

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y MANUFACTURERA**



**“Diseño y Modelamiento de un Sistema de Lecho  
Fluidizado para Ablandamiento con Cal”**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS CON MENCIÓN  
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTADO POR**  
**César Gutiérrez Cuba**

**LIMA - PERÚ**  
**2000**

# CONTENIDO

	<u>Pág.</u>
Resumen	1
Introducción	3
Capítulo I : Revisión de Literatura	7
1. Agua: Su Química y Procesado	7
1.1. Dureza	10
1.2. Ablandamiento	11
1.3. ¿Por qué ablandar el agua?	11
1.4. Métodos de Ablandamiento	12
1.4.1. Intercambio Iónico	12
1.4.2. Ablandamiento por Precipitación	13
1.4.3. Ablandamiento por Cristalización en Lechos Fluidizados	17
1.5. Reactivos Empleados en el Ablandamiento del Agua	19
1.6. Reactores Pellet para Ablandamiento	21
1.7. Teoría Fundamental de Ablandamiento	24
1.7.1. Hidrodinámica de Lechos Fluidizados	24
1.7.1.1. Lecho Fluidizado	24
1.7.1.2. Características de un Lecho Fluidizado	
Líquido-Sólido	24
1.7.1.3. Parámetros de Caracterización de Lechos	
Fluidizados	26
1.7.1.4. Movimiento de Partículas aisladas en Fluidos	28
1.7.1.4.1. Coeficiente de Rozamiento	28
1.7.1.4.2. Velocidad Mínima de Fluidización	30

1.7.1.4.3. Velocidad Límite	32
1.7.1.5. Caída de Presión y Cálculo de Potencia	34
1.7.1.5.1. Caída de Presión	34
1.7.1.5.2. Cálculo de Potencia	38
1.7.1.6. Expansión del Lecho	39
1.7.2. Equilibrio Químico	42
1.7.2.1. Ionización del Agua	42
1.7.2.2. El Sistema de Carbonatos	43
1.7.2.3. Relaciones Alcalinidad-pH	46
1.7.2.4. Cálculo de $f_d$ y $f_m$	49
1.7.2.5. Acondicionamiento del Agua y Solubilidad del $\text{CaCO}_3$	56
1.7.2.6. Precipitación Química	64
1.7.3. Cristalización del $\text{CaCO}_3$ y su Cinética	69
1.7.4. Balance de Masa en el Reactor Pellet	76
1.7.5. Disolución del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y su Cinética	77
1.8. Conducta No Ideal en Reactores Pellet para Ablandamiento	81
 Capítulo II: Modelamiento del Sistema	 90
2.1. Definición Inicial del Agua Cruda	90
2.2. Cálculo de Dosaje Químico	98
2.3. Determinación de la Altura del Reactor	99
2.4. Cálculo del Diámetro del Reactor	106
2.5. Cálculo de Requerimiento de Potencia en el Sistema	108
2.6. Cálculo del Volumen del Reactor	109
 Capítulo III: Desarrollo Experimental	 110
3.1. Trabajo experimental	112
3.1.1. Estudio de la Hidráulica del Lecho Fluidizado	112

3.1.2. Estudio de Ablandamiento con Cal por Cristalización	127
Capítulo IV: Discusión de Resultados	162
Capítulo V: Conclusiones y Recomendaciones	179
Conclusiones	179
Recomendaciones	180
Bibliografía	181
Nomenclatura	186
Apéndice A: Descripción de Técnicas Analíticas	187
Apéndice B: Ejemplo de Diseño de un Reactor Pellet para Ablandamiento	198
Apéndice C: Conversiones Útiles en el Tratamiento de Aguas	204
Apéndice D: Vistas Fotográficas del Equipo Experimental	205

## RESUMEN:

En la presente tesis de investigación, se ha estudiado el proceso de ablandamiento empleando los principios inmersos en los reactores pellet, esto es, el empleo de un lecho fluidizado de granos sobre los que la cristalización de  $\text{CaCO}_3$  tiene lugar.

Se procedió a revisar la teoría fundamental de ablandamiento de los reactores Pellet y de esta revisión se puede dividir el estudio de los reactores pellet en tres partes fundamentales:

1. Estudio del equilibrio químico en el agua
  - a) Estudio del sistema de carbonatos
  - b) Estudio de la solubilidad del  $\text{CaCO}_3$
2. Estudio de la Cinética de Cristalización del  $\text{CaCO}_3$  y el balance de masa en reactores pellet.
3. Estudio de la hidrodinámica del Lecho Fluidizado

A partir de esta teoría, se ha desarrollado un modelo matemático que a través de programas por computadora, nos permite estimar la altura de lecho requerida para ciertas condiciones referenciales de frontera y finalmente calcular el volumen del reactor y requerimientos de potencia para el sistema.

En general, la ecuación que relaciona la porosidad con la velocidad superficial incorporada en Program2, es más satisfactoria con los datos experimentales y es la que al final se empleó en Program4 (programa desarrollado en el software MATLAB que nos permite predecir la altura de lecho requerida para conseguir un ablandamiento dado).

El estudio del equilibrio de carbonatos y presencia de complejos asociados al calcio y magnesio, nos permitió desarrollar Program3, un programa que calcula la concentración de todos los solutos presentes en el agua cruda.

La teoría de los equilibrios químicos, Cinética de Cristalización del  $\text{CaCO}_3$  y la hidrodinámica del lecho fluidizado, están todos incorporados en Program4, un programa que muestra como son los perfiles de concentración de Calcio Total,

pH, porosidad y área superficial específica(S) como funciones de la altura del reactor. Program4 proporciona la altura del lecho requerida para ablandar el agua desde una concentración inicial en calcio  $Ca_1$  (por ejemplo, el calcio total inicialmente presente en el agua cruda) hasta una concentración final  $Ca_2$  (por ejemplo  $Ca_2=Ca_1-Ca_{\text{bicarbonato}}$ , donde  $Ca_{\text{bicarbonato}}$  es la concentración de calcio asociada al anión bicarbonato).

En la parte experimental, se diseñó un equipo que nos permitió la toma de datos experimentales de la hidráulica del lecho fluidizado (se trabajó con 3 tamaños de partícula) y también nos permitió la toma de datos para establecer los perfiles experimentales del Calcio Total, Dureza Cálcica, Dureza Magnésica, Alcalinidad y pH como funciones de la altura del reactor.

## INTRODUCCION

La fluidización es un término que describe un cierto modo de contacto de sólidos granulares con fluidos. El contacto generalmente se lleva a cabo en un equipo de forma tubular, donde el fluido ingresa por la parte inferior y mantiene en suspensión a la masa de sólidos. La primera aplicación a gran escala de la fluidización data de 1940 (USA) y concierne con el cracking catalítico de vapores de petróleo. Fue la segunda guerra mundial y la necesidad de contar con grandes cantidades de gasolina para aviación de alto octanaje que unió a los ingenieros de la Esso, Kellogg Company y la Standard Oil Company ,quienes desarrollaron una unidad comercial, el SOD model I con una capacidad de 1300 barriles/día. Mejoras posteriores en el diseño permitieron ampliar las capacidades de procesamiento a 100,000 barriles/día. La operación exitosa de las unidades de cracking catalítico, precipitó a una avalancha de estudios fundamentales y aplicaciones en el campo de la fluidización. Otras aplicaciones de importancia en la fluidización son:

- Producción de Anilina ( $C_6H_5NH_2$ )
- Secado de sólidos
- Oxidación de Etileno
- Producción de Anhídrido Ftálico ( $C_8H_4O_3$ )
- Producción de Acrilonitrilo ( $CH_2=CH-CN$ ) por el proceso Sohio

Producción de Clorosilanos ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ )

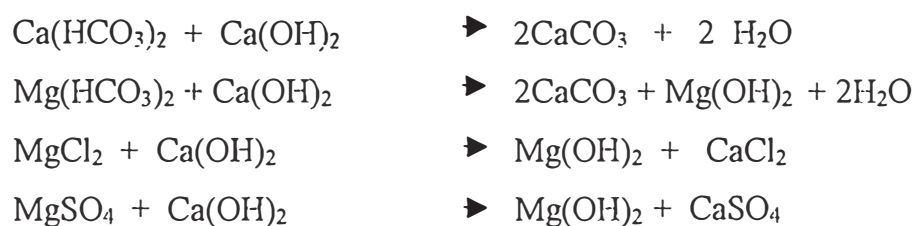
Calcinación de  $\text{CaCO}_3$  y rocas fosfáticas

Tostación de minerales

Combustión de carbón

Todas las aplicaciones mencionadas son sistemas sólido-gas. En el presente trabajo se va a estudiar el sistema sólido líquido.

La remoción de dureza es un proceso de tratamiento común para reducir incrustaciones en sistemas de tuberías y consumo de jabón en el lavado de prendas de vestir. Tradicionalmente, el ablandamiento usando cal ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y soda ash ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) se efectúa en equipos del tipo colchón de lodo, con tiempos de retención del agua de 1 hora. Los Cristalizadores de Lecho Fluidizado (FBC) son un proceso de ablandamiento alternativo que produce gránulos de calcita (pellets de 1-2 mm de diámetro) en lugar de un lodo gelatinoso y tiempos de retención menores (5-10 min). El proceso de ablandamiento de agua usando cristalización forzada en un lecho fluidizado es una adaptación del proceso con cal o el proceso ablandador de carbonato sódico y cal. El agua dura se inyecta con cal, verificándose las siguientes reacciones:



El carbonato cálcico formado fluye con el agua hacia arriba en el reactor, depositándose sobre granos que gradualmente incrementan en tamaño hasta que no se puedan mantener en suspensión y caen al fondo del recipiente. El equipo opera con el principio de íntimo contacto con un núcleo sólido que acelera la precipitación.



El empleo de núcleos sólidos ha permitido tres nuevos desarrollos:

1. Precipitados que se acumulan en la superficie y van aumentando el tamaño de los gránulos, en lugar de las suspensiones finas que se tienen en los equipos tradicionales.
2. Gránulos que con sus aumentos de tamaño, pueden ser separados fácilmente del agua a relativamente altas velocidades de flujo.
3. La dureza precipitada, en vez de acumularse como agua lodosa, se colecta como gránulos que pueden ser fácilmente dispuestos.

Como características del proceso se tienen:

1. Proceso rápido, simple y compacto
2. Período de retención corto
3. No hay movimiento de partes en el equipo. El lecho fluidizado se consigue por el flujo ascendente del agua a través del lecho granular.

El primer ablandador del tipo FBC fue desarrollado por Zentner en Checoslovaquia en 1938 y consistió de un reactor de flujo ascendente de forma cónica para ablandamiento con cal. Este sistema fue patentado y se le conoce como Spiractor. A inicios de los años cincuenta, la Permutit Company ya vendía los Spiractors en los EE.UU. Desde 1968, la Testing and Research Institute of Water Works en Holanda, inició estudios para el suministro de agua pública empleando la técnica de los FBCs, como resultado consiguieron desarrollar un nuevo reactor en 1971. En él, el pH se incrementa por dosaje de NaOH y el  $\text{CaCO}_3$  cristaliza por una ligera sobresaturación sobre granos de arena de mármol en un lecho fluidizado. El primer reactor a escala fue instalado en 1975 con una capacidad de  $40 \text{ m}^3/\text{h}$ . En base a esta primera experiencia otro reactor fue instalado en 1978 con una capacidad de  $700 \text{ m}^3/\text{h}$  (2.6 m de diámetro y 6m de altura). También se lograron avances en el diseño de los FBCs desarrollándose inyectores que introducían ambos, químicos y agua cruda, promoviendo un mezclado efectivo y a la vez logrando un arrastre bajo de flocs de  $\text{CaCO}_3$  fuera del reactor.

