, R. 1989. *Química analítica cuantitativa*. Editorial Prentice-Hall. Madrid, España.
- Hernández, O. y Solé, A. 1995. *Adecuación de una planta desmineralizadora de agua de la refinería de Amuay*. Coro, Venezuela.
- http://www.tecnociencia.es/especiales/intercambio_ionico/funcionamiento.htm#4
- Kemmer, F. y McCallion, J. 1989. *Manual de agua. Su naturaleza, tratamientos y aplicaciones*. Tomo I. 1998. 1^{era} Edición. Editorial McGraw - Hill Interamericana de México, S.A.
- Lipesa. *Tratamiento químico del agua*. 1998. Editorial Impregrat. 2^{da} Edición.
- López, A. *Manual de proceso lado blanco*. Archivo de Bauxilum. Puerto Ordaz, Venezuela.
- Mejias, R. y Rojas, J. 1993. *Seminario técnico del proceso Bayer áreas 39 y 46*. Bauxilum. Puerto Ordaz, Venezuela.
- Petrucci, R.; Harwood, W. y Geoffrey, F. 2003. *Química general*. Editorial Prentice-Hall. 8^{va} edición. Madrid, España.
- Rosenqvist, T. 1987. *Fundamentos de la metalurgia extractiva*. Editorial Limusa S.A., México.
- Sancho, J. y Del Campo, J. 1993. *La metalurgia del aluminio*. Aluminium-Verlag, España.
- Skoog, D.; James, F. y Nieman T. 2001. *Principios de análisis instrumental*. 5^{ta} edición. Madrid, España.

- Valencia, A. 1998. *Transformaciones de fases en metalurgia*. 1^{era} edición. Universidad de Antioquia, Colombia.
- Venales, O. 1994. *Proceso productivo de alúmina "Proceso Bayer"*. Archivo de Bauxilum. Puerto Ordaz, Venezuela.
- VENALUM-BAUXILUM. 1998. *Informe de creación y procesamiento de las empresas del aluminio (VENALUM, BAUXIVEN, ALCASA CARBONORCA Y BAUXILUM)*. Puerto Ordaz, Venezuela.
- Vian, A. y Ocón, J. 1994. *Elementos de ingeniería química*. 3^{era} edición. Editorial Aguilar. España.
- www.aciq-cv.com/proceso/separación/intercambio%20ionico.doc
- Zhao, J. 2002. *Study on alumina hydrate precipitation under ultrasound by Bayer process*. Light metals.

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/5

Título	ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN LOS CONDENSADOS DE LAS CALDERAS DE VAPOR DE CVG BAUXILUM, CA.
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Fernando Luis Marín Jiménez.	CVLAC	15.936.895
	e-mail	Flmj2000@yahoo.com
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Intercambio Iónico, Condensado de Proceso y Tratamiento de agua.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Sub área
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

Con el fin de eliminar los iones interferentes en los condensados de proceso de las calderas de vapor de la empresa CVG BAUXILUM, se prepararon columnas de intercambio iónico compuestas con resinas aniónicas y catiónicas para la purificación de esta agua. Las concentraciones de los metales se cuantificaron mediante espectrometría de emisión óptica, acoplado inductivamente a un plasma (ICP - OES); para ello, se realizaron caracterizaciones antes y después de aplicarse el tratamiento químico. Los resultados obtenidos por el análisis de las muestras de estas aguas industriales en el ICP - OES, arrojaron la presencia efectiva de iones metálicos: Al^{3+} , Fe^{3+} , Na^{+} , Si^{2+} , Ca^{2+} y Mg^{2+} . De acuerdo a los valores obtenidos, luego de aplicarse la purificación, se reflejó una reducción de los iones presentes en los condensados de proceso. Las concentraciones promedios de los iones fueron: el Si se redujo en 91,86% (de 1,2533 mg/l a 0,1026 mg/l); el Al redujo en 99,82% (de 131,88 mg/l a 0,2260 mg/l), el Na redujo en 99,80% (de 240,66 mg/l a 0,4862 mg/l). Sin embargo, el Fe aumentó un 151,88% (de 0,0266 mg/l a 0,0670 mg/l) y la dureza total aumentó un 226,25% (de 0,4411 mg/l a 1,4391 mg/l); aunque este incremento es notorio, la calidad del agua no se ve afectada para los fines de esta empresa. Estos nuevos niveles corroboran las interacciones existentes entre los grupos funcionales de las resinas y los iones contaminantes en el agua.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Dra. Maj Britt Mostue	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	mbmostue@yahoo.no
	e-mail	
MSc. José Pino	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	jipinoarancia@gmail.com
	e-mail	
Dr. Francisco López	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	flópez200@yahoo.com
	e-mail	
Dra. Luisa Rojas	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	Lrojas40@yahoo.com
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2009	06	30
------	----	----

Lenguaje: spa _____

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS.doc	Application/word

Alcance:

Espacial: Universal _____ (Opcional)

Temporal: Intemporal _____ (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:

Licenciatura en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciado _____

Área de Estudio:

Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente. Núcleo de Sucre.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/5


Derechos:

Los autores garantizamos en forma permanente a la Universidad de Oriente el derecho de archivar y difundir, por cualquier medio, el contenido de este trabajo especial de grado. Esta difusión será con fines estrictamente científicos y educativos. Los autores nos reservamos los derechos de propiedad intelectual así como todos los derechos que pudieran derivarse de patentes industriales o comerciales.


Fernando L. Marín J.


Dra. Maj Britt Mostue
Asesora Académica


Dra. Luisa Rojas
Jurado principal


Dr. Francisco López
Jurado principal


Dra. Maj Britt Mostue
Sub Comisión de Tesis