El presente trabajo tiene como objetivo revisar las bases teóricas relacionadas con los reactores FBC publicadas en la literatura especializada y desarrollar un modelo matemático que permita su diseño.

# CAPITULO I

## REVISION DE LITERATURA

### 1. AGUA: SU QUIMICA Y PROCESADO [1]

Se considera agua pura a aquella constituida por la unió n de un átomo de Oxígeno con dos de Hidrógeno; ésta se obtiene sólo bajo condiciones especiales de laboratorio. Por estar en contacto con el suelo y la atmósfera, en la naturaleza el agua adquiere elementos o compuestos que desvirtuan su composición original (por ejemplo, en el agua encontramos gases disueltos como Oxígeno y Dióxido de carbono; cationes como: Calcio, Magnesio, Sodio, Fierro; aniones como: bicarbonatos, cloruros, sulfatos, nitratos), tanto desde el punto de vista físico como desde el punto de vista químico y microbiológico.

Las fuentes potencialmente utilizables de agua están constituidas por: aguas superficiales (ríos, quebradas, lagos naturales y artificiales, y mares), por aguas subterráneas y por aguas de lluvia. Las aguas superficiales presentan características diferentes en cada caso y se ven afectadas frecuentemente por los fenómenos naturales y artificiales. Las aguas subterráneas presentan condiciones más uniformes; por regla general son más claras, pero también pueden estar bastante mineralizadas. Por su contacto con la atmósfera, las aguas de lluvia pueden contaminarse

ocasionalmente debido a las emisiones atmosféricas generadas por la actividad industrial.

La calidad del agua está fundamentalmente determinada por el uso que se le dé; así por ejemplo, el agua para consumo humano no debe contener concentraciones de elementos o compuestos que puedan afectar la salud; además, debe tener buen aspecto. Entre los usos principales del agua, se tiene el uso doméstico, industrial, hidroeléctrico, irrigación, crianza de ganado y aves de corral.

Cuando la calidad del agua no reúne las características requeridas para satisfacer las necesidades de acuerdo con el uso, debe ser acondicionada mediante una serie de procesos u operaciones unitarias, para purificarla o potabilizarla. Una operación unitaria, es un proceso químico, físico o biológico, mediante el cual las sustancias objetables contenidas en el agua, son removidas o transformadas en sustancias inocuas. Los procesos de transferencia empleados en el tratamiento del agua para consumo humano son principalmente los de:

Transferencia de sólidos: Cribado o cernido, Sedimentación, Flotación y Filtración.

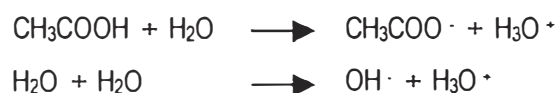
Transferencia de iones: Coagulación química, Precipitación química, intercambio iónico, Adsorción.

- Transferencia de gases: Aireación, Desinfección y Recarbonatación
- Transferencia molecular: En el proceso de purificación natural del agua, las bacterias saprófitas (microorganismos que se nutren utilizando material orgánico contenido en el agua) degradan la materia orgánica transformando las sustancias complejas en material celular vivo, o en sustancias más simples y estables, incluyendo los gases de descomposición.

El químico de aguas rara vez trabaja con fuentes acuosas que tengan altos niveles porcentuales de impurezas (excepto en el agua de mar, con 3% de impurezas como minerales disueltos y ciertas aguas industriales de

desecho), de tal forma que suele expresar las concentraciones de los materiales disueltos y suspendidos en el agua en ppm o mg/L.

Al agua se le denomina disolvente universal, así cuando un cristal iónico se pone en contacto con el agua, lo que sucede es que el disolvente emplea las fuerzas ión-cuadrupolo para liberar iones de puntos que ocupan en la red, solvatarlos y dejarlos en dispersión en la disolución. Los cristales iónicos son conocidos como electrólitos verdaderos. También hay un gran número de sustancias que actúan como electrólitos potenciales, por ejemplo, el ácido acético y el agua misma, así:



Entonces, es evidente que existe una reacción entre las moléculas neutras y el agua que conduce a la producción de fragmentos cargados o iones. Los electrólitos potenciales son llamados también ionógenos. De esta forma los electrólitos potenciales se disocian en iones por reacciones químicas ionógenas (formadoras de iones) con las moléculas del disolvente, a diferencia de los electrólitos verdaderos que forman disoluciones iónicas por interacciones físicas entre los iones del cristal y las moléculas del disolvente.

La mayoría de disoluciones de electrolitos potenciales en el agua, contienen en general tan sólo pequeñas concentraciones de iones. El comportamiento de tales disoluciones queda gobernado predominantemente por la posición del equilibrio en la reacción de transferencia de protones entre el electrólito potencial y el agua. En contraste, los electrólitos verdaderos se disocian completamente en iones cuando se disuelven en agua. Las disoluciones resultantes están formadas generalmente sólo por iones solvatados y moléculas de disolvente. Por tanto, la dependencia que existe entre muchas de sus propiedades y la concentración queda determinada por las interacciones entre los iones.

Como los electrolitos verdaderos (también llamados fuertes, cuando están referidos al agua) se ionizan casi completamente, la forma de una constante de equilibrio no sirve para cálculos. Sin embargo, para electrolitos potenciales (también llamados electrolitos débiles cuando están referidos al agua) se puede confiar en la constante de equilibrio para indicar la distribución de reactivos y productos en sus formas ionizadas y no ionizadas para una reacción dada.

En lo que sigue, se centrará la atención al estudio de la precipitación química orientada a la remoción de la dureza carbonatada, también llamada ablandamiento.

### 1.1. DUREZA

La dureza es la solución en agua tanto de Calcio como Magnesio en forma de cationes, independientemente de la naturaleza de los aniones presentes. Estos iones se encuentran presentes en forma de bicarbonatos ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ), cloruros ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) o sulfatos ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). La dureza se expresa habitualmente como sales de calcio y magnesio disueltas calculadas como equivalentes de  $\text{CaCO}_3$ .

Los bicarbonatos de Calcio y magnesio existen únicamente en solución, y se forman por la acción del  $\text{CO}_2$  contenida en el agua sobre minerales en cuya composición está el  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{MgCO}_3$  por las reacciones:



La dureza se divide en dos clases: temporal y permanente. La dureza temporal o de carbonato es debida a los bicarbonatos de calcio y magnesio y puede reducirse por ebullición:



La dureza permanente o de no carbonatos es debida a los cloruros y sulfatos de calcio y magnesio, para eliminarlos se requiere el empleo de agentes químicos.

El departamento del Interior de los EE.UU. ha establecido niveles para la clasificación de dureza basado en la concentración de iones calcio y magnesio en el agua. En la tabla 1.1 se da una clasificación basada en estos minerales.

Tabla 1.1. Clasificación de Dureza [2]

	Concentración en mg/L como CaCO <sub>3</sub>
Agua ligeramente dura	17.1-59.85
Agua moderadamente dura	59.85-119.7
Agua dura	119.7-179.55
Agua muy dura	concentraciones en exceso de 179.55

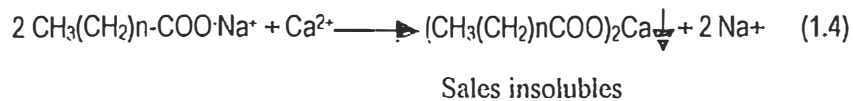
## 1.2 ABLANDAMIENTO

El término ablandamiento está referido a aquellos procedimientos que permiten eliminar o reducir la dureza del agua. El proceso consiste en adicionar al agua una sustancia química soluble (Ca(OH)<sub>2</sub> o NaOH) cuyos iones reaccionan con la dureza de carbonatos formando un precipitado (CaCO<sub>3</sub>).

## 1.3. ¿POR QUÉ ABLANDAR EL AGUA?

El agua se ablanda porque permite ahorro de dinero y disminuye la formación de incrustaciones a largo plazo en los equipos industriales. Por ejemplo, en aguas de uso doméstico con alta dureza, la utilidad de los jabones está limitada debido a su tendencia a precipitar. La

ecuación siguiente muestra la reacción de un jabón con iones de calcio:



Los detergentes sintéticos evitan la precipitación empleando grupos funcionales que sustituyen a las sales de ácidos carboxílicos, pero aún así son consumidos por la dureza, afectando la economía. En los hogares, la vida útil de las termas de agua caliente se ve disminuída por la formación de depósitos sobre las superficies de calentamiento. En equipos de uso industrial, especialmente en los de transferencia de calor (por ejemplo calderos), si el agua no es ablandada, se forman incrustaciones; éstos constituyen una resistencia adicional que afecta la economía del proceso de transferencia de calor.

#### 1.4. METODOS DE ABLANDAMIENTO

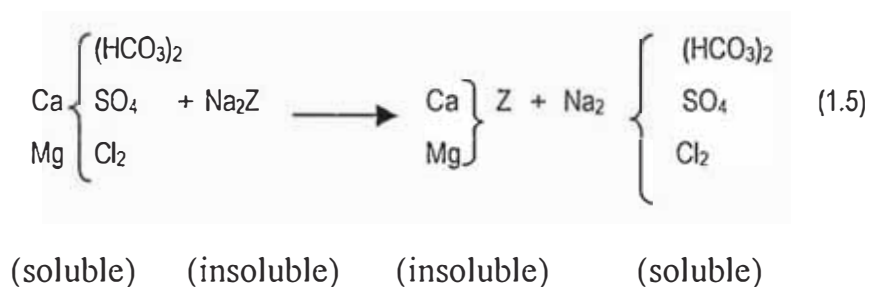
##### 1.4.1. INTERCAMBIO IONICO [3]

Las resinas de Intercambio iónico son empleadas para modificar químicamente al agua en varias maneras. Actúan tomando iones de las soluciones y cediendo en reemplazo cantidades equivalentes de otros iones. El intercambio funciona entre iones de igual carga eléctrica: cationes de carga positiva, por cationes; aniones cargados negativamente, por aniones. El intercambio tiene lugar en breve espacio de tiempo, haciendo pasar el líquido sobre el intercambiador iónico.

Un método simple para remover dureza del agua es mediante el uso de un intercambiador catiónico (zeolita). Las zeolitas



empleadas en el proceso de ablandamiento son resinas sintéticas esféricas, sólidas e insolubles. Cuando el agua dura entra en contacto con un gránulo de intercambio catiónico activo, los cationes que forman la dureza (calcio y magnesio) son removidos fuera por la zeolita, que da en intercambio su catión sodio. Usando el símbolo Z para el radical, la reacción de ablandamiento está dada por:



Una vez que la habilidad de la zeolita para producir agua blanda queda agotada, el proceso se invierte regenerando la zeolita con una solución de sal común que restaura el catión sodio y simultáneamente remueve el calcio y magnesio en forma de cloruros solubles. El método de intercambio iónico es demasiado costoso cuando se tratan grandes cantidades de agua de alta dureza, aparte del problema de que su efluente (en el regenerado) es fuente de contaminación.

#### 1.4.2. ABLANDAMIENTO POR PRECIPITACION

Dureza se refiere a la concentración de sales de calcio y magnesio en el agua y son causa común de formación de depósitos. Una forma de eliminarlas está en alcanzar las condiciones en las cuales su solubilidad sea minimizada. La solubilidad de algunas sales de calcio y magnesio a dos temperaturas está dada en la tabla 1.2.

Para minimizar la cantidad de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  retenida en solución, es preciso ajustar la química del agua de modo que se formen las sales menos solubles,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Estas sales poseen la propiedad no muy común de solubilidad inversa, llegando a ser menos solubles con el aumento de temperatura, así a temperaturas más altas se obtendrá un ablandamiento más efectivo.

Para electrólitos escasamente solubles [4](solubilidad menor que 0.01 moles por litro), experimentalmente se ha comprobado que el producto de las concentraciones molares totales de los iones es una constante para cada temperatura. Este producto  $K_{ps}$  se denomina producto de solubilidad. Para un electrólito binario:



$$K_{ps} = [\text{A}^{+2}] [\text{B}^{-2}] \quad (1.7)$$

**Tabla 1.2. Solubilidad (en ppm como  $\text{CaCO}_3$ ) de sales de Calcio y magnesio [5]**

Sales	0 °C	100 °C
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	1620	se descompone
$\text{CaCO}_3$	15	13
$\text{CaCl}_2$	336000	554000
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	2390	888
$\text{CaSO}_4$	1290	1250
$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	371000	se descompone
$\text{MgCO}_3$	101	75
$\text{MgCl}_2$	362000	443000
$\text{MgSO}_4$	17000	356000
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	17	8

La importancia de la concepción del producto de solubilidad se debe a su vinculación con la precipitación en soluciones. El producto de solubilidad es el valor final que se obtiene para el producto iónico cuando se ha alcanzado el equilibrio entre la fase sólida de una sal escasamente soluble y la solución. Si las condiciones experimentales son tales que el producto iónico es diferente del producto de solubilidad, entonces el sistema se modifica de modo que los productos iónicos y de solubilidad se igualen. De esta forma, si para un electrólito se hace que el producto de las concentraciones de los iones en solución exceda al producto de solubilidad, por ejemplo, mediante el agregado de una sal con un ión común, el sistema se modificará motivando la precipitación de una sal sólida. Si el producto iónico es menor que el producto de solubilidad, por ejemplo, mediante la formación de una sal compleja, entonces una cierta cantidad de soluto puede pasar a solución hasta que el producto de solubilidad sea alcanzado. Las concentraciones se expresan en moles por litro para el cálculo del producto de solubilidad. Para el carbonato de calcio, en el equilibrio, la cantidad de calcio y carbonato remanente en solución estará dado por el producto de solubilidad:

$$K_{so} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{-2}] \quad (1.8)$$

A partir de la ecuación (1.8) se puede concluir que el calcio será reducido a un nivel mínimo sólo cuando suficiente carbonato esté presente.

En el rango de pH de las aguas naturales (5 a 9), la mayor parte del  $\text{CO}_2$  disuelto está en la forma de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ). La adición de álcali hasta elevar el pH a 10.5, convierte los

bicarbonatos a carbonatos, los cuales reaccionan con el calcio para formar  $\text{CaCO}_3$ .

Las bases químicas dadas arriba son empleados en los tratamientos con cal en frío y cal/carbonato de sodio. El método de la cal en frío se emplea para ablandamiento parcial y de ordinario sólo utiliza la cal como reactivo. La elevación del pH se consigue por adición de cal. Las reacciones fundamentales para la precipitación de las sales de calcio y magnesio pueden ser resumizados como:



Las reacciones que se verifican son rápidas y los iones calcio y magnesio son retirados como  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Carbonato de reserva adicional, si es necesario, es añadido en la forma de soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), consiguiéndose reducción adicional de dureza:



Operación a temperaturas elevadas aceleran las reacciones y conduce a niveles aún más bajos de dureza a causa de la solubilidad inversa, teniéndose así equipos de ablandamiento para procesos en caliente.

El equipo tradicional para ablandamiento en frío es similar a los usados para clarificación y en realidad, el ablandamiento con cal en frío frecuentemente es realizado simultáneamente con la clarificación. El equipo provee un mezclado conveniente y un adecuado contacto con lodo anteriormente formado que acelera

la precipitación. Unidades de este tipo tienen tiempos de residencia de una hora y constan de dos departamentos: uno para mezcla y agitación del agua con los reactivos químicos de ablandamiento y lodo previamente formado y el otro es el departamento de sedimentación por zonas (ver fig. 1.1).

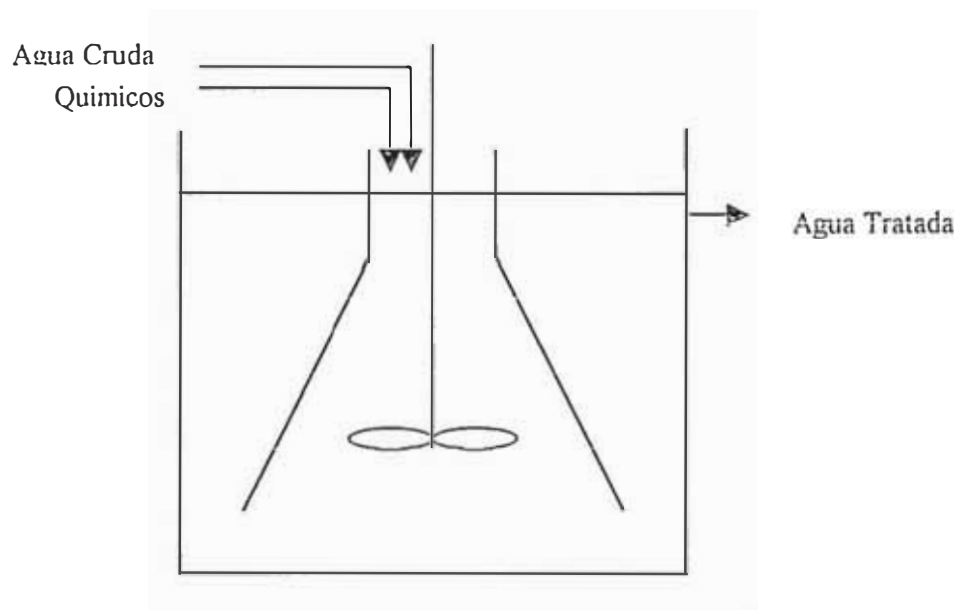


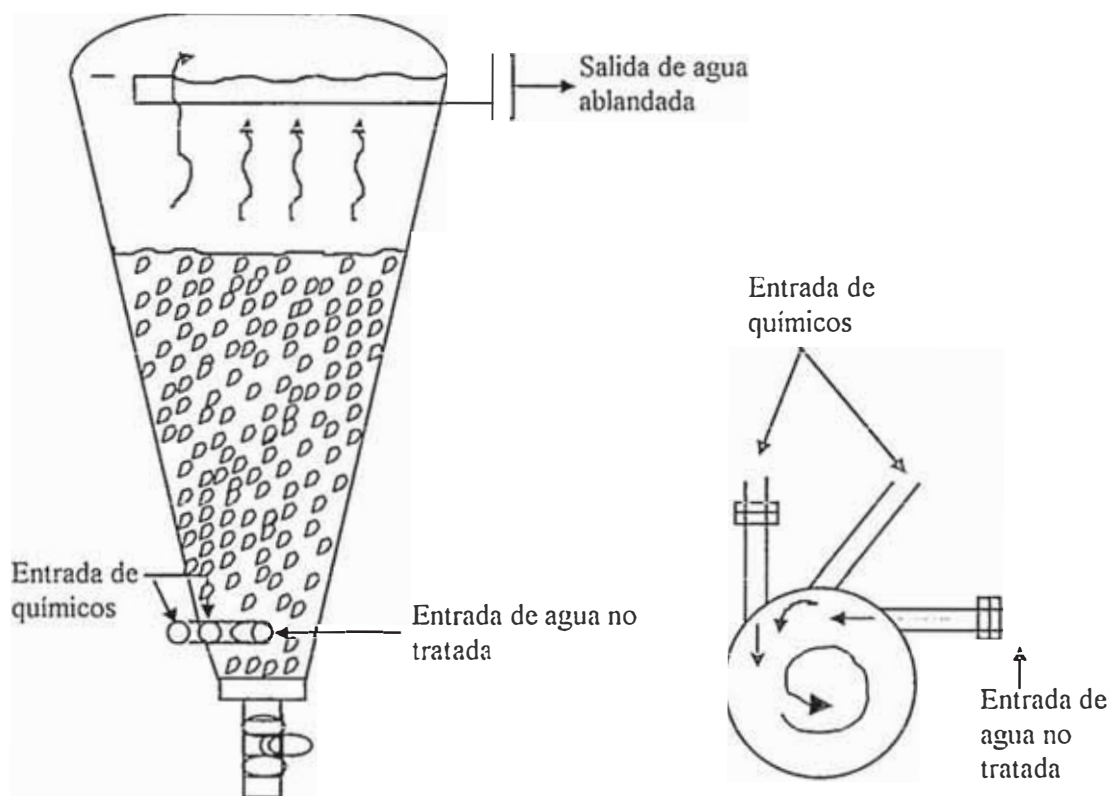
Fig. 1.1. Equipo para Ablandamiento de Colchón de Lodos

#### 1.4.3. ABLANDAMIENTO POR CRISTALIZACION EN LECHOS FLUIDIZADOS [3]

Para un tratamiento moderno de agua con cal o cal-sosa en frío con un sistema de lecho fluidizado, se dispone de equipos comerciales como el Spiractor, que opera en el principio de íntimo contacto con un núcleo sólido para acelerar la precipitación.

El dispositivo consiste esencialmente de una cámara en forma de cono invertido (ver fig. 1.2), relleno con granos finos de  $\text{CaCO}_3$  u otro catalizador apropiado (tamaño de grano alrededor de 0.3 a 0.6 mm). El agua dura más los productos químicos entran tangencialmente por la parte

inferior del cono, esta introducción tangencial imparte a la corriente de agua un movimiento de torbellino que se eleva a través del equipo. Este movimiento en espiral permite un contacto uniforme entre los gránulos del catalizador y el agua tratada. La velocidad de flujo se hace alta para mantener el lecho granular en una condición suspendida o fluidizada. El contacto inmediato entre el agua tratada químicamente y los gránulos de catalizador aceleran grandemente las reacciones de ablandamiento dadas por las ecuaciones (1.9) a (1.12).



**Fig. 1.2. El Spiractor para ablandamiento de agua**

Otro equipo que emplea un lecho fluidizado para el ablandamiento de agua es el reactor de pastillas (Pellet Reactor). El agua dura se inyecta con la cal o carbonato sódico y se posa en la parte inferior del lecho, luego fluye hacia arriba a través de un distribuidor a la cámara de fluidización. Un diagrama de flujo se muestra en la fig. 1.3.

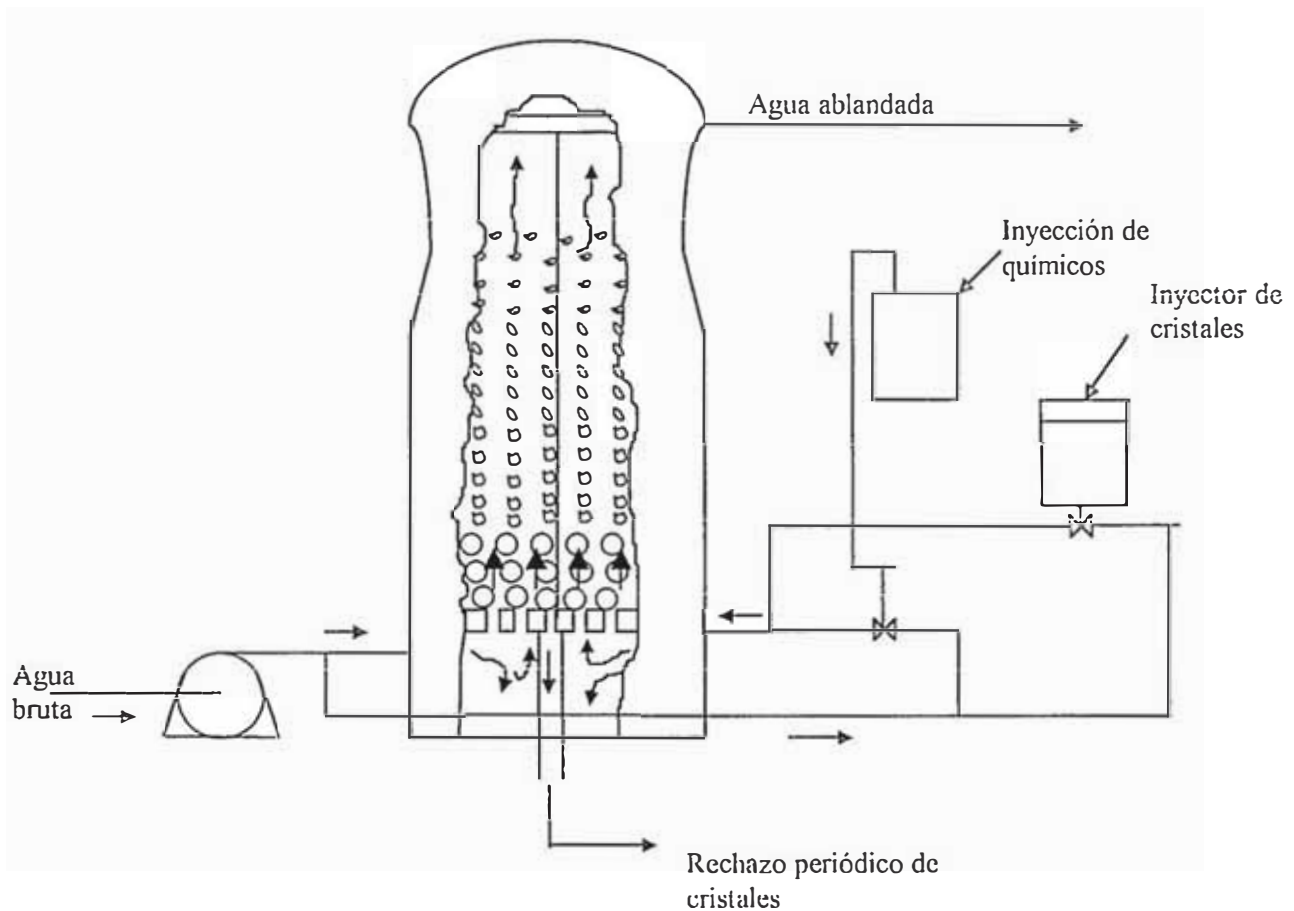


Fig. 1.3. Reactor de Pastillas

### 1.5. REACTIVOS EMPLEADOS EN EL ABLANDAMIENTO DEL AGUA [6,7]

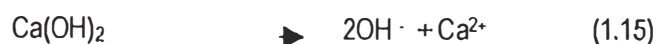
Para el ablandamiento, el tipo de reactivo a emplear está fundamentalmente definido por la composición del agua a tratar. Los más comunes para inducir al ablandamiento son la cal

hidratada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), la soda cáustica ( $\text{NaOH}$ ) y la soda ash ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Cada químico tiene su propio campo de aplicación. Aguas con alcalinidad baja requieren un tratamiento al menos con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Aguas con alcalinidad intermedia pueden ser tratadas con soda cáustica o con una combinación de cal y soda ash, mientras que aguas con una alcalinidad alta pueden ser tratadas únicamente con cal.

Desde el punto de vista operacional, la soda cáustica es más fácil de manipular y está disponible como un líquido al 50% que puede aplicarse directamente o después de un proceso de dilución simple. La soda ash está disponible como un producto seco y debe ser disuelto antes de su aplicación. La cal requiere un esfuerzo operacional tedioso en su manejo y alimentación. En cuanto a costos, generalmente van incrementándose desde la cal a soda cáustica y soda ash.

Las reacciones asociadas con cada uno de los químicos son:

a) Cal: Con cal la reacción de ablandamiento conduce a una reducción en CT (CT=concentración total de especies carbónicas disueltas y está dada por la ecuación:  $\text{CT}=[\text{HCO}_3^-]+[\text{CO}_3^{2-}]+[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ ) que es dos veces la reducción en  $\text{Ca}^{2+}$  (en el tratamiento con cal, la reducción de calcio está constituida de dos componentes: la primera, el calcio aportado por la cal, que constituye la mitad de la reducción de calcio y la segunda, el calcio que se encuentra en el agua cruda como dureza cálcica, que constituye la otra mitad de la reducción en calcio. Cuando se habla de una reducción en CT que es “dos veces la reducción en calcio”, se está haciendo referencia a la reducción de dureza que corresponde a la contenida en el agua cruda).





b) Soda Cáustica: Con NaOH la reducción en CT y  $\text{Ca}^{2+}$  son las mismas.



c) Soda Ash: No hay reducción en CT.



Las reacciones muestran que cuando la cal es usada, la remoción de la misma cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$  requiere de dos veces  $\text{HCO}_3^-$  que cuando se emplea soda cáustica, además la cantidad de carbonato de calcio formada es el doble. La soda ash (el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  incrementa el contenido de  $\text{Na}^+$  en el agua) debe ser empleada cuando la dureza de carbonatos (contenido de  $\text{HCO}_3^-$ ) es muy baja.

## 1.6. REACTORES PELLET PARA ABLADAMIENTO [7]

La característica más resaltante de un ablandador pellet es un lecho fluidizado de granos sobre los que la cristalización de  $\text{CaCO}_3$  tiene lugar. El principio del reactor Pellet se muestra en la fig 1.4. El reactor es de forma cilíndrica (esta forma es requerida para conseguir una distribución uniforme del agua a través de la sección horizontal del reactor, de tal forma que se asemeje lo más posible al flujo tapón) parcialmente lleno con un material semilla apropiado (por ejemplo arena cuarcica). El agua a tratar es bombeada en forma ascendente a través del reactor a una velocidad tal que el lecho de arena se encuentre fluidizado, así los granos se mueven libremente en el flujo ascendente del agua impidiéndose la cementación, ésta es la causa de que un cierto flujo mínimo sea requerido para el ablandamiento por pellets. En la parte inferior del

reactor, el agua cruda y los químicos son inyectados a través de toberas separadas. En la fig. 1.5, se muestra un diseño de tobera; el alto nivel de turbulencia causado por el flujo de salida horizontal del agua es empleado para una mezcla de químicos y agua eficiente. Como el agua se mueve en dirección ascendente, el flujo rápidamente se hace vertical con un perfil de velocidad uniforme a través de la sección circular horizontal. Las condiciones del proceso (dosaje químico) en el reactor son seleccionados en una forma tal que el producto de solubilidad ( $\text{CaCO}_3$  en el caso de ablandamiento) es excedido.

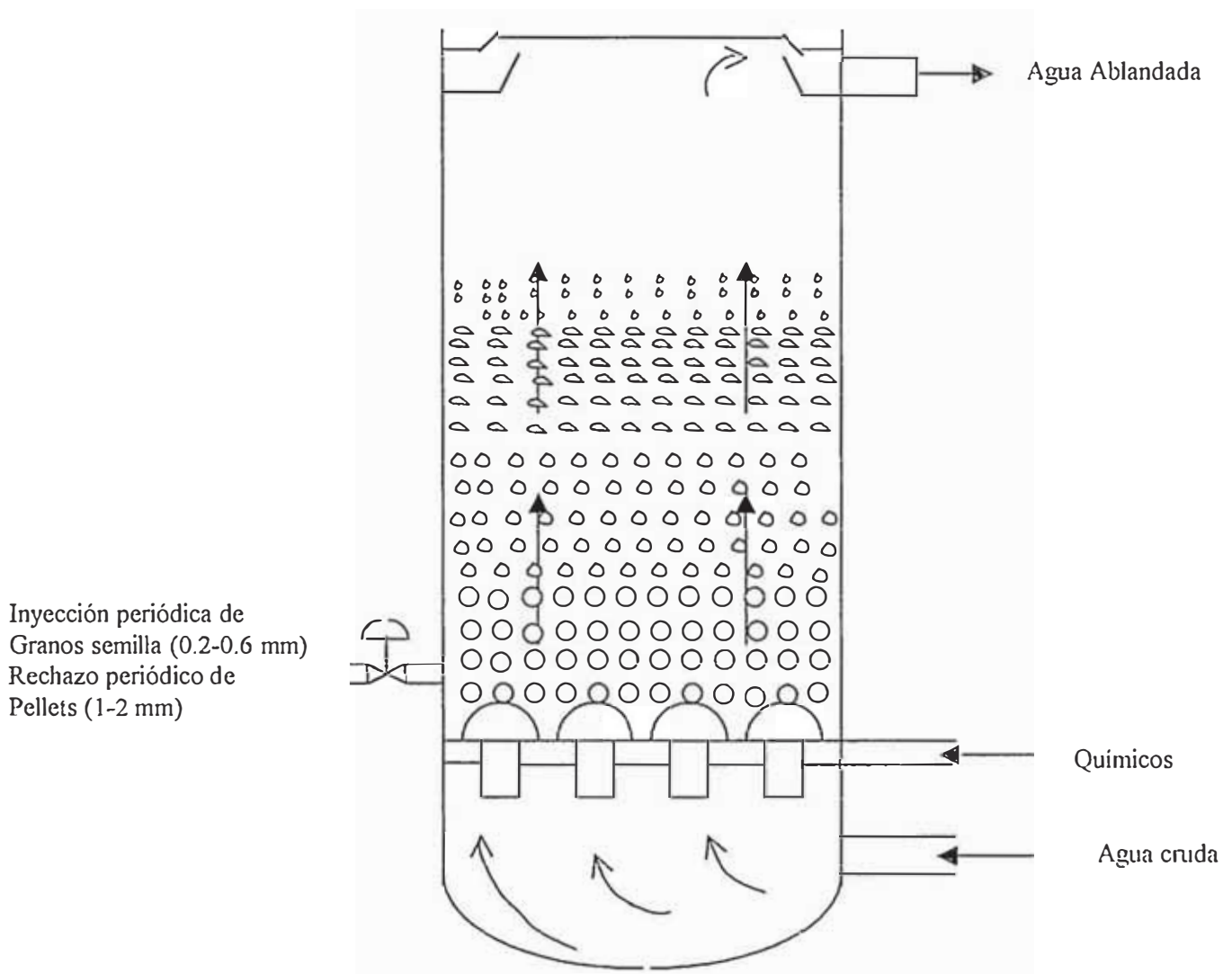


Fig. 1.4. Pellet Reactor para Ablandamiento [7]

El lecho fluidizado provee una superficie de cristalización grande y en una reacción rápida, el  $\text{CaCO}_3$  cristaliza sobre la arena que es empleada como semilla. Los granos de arena cuarcica crecen en forma de pellets; los pellets más grandes y pesados (un lecho de granos grandes tiene una superficie reactiva pequeña) se acumulan sobre la base del reactor, desde donde son removidos periódicamente y reemplazados por material semilla de diámetro más pequeño. Como sólo una fracción de los pellets son removidos, esta operación tiene lugar cuando el equipo opera normalmente. La clave para una operación exitosa del reactor pellet para ablandamiento es el uso de un lecho fluidizado (el lecho fluidizado provee una superficie de cristalización grande, además de que se pueden emplear flujos más altos de agua cuando se comparan con reactores del tipo colchón de lodos) y el uso de cristalización en lugar de precipitación (los iones cristalizan directamente desde el agua sobre la red del cristal semilla obteniéndose pellets de  $\text{CaCO}_3$  puro; impurezas como orgánicos, materia suspendida y otros iones no son incorporados en los pellets). Habiéndose descrito al Reactor Pellet para ablandamiento, ahora se procederá al estudio de la teoría fundamental de ablandamiento tomando en cuenta las características claves.

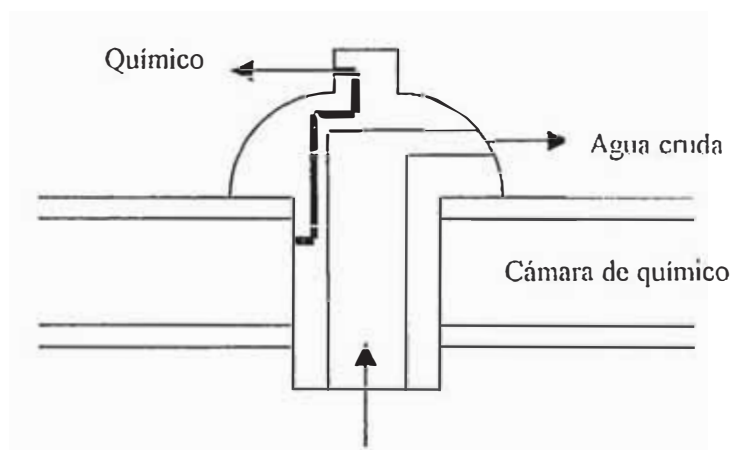


Fig. 1.5. Diseño de Tobera de Inyección [7]

## **1.7. TEORIA FUNDAMENTAL DE ABLANDAMIENTO**

### **1.7.1. HIDRODINAMICA DE LECHOS FLUIDIZADOS**

#### **1.7.1.1. LECHO FLUIDIZADO**

El término Lecho Fluidizado se emplea para describir la condición en la cual partículas sólidas quedan suspendidas por la acción de un fluido en movimiento.

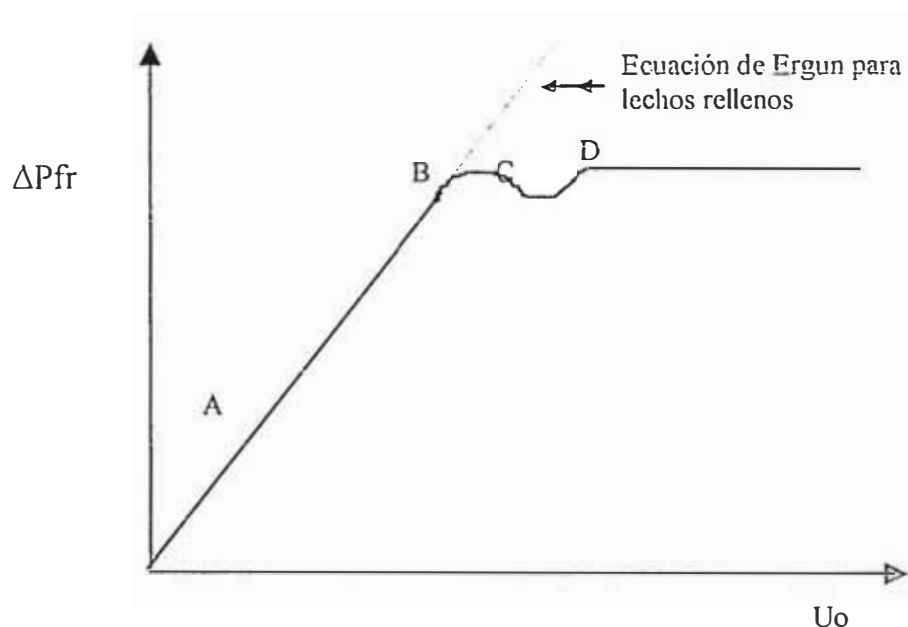
#### **1.7.1.2. CARACTERISTICAS DE UN LECHO FLUIDIZADO LIQUIDO-SOLIDO[8]**

Cuando un fluido como el agua pasa en forma ascendente a través de un lecho de partículas como arena, a velocidades de flujo bajas, el agua solamente percola a través de los espacios vacíos entre las partículas estacionarias y constituye un lecho fijo. Con un incremento en la velocidad de flujo, las partículas se mueven y unas pocas vibran y se mueven en regiones restringidas. A una velocidad más alta un punto es alcanzado en el que todas las partículas están suspendidas y la caída de presión a través del lecho iguala al peso del fluido y partículas. Este estado es llamado un lecho fluidizado incipiente o un lecho de mínima fluidización y la velocidad del fluido a la que se consigue se llama velocidad mínima de fluidización ( $u_{mf}$ ), asimismo la caída de presión en este punto es  $\Delta P_{fr_{mf}}$  y la fracción de huecos  $\epsilon_{mf}$ .

Por encima de  $u_{mf}$ , la apariencia de los lechos difiere bastante para líquidos o gases. Para el caso de arena con agua, un incremento en la velocidad, resulta en

una expansión lenta y uniforme del lecho. Las inestabilidades permanecen pequeñas y el burbujeo a gran escala o heterogeneidad no se observa bajo condiciones normales. En forma paralela aumenta la fracción de huecos del lecho. Esta expansión del lecho continua al seguir aumentando la velocidad del fluido, hasta que cada partícula se comporta como un ente individual cuyos desplazamientos no se ven impedidos por la acción de otras partículas y aproximadamente la densidad media del lecho es la misma en todas sus secciones. Este estado se denomina fluidización particulada y se caracteriza por una expansión grande pero uniforme del lecho a velocidades elevadas.

A velocidades altas de flujo, la velocidad terminal de los sólidos es excedido y las partículas son llevadas fuera del lecho con la corriente del fluido. En este punto se tiene un lecho fluidizado disperso o diluído. La progresión desde lecho relleno a lecho fluidizado se sigue mejor en un gráfico de pérdida de presión vs. velocidad, como el de la fig. 1.6.



**Fig. 1.6. Pérdida Friccional en un lecho Fijo y en el estado Fluidizado**

En la fig. 1.6:

1. La recta AB corresponde al régimen de lecho fijo y es aplicable la ecuación de Ergun para lechos rellenos.
2. Punto B, lecho inestable, comienzan a producirse movimientos de reajuste entre las partículas.
3. Punto C, el lecho adquiere la mínima compacidad y se tiene el estado de mínima fluidización (velocidad mínima de fluidización y porosidad mínima).
4. Punto D, fluidización completa y todas las partículas comienzan a moverse.

### 1.7.1.3. PARAMETROS DE CARACTERIZACION DE LECHOS FLUIDIZADOS [9]

En general, el lecho está caracterizado por los siguientes parámetros:

#### A. FRACCION DE HUECOS ( $\epsilon$ )

La fracción de huecos es la fracción de volumen ocupado por el líquido y se define como:

$$\epsilon = \frac{V_B - V_S}{V_B} \quad (1.23)$$

donde:

$\epsilon$  = fracción de huecos

$V_B$  = volumen total del lecho

$V_S$  = volumen de partículas sólidas

### **B. ESFERICIDAD DE UNA PARTICULA ( $\emptyset$ )**

Es la medida más útil para caracterizar la forma de partículas irregulares y otras no esféricas. Se define como:

$$\emptyset = \left( \frac{\text{área superficial de la esfera}}{\text{área superficial de la partícula}} \right)_{\text{igual volumen}}$$

$$\emptyset = \frac{6 V_p}{d_e S_p} \quad (1.24)$$

donde:

$d_e$  = diámetro equivalente o nominal de una partícula

$S_p$  = área superficial de una partícula

$V_p$  = volumen de una partícula

De la definición se puede observar que para una partícula esférica  $\emptyset = 1$  y para otras formas de partícula  $\emptyset < 1$ .

### **C. TAMAÑO DE UNA PARTICULA (d)**

Para una esfera el diámetro de una partícula es una medida adecuada, sin embargo, con partículas no esféricas se tienen dificultades y el tamaño de partícula  $d$  ha de definirse de forma que sea útil para objetivos de flujo y pérdida de presión.

Para partículas grandes ( $>1\text{mm}$ ) se emplea el **diámetro equivalente de la esfera**, definido como:

$d_e$ =(diámetro de una esfera de igual volumen a la partícula)

El tamaño de partícula está dado como:

$$d = \varnothing d_e \quad (1.25)$$

Para tamaños intermedios, el **diámetro nominal** ( $d_{nm}$ ) basado en el análisis por tamizado es la manera más conveniente de medir el tamaño. El tamaño del tamiz se determina como la media entre la apertura del tamiz que deja pasar la partícula y el tamiz sobre el que queda retenida, así:

$$d = \varnothing d_{nm} \quad (1.26)$$

Para partículas muy pequeñas (<40  $\mu\text{m}$ ) se acude a métodos indirectos (sedimentación, estudio del movimiento browniano) para medir el tamaño de partícula.

#### **1.7.1.4. MOVIMIENTO DE PARTICULAS AISLADAS EN FLUIDOS**

##### **1.7.1.4.1. COEFICIENTE DE ROZAMIENTO [54]**

Cuando un fluido circula por una conducción recta o circula alrededor de un objeto sumergido, ejerce sobre las superficies sólidas una fuerza  $F$  que puede desdoblarse en dos:  $F_s$ , la fuerza que ejerce el fluido aunque estuviese en reposo y  $F_k$ , la fuerza adicional relacionada con el



comportamiento cinético del fluido. El valor de  $F_k$  puede expresarse como el producto de un área característica  $A$ , una energía cinética característica  $K$  y un número adimensional  $f$ , denominado factor de fricción:

$$F_k = A K f \quad (1.27)$$

La ecuación (1.27) es la definición de  $f$ , y para un sistema determinado de flujo  $f$  no está definido mientras no se especifiquen  $A$  y  $K$ . Para el flujo alrededor de objetos sumergidos, como área característica  $A$ , se toma el área que se obtiene al proyectar el sólido en un plano perpendicular a la velocidad de aproximación del fluido y  $K$  se toma como  $\frac{1}{2}\rho U_0^2$ , siendo  $U_0$  la velocidad con que se aproxima el fluido al objeto, medida a gran distancia de éste. Para el flujo alrededor de esferas de diámetro  $d$ ,  $f$  se define como:

$$f = \frac{F_k}{\left(\pi \frac{d^2}{4}\right) \left(\frac{1}{2} \rho u_o^2\right)} = C_D \quad (1.28)$$

El coeficiente de fricción definido en (1.28) a veces se denomina coeficiente de resistencia y se representa por  $C_D$ .

### 1.7.1.4.2. VELOCIDAD MINIMA DE FLUIDIZACION

#### ( $u_{mf}$ )[10]

El punto en el que las partículas sólidas son soportadas por la fuerza ejercida por el fluido, es el de fluidización mínima o incipiente y la velocidad superficial del fluido a la que es logrado, es la velocidad mínima de fluidización ( $u_{mf}$ ).

El método preferido para determinar  $u_{mf}$  es hacer un gráfico de la caída de presión vs. la velocidad superficial del lecho. Como se ve en la fig. 1.7, el gráfico resultante contiene dos porciones aproximadamente lineales. La transición entre estas regiones puede mostrar un pico (curva A) o puede ser suave (curva B). La velocidad de fluidización mínima se define como la velocidad superficial a la cual las dos porciones lineales se intersecan cuando son extrapolados.

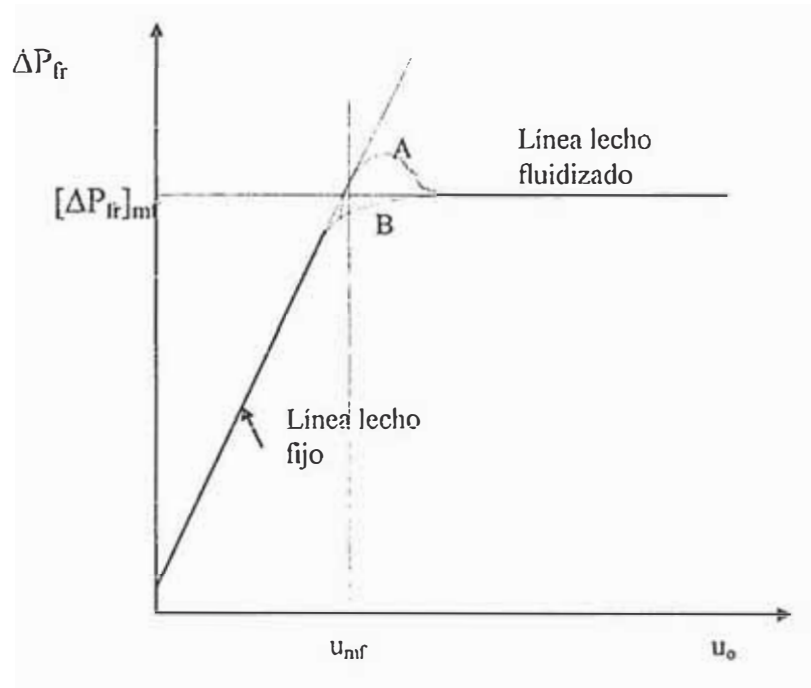
Para una estimación aproximada de la velocidad mínima de fluidización, se puede emplear la ecuación([9],[11]):

$$Re_{mfc} = [33.7^2 + 0.0408 Ar]^{1/2} - 33.7 \quad (1.29)$$

donde:

$$Re_{mfc} = \frac{u_{mf} \rho d_c}{\mu} \quad (1.30)$$

$$Ar = \frac{d_c^3 \rho(\rho_s - \rho) g}{\mu^2} \quad (1.31)$$



**Fig. 1.7.** Plot de caída de presión vs. velocidad superficial para determinar la velocidad mínima de fluidización.

El grado de exactitud de la ecuación (1.29) para determinar  $u_{mf}$  es suficiente para muchos propósitos y trabaja bien sobre un amplio rango de condiciones con las siguientes restricciones:

1. Para partículas esféricas  $\phi = 1$ ,  $d_e = d$  y  $Re_{mf} = Re_{mf}$ .
2. La correlación no es aplicable a partículas cohesivas (partículas más pequeñas de  $30 \mu m$ ).
3. La razón  $D/d$ , del diámetro del lecho al diámetro de la partícula debe ser mayor que 20.

### 1.7.1.4.3. VELOCIDAD LIMITE (U<sub>l</sub>) [8, 12]

El movimiento de una partícula a través de un fluido requiere una fuerza externa que actúe sobre la partícula. Esta fuerza puede provenir de la diferencia de densidad entre la partícula y el fluido o puede ser resultado de campos eléctricos o magnéticos. En el tratamiento siguiente sólo se consideran las fuerzas gravitacionales derivadas de la diferencia de densidad y se simplifica mediante las siguientes hipótesis:

1. El sólido es una partícula esférica no porosa e incompresible.
2. Fluido incompresible y en cantidad suficiente como para eliminar los efectos de paredes.
3. Fuerza aceleradora producida por un campo gravitatorio uniforme.
4. Partícula que se mueve libremente, es decir, si existen otras partículas no afectan al movimiento de la partícula.

Para una partícula que se mueve en el seno de un fluido actúan tres fuerzas:

1. La fuerza externa ( $F_e$ ) gravitacional, que actúa sobre la masa ( $m$ ) de la partícula:

$$F_e = m g \quad (1.32)$$

2. La fuerza de flotación ( $F_b$ ), paralela a la fuerza externa pero de sentido contrario:

$$F_b = \frac{m \rho g}{\rho_s} \quad (1.33)$$

3. La fuerza de rozamiento ( $F_k$ ), que aparece siempre que hay movimiento relativo entre la partícula y el fluido. De la ecuación (1.28):

$$F_k = C_D \left[ \frac{U_o^2 \rho}{2} \right] \left[ \frac{\pi d^2}{4} \right] \quad (1.34)$$

En el equilibrio, para las condiciones que definen la velocidad terminal ( $U_o=U_t$ ,  $C_D=C_{DT}$ ):

$$F_k + F_b = F_e \quad (1.35)$$

además para una esfera:

$$m = \frac{\rho_s \pi d^3}{6} \quad (1.36)$$

Reemplazando (1.32), (1.33), (1.34) y (1.36) en (1.35):

$$U_t = \left[ \frac{4 (\rho_s - \rho) d g}{3 \rho C_{DT}} \right]^{1/2} \quad (1.37)$$

La ecuación (1.37) expresa la velocidad máxima o límite para una esfera en función de un factor variable  $C_{DT}$ .

Para partículas esféricas, se han propuesto las siguientes ecuaciones para  $C_{DT}$ [13]:

$$\text{Para } Re_t = \frac{U_t d \rho}{\mu} < 2, \\ C_{DT} = \frac{24}{Re_t} \quad (1.38)$$

En la zona de transición  $2 < Re_t < 500$  :

$$C_{DT} = \frac{18.5}{Re_t^{0.6}} \quad (1.39)$$

Rowe [14], para  $Re_t < 1\,000$ , da la ecuación:

$$C_{DT} = \frac{24}{Re_t} (1 + 0.15 Re_t^{0.687}) \quad (1.40)$$

En la zona de Newton ( $10^3 < Re_t < 10^5$ )[13]:

$$C_{DT} = 0.44 \quad (1.41)$$

### **1.7.1.5. CAIDA DE PRESION Y CALCULO DE POTENCIA**

#### **1.7.1.5.1. CAIDA DE PRESION(F)**

Las pérdidas friccionales están dadas por:

$$F = F_{lecho} + F_{sistub} + F_{dist} + F_{acc} \quad (1.42)$$

donde:

$F_{\text{lecho}}$  = pérdida de presión en la columna, en el estado de lecho fijo (fig. 1.8[A]) o fluidizado (fig. 1.8[B]).

$F_{\text{sistmb}}$  = pérdida por fricción en el resto de la línea aparte de la columna.

$F_{\text{dist}}$  = pérdida por fricción en el distribuidor

$F_{\text{acc}}$  = pérdida friccional por efectos de forma en accesorios como codos, etc.

### $F_{\text{lecho}}$ para lechos fijos [15]

Cuando un líquido o gas pasan a baja velocidad a través de un lecho fijo de partículas, la caída de presión viene dada por la ecuación de Ergun [16]:

$$\Delta P_{\text{fr}} = -(\Delta P + \frac{\rho g \Delta z}{g_c}) = \frac{150(1-\epsilon)^2 U_0 \mu L}{d^2 \epsilon^3 g_c} + \frac{1.75(1-\epsilon) \rho U_0^2 L}{d \epsilon^3 g_c} \quad (1.43)$$

Donde  $(\rho g \Delta z)/g_c$  es el gradiente hidrostático y tiene un valor apreciable en sistemas líquido-sólido. En (1.43),  $\Delta P_{\text{fr}}$  está en  $\text{N/m}^2$ . La caída de presión dada por la ecuación (1.43) representa dos factores, las pérdidas viscosas y turbulentas. A números de Reynolds bajos, predominan las pérdidas viscosas y la ecuación (1.43) se simplifica a:

$$\Delta P_{\text{fr}} = -(\Delta P + \frac{\rho g \Delta z}{g_c}) = \frac{150(1-\epsilon)^2 U_0 \mu L}{d^2 \epsilon^3 g_c} \quad (1.44)$$

para  $Re_p = \frac{d \rho U_0}{\mu} < 20$

(1.44) es conocida como la ecuación de Kozeny-Carman [17].

A números de Reynolds altos, únicamente las pérdidas turbulentas son consideradas y (1.43) se simplifica a:

$$\frac{\Delta P_{fr}}{g_c} = -(\Delta P + \rho g \Delta z) = \frac{1.75 (1-\epsilon) U_0^2 \rho L}{d \epsilon^3 g_c} \quad Re_p > 1000 \quad (1.45)$$

En la región intermedia ambos términos son utilizados y la ecuación (1.43) es la apropiada.

#### **F<sub>lecho</sub> para Lechos Fluidizados**

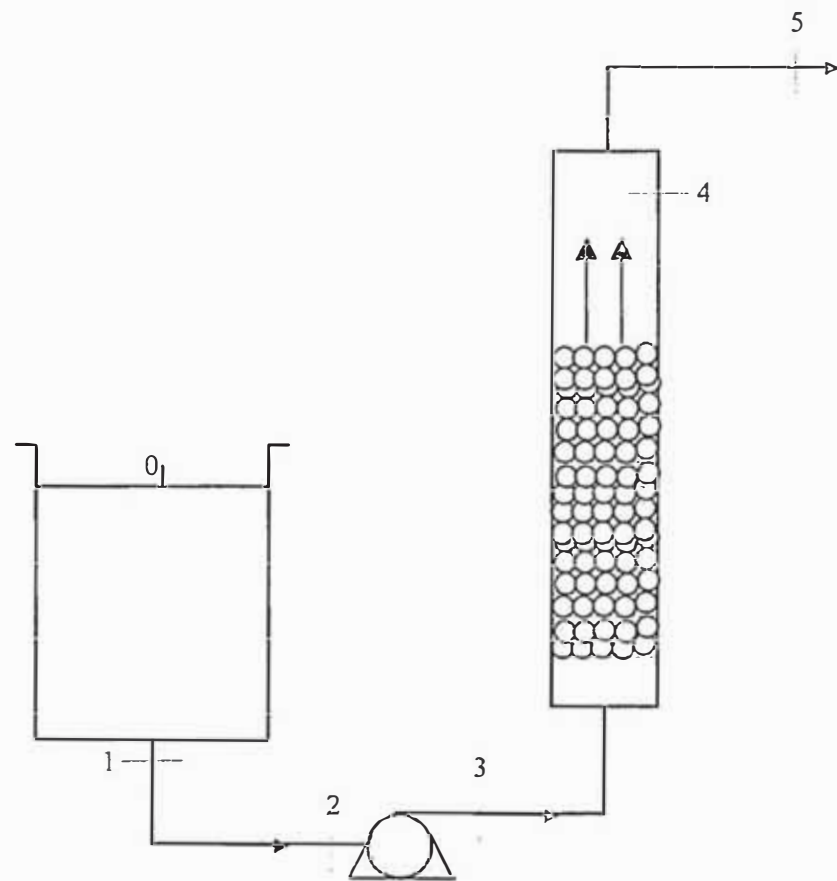
En un lecho fluidizado incipiente (el punto en el que la resistencia iguala al peso de los sólidos):

$$\frac{\Delta P_{fr}}{g_c} = -(\Delta P + \rho g \Delta z) = \frac{L_{mf} (1-\epsilon_{mf})(\rho_s - \rho) g}{g_c} \quad (1.46)$$

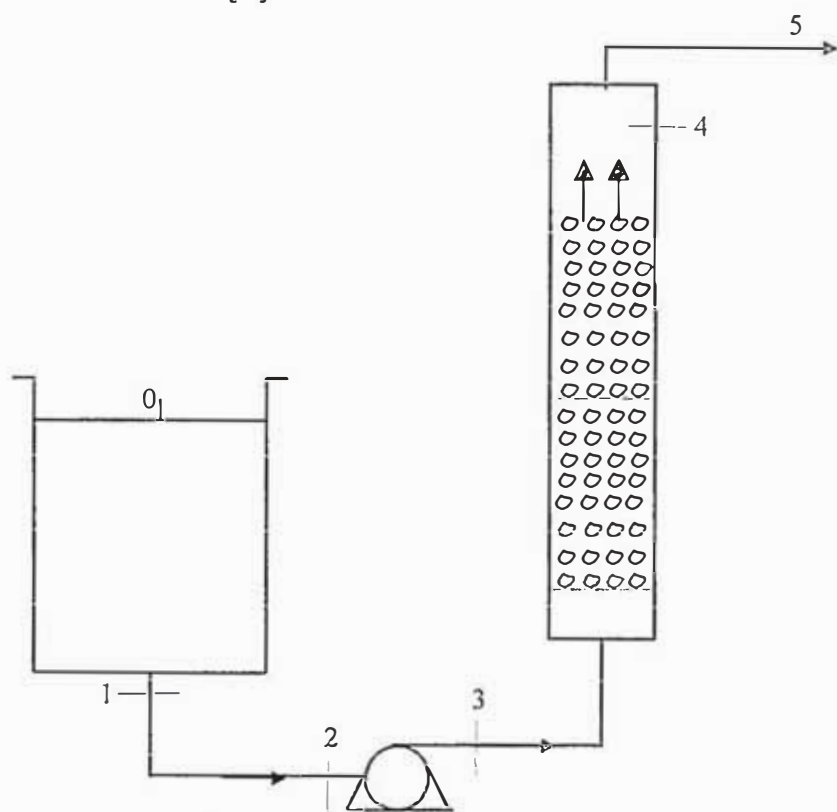
En un lecho fluidizado plenamente desarrollado:

$$\frac{\Delta P_{fr}}{g_c} = L [\epsilon \rho + (1-\epsilon) \rho_s] g \quad (1.47)$$





[A]



[B]

Fig. 1.8. Sistemas de Flujo: [A] Lecho Fijo, [B] Lecho Fluidizado

### 1.7.1.5.2. CALCULO DE POTENCIA [8]

Ignorando efectos de energía cinética, el trabajo producido para obtener un lecho fluidizado plenamente desarrollado está dada por la ecuación:

$$-\eta W_s = F_{\text{lecho}} + F_{\text{sistub}} + F_{\text{dis}} + F_{\text{acc}} \quad (1.48)$$

$$F_{\text{lecho}} = \Delta P_{\text{fr}} / \rho \quad (1.49)$$

Reemplazando (1.47) en (1.49):

$$F_{\text{lecho}} = L \left( \epsilon + (1-\epsilon) \frac{\rho_s}{\rho} \right) \frac{g}{g_c} \quad (1.50)$$

Empleando (1.50) en (1.48):

$$-W_s = \frac{L \left( \epsilon + (1-\epsilon) \frac{\rho_s}{\rho} \right) \frac{g}{g_c} + F_{\text{sistub}} + F_{\text{dis}} + F_{\text{acc}}}{\eta} \quad (1.51)$$

La potencia comunicada al fluido desde una fuente externa estará dada por:

$$P = m (-W_s) \quad (1.52)$$

donde:  $-W_s$  = trabajo mecánico producido por la bomba [J/Kg]

$m$  = velocidad de flujo de masa [Kg/s]

### 1.7.1.6. EXPANSION DEL LECHO

La predicción de la expansión del lecho es de importancia para especificar la altura de la cámara del lecho fluidizado. Con cualquier tipo de fluidización, el lecho se expande a medida que la velocidad superficial aumenta.

#### a. Región de Flujo Laminar ( $Re_p < 10$ ) [12]

La expansión está relacionada a la caída de presión por la ecuación:

$$\frac{\Delta P_{fr}}{g_c} = g(1-\epsilon)(\rho_s - \rho)L \quad (1.53)$$

En la fluidización particulada, la expansión es uniforme y la ecuación de Ergun aplicable al lecho fijo (ecuación (1.43)) se espera se siga cumpliendo de forma aproximada para el lecho ligeramente expandido. Para flujo laminar, igualando las ecuaciones (1.53) y (1.44):

$$U_0 = \frac{d^2 g (\rho_s - \rho) \epsilon^3}{150 \mu (1 - \epsilon)} \quad (1.54)$$

#### b. Correlación generalizada de Richardson y Zaki [18]

Un desarrollo semiteórico y correlación para la expansión líquido-sólido ha sido dado por Richardson y Zaki, quienes propusieron originalmente la relación:

$$\frac{U_0}{U_i} = f(\epsilon) \quad (1.55)$$

Por aplicación de análisis dimensional expandieron la función dada en (1.55) y establecieron que los siguientes grupos son de importancia:

$$\frac{U_o}{U_i} = f \left( \frac{d \rho U_o}{\mu}, \frac{d}{D}, \epsilon \right) \quad (1.56)$$

donde:

$U_o$  = velocidad superficial del fluido

$D$  = diámetro de la cámara de fluidización

$U_t$  = velocidad terminal de la partícula

Los datos de expansión fueron presentados en la forma  $U_o/U_i = \epsilon^n$ , con  $Ret = d\rho U_t/\mu$  y  $d/D$  como parámetros específicos, las siguientes son expresiones para la evaluación de  $n$  dadas por Richardson y Zaki:

$$n = 4.65 + 20 (d/D) \quad Ret < 0.2 \quad (1.57)$$

$$n = [4.4 + 18 (d/D)] Ret^{-0.03} \quad 0.2 < Ret < 1 \quad (1.58)$$

$$n = [4.4 + 18 (d/D)] Ret^{-0.1} \quad 1 < Ret < 200 \quad (1.59)$$

$$n = 4.4 Ret^{-0.1} \quad 200 < Ret < 500 \quad (1.60)$$

$$n = 2.4 \quad Ret > 500 \quad (1.61)$$

$$\log U_i = \log U_t - (d/D) \quad (1.62)$$

De las ecuaciones dadas se puede ver que  $n$  es una función primaria del número de Reynolds modificado y para  $Ret < 200$ , un factor de corrección es introducido en términos

de la razón del diámetro de partícula al diámetro de la conducción ( $d/D$ ).

La correlación generalizada de Richardson y Zaki es el método más confiable para predecir la expansión de lechos fluidizados líquidos en el rango entero de flujo laminar a turbulento. Las relaciones han sido encontradas válidas para el rango de  $\epsilon=0.4$  convencionales para lecho fijo, hasta el límite de la expansión donde  $\epsilon \rightarrow 1$ . La altura del lecho expasionado puede obtenerse a partir de  $\epsilon$  y los valores de  $L$  y  $\epsilon$  para la fluidización incipiente ( $L_{mf}, \epsilon_{mf}$ ) utilizando la ecuación:

$$L = L_{mf} \left( \frac{1 - \epsilon_{mf}}{1 - \epsilon} \right) \quad (1.63)$$

La estimación de la altura expandida del lecho envuelve los siguientes pasos:

1. Estimar  $Re_{mf}$  empleando la ecuación (1.29)
2. Estimar  $U_{mf}$  de la ecuación (1.30)
3. Establecer el valor de  $\epsilon_{mf}$  de la ecuación (1.54) para la condición de mínima fluidización ( $U_0=U_{mf}$ ,  $\epsilon=\epsilon_{mf}$ ).
4. Ubicar el punto ( $\epsilon_{mf}, Re_{mf}$ ) en coordenadas logarítmicas.
5. Calcular  $U_t$  empleando la ecuación (1.37). Para establecer el valor de  $C_{DT}$  en (1.37), se asume una velocidad terminal y se calcula  $Re_t$ . Del valor de  $Re_t$  obtenido, se calcula  $C_{DT}$  empleando la correlación (1.40) ó (1.41). A partir de la ecuación (1.37) calcular  $U_t$ . Si el valor de  $U_t$  calculado es similar al asumido, los cálculos son correctos. Sino es el caso, se asume un nuevo  $U_t$  y se sigue un proceso de iteración hasta llegar a una coincidencia entre la velocidad terminal asumida y la calculada.

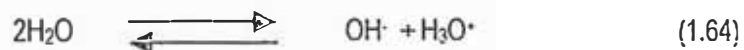
6. Al valor de  $U_t$  calculado en el paso 5, estimar  $Re_t$  ( $Re_t = U_t d_p / \mu$ ).
7. Dependiendo del valor de  $Re_t$  obtenido, emplear una de las ecuaciones (1.57) a (1.61) y evaluar la pendiente  $n$  correspondiente.
8. Con la pendiente  $n$  calculada, trazar una recta a través del punto  $(\epsilon_{mf}, Re_{mf})$ . La fracción de huecos puede ahora ser fácilmente obtenida para una velocidad de operación dada.
9. Emplear la ecuación (1.63) para calcular la altura del lecho expandido.

### 1.7.2. EQUILIBRIO QUIMICO

Es de importancia considerar el equilibrio termodinámico. En el caso de ablandamiento, éste equilibrio no consiste sólo en considerar la solubilidad del  $CaCO_3$ , sino también tomar en cuenta la disociación del ácido carbónico y el agua.

#### 1.7.2.1. IONIZACION DEL AGUA

El agua se encuentra reversiblemente ionizada. La extensión de la autoionización es en grado pequeño, pero puede ser fácilmente medible. La siguiente reacción es de importancia en la química del agua:



$$K = \frac{[H^+][OH^-] \text{fm}^2}{[H_2O]^2}$$

$$\text{fm}^2 [H^+][OH^-] = K [H_2O]^2 = K_w$$

(1.65)

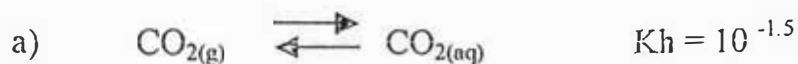
donde:  $f_m$ =coeficiente de actividad para especies monovalentes (su importancia se explicará más adelante).

La constante  $K_w$  es el producto iónico del agua y tiene un valor de  $1.01 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$  a 25 °C. El equilibrio representado por la ecuación (1.65) ocurre universalmente en las soluciones acuosas, independientemente de los solutos presentes, o de que estén incluidos otros equilibrios, por ello (1.65) debe satisfacerse siempre

#### 1.7.2.2. EL SISTEMA DE CARBONATOS [19,20]

La disolución de minerales que contienen carbonato es una fuente importante de especies en las que el carbono inorgánico se encuentra en las aguas naturales. Debido a su presencia casi universal y a que intervienen en reacciones, las especies carbonato casi siempre influyen en el tipo y cantidad de productos químicos que se requiere para tratar el agua, de ahí la necesidad de prestar atención al estudio del sistema ácido-base más importante en el agua: el sistema de carbonatos. Las especies químicas que componen el sistema de carbonatos son:  $\text{CO}_2$  gaseoso,  $\text{CO}_2(\text{g})$ ;  $\text{CO}_2$  acuoso o disuelto,  $\text{CO}_2(\text{aq})$ ; ácido carbónico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; bicarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ ; carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$  y sólidos que contienen carbonatos. A continuación, se describen las especies carbonato y sus equilibrios ácido-base (por el momento se desprecia los equilibrios entre las especies carbonato y los iones metálicos, pero posteriormente van a ser descritos en detalle).

Las reacciones y ecuaciones de equilibrio son:



donde  $K_h$  es la constante de Henry.

$$K_h = \frac{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]}{[\text{CO}_{2(\text{g})}]} \quad (1.66)$$

La concentración de  $\text{CO}_2$  es proporcional a su presión parcial en la atmósfera. La atmósfera normal contiene como promedio una presión de  $10^{-3.5}$  atm de  $\text{CO}_2$ [19], entonces:

$$[\text{CO}_{2(\text{g})}] = P_{\text{CO}_2} \cong 10^{-3.5} \text{ atm}$$

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = P_{\text{CO}_2} K_h = 10^{-1.5} \times 10^{-3.5} = 10^{-5} \text{ M}$$



$$K_m = 10^{-2.8} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_{2(\text{ac})}]}$$

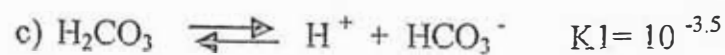
$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-2.8} [\text{CO}_{2(\text{ac})}] = 10^{-2.8} \times 10^{-5} = 10^{-7.8} \text{ M}$$

Así,  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  es sólo 0.16% de  $[\text{CO}_{2(\text{ac})}]$ . Debido a la dificultad de distinguir entre  $\text{CO}_{2(\text{ac})}$  y  $\text{H}_2\text{CO}_3$  por procedimientos analíticos, se utiliza una especie hipotética,  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ , para representar al  $\text{H}_2\text{CO}_3$  más  $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ :

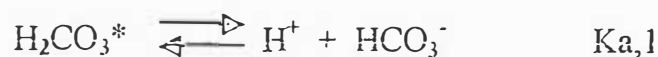
$$[\text{H}_2\text{CO}_3]^* = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_{2(\text{ac})}] \quad (1.67)$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]^* \cong [\text{CO}_{2(\text{ac})}] = 10^{-5} \text{ M} \quad (1.68)$$





$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$



$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]^*} \quad (1.69)$$

Empleando (1.67) en (1.69):

$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Dividiendo entre  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ :

$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}] / [\text{H}_2\text{CO}_3] + 1}$$

$$K_{a,1} = \frac{K_1 K_m}{1 + K_m} = \frac{10^{-3.5} \times 10^{-2.8}}{1 + 10^{-2.8}} = 10^{-6.3}$$

Así, para la especie hipotética se tiene:



Y teniendo en cuenta las actividades:

$$K_{a,1} = \frac{[H^+][HCO_3^-] f_m^2}{[H_2CO_3^*]} \quad (1.70)$$



$$K_{a,2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}] f_d}{[HCO_3^-]} \quad (1.71)$$

donde:  $f_d$  = coeficiente de actividad para especies divalentes

La concentración del ión hidronio se evalúa directamente a partir del pH. El valor de  $[H^+]$  que se debe emplear con las ecuaciones (1.70) y (1.71) incluye las contribuciones de ambas etapas de ionización, de la autoionización del agua y de cualquier otra fuente de  $H^+$ . Así, para soluciones acuosas de ácido carbónico, los valores de  $[H^+]$ ,  $[H_2CO_3^*]$ ,  $[CO_3^{2-}]$  y  $[OH^-]$  deben satisfacer las ecuaciones (1.65), (1.70) y (1.71).

### 1.7.2.3. RELACIONES ALCALINIDAD-pH

Para aguas conteniendo únicamente  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  y  $OH^-$  como formas de alcalinidad, son suficientes las ecuaciones (1.65), (1.70) y (1.71), junto con mediciones del pH y alcalinidad, para determinar la

concentración de cada una de las sustancias.  
Adicionalmente se tiene:

$$\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (1.72)$$

En la ecuación (1.72), la concentración de carbonatos se multiplica por 2 porque se combina con 2 iones hidrógeno al formar ácido carbónico; adicionalmente para obtener el balance de cargas se sustrae la concentración del ión hidrógeno  $[\text{H}^+]$ .

De (1.65):

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{f_m^2 [\text{H}^+]} \quad (1.73)$$

De (1.72):

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\text{Alk} - [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+]}{2} \quad (1.74)$$

De (1.71):

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a,2} [\text{HCO}_3^-]}{f_d [\text{H}^+]} \quad (1.75)$$

Igualando (1.74) y (1.75):

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{\text{Alk} - K_w / [\text{H}^+] f_m^2 + [\text{H}^+]}{1 + 2 K_{a,2} / f_d [\text{H}^+]} \quad (1.76)$$

De (1.70):

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \frac{f m^2 [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_{a,1}} \quad (1.77)$$

Reemplazando (1.76) en (1.77):

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \frac{f m^2 [\text{H}^+]}{K_{a,1}} \left( \frac{\text{Alk} - K_w / [\text{H}^+] f m^2 + [\text{H}^+]}{1 + 2K_{a,2} / f d [\text{H}^+]} \right) \quad (1.78)$$

Reemplazando (1.76) en (1.75):

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a,2}}{f d [\text{H}^+]} \left( \frac{\text{Alk} - K_w / [\text{H}^+] f m^2 + [\text{H}^+]}{1 + 2K_{a,2} / f d [\text{H}^+]} \right) \quad (1.79)$$

Las ecuaciones (1.73), (1.76), (1.78) y (1.79) son soluciones completas para  $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$  y  $[\text{CO}_3^{2-}]$  en función del pH y alcalinidad.

En las ecuaciones deducidas;  $K_{a,1}$ ,  $K_{a,2}$  y  $K_w$  son dependientes de la temperatura. En la referencia [21], se dan las siguientes correlaciones como funciones de la temperatura:

	<u>Rango de Temp. ( K)</u>	
$pK_w = 4,471/T + 0.01706T - 6.0875$	273 – 373	(1.80)
$pK_{a,1} = 356.3094 + 0.06091964T - 21,834.37/T$ $-126.8339 \log T + 1'684,915/T^2$	273 - 373	(1.81)
$pK_{a,2} = 107.8871 + 0.03252849T - 5,151.79/T$ $-38.92561 \log T + 563,713.9/T^2$	273 – 373	(1.82)

donde: T = temperatura en K

K<sub>a,1</sub> = primera constante de disociación del ácido carbónico

K<sub>a,2</sub> = segunda constante de disociación del ácido carbónico

K<sub>w</sub> = constante de disociación del agua

$$pK = -\log K \quad (K = 10^{-pK})$$

#### **1.7.2.4. CALCULO DE f<sub>d</sub> Y f<sub>m</sub> [19,21,22]**

En soluciones acuosas muy diluídas, los iones se comportan en forma independiente uno del otro y es válido suponer que los coeficientes de actividad sean aproximadamente de valor unitario. Sin embargo, a medida que la concentración de los iones aumenta, las interacciones electrostáticas entre los iones también aumenta y la actividad de los iones se hace algo menor a su concentración analítica, así en la ecuación:

$$\{i\} = f_i [i] \quad (1.83)$$

el coeficiente de actividad, f<sub>i</sub>, se hace algo menor que la unidad y se modifica el equilibrio químico. Para la reacción:



K esta dado como:

$$K = \frac{\{R\}^r \{S\}^s}{\{A\}^a \{B\}^b} = \frac{(f_R [R])^r (f_S [S])^s}{(f_A [A])^a (f_B [B])^b} \quad (1.84)$$

Para calcular los factores de actividad de los iones en solución acuosa, se emplea la cantidad denominada Fuerza Iónica, I, que fue ideada por Lewis y Randall [68] para describir la intensidad del campo eléctrico en una solución, así:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (1.85)$$

donde:  $C_i$  = concentración de la especie iónica i (mol/L)

$Z_i$  = carga de la especie i.

Para evitar cálculos laboriosos de la Fuerza Iónica para soluciones complejas, casi siempre, es de suficiente precisión utilizar una aproximación derivada de una correlación con la conductancia específica  $\kappa$  o sólidos totales disueltos (TDS). Langelier[23] dió la aproximación:

$$I = 2 \times 10^{-5} (\text{TDS}) \quad (1.86)$$

en varias aguas examinadas por él. En la ecuación (1.86), TDS es la cantidad de sólidos totales disueltos

en mg/L (en el Apéndice A se da más detalles del TDS)..

Russell[24] derivó la siguiente correlación entre la fuerza iónica y la conductancia para 13 aguas de composición sumamente variable:

$$I = 1.6 \times 10^{-5} \text{ } \textcircled{C} \quad (1.87)$$

Donde:  $\textcircled{C}$  = conductancia específica (  $\mu$  mho/cm)

En 1923[25], se logró un avance espectacular en lo referente a la comprensión de cargas en torno a un ión en disolución. Debye y Huckel formularon un modelo simple pero poderoso. Sus postulados básicos se pueden enunciar como:

1. El ión central ve a los iones que lo rodean en forma de una nube de densidad de carga continua y no en forma de cargas discretas.
2. Iones puntiformes
3. Fuerzas exclusivamente coulombianas entre los iones
4. Disolución suficientemente diluída de tal forma que se tiene un potencial electrostático bajo entre las proximidades de un ión, así es posible la linearización de la ecuación de Boltzman.

Debye y Huckel obtuvieron la siguiente ecuación teórica:

$$\log f = -A Z^2 I^{1/2} \quad (1.88)$$

$f = (f_+ f_-)^{0.5} = \text{coeficiente de actividad medio (1.89)}$

$$A = \frac{1}{2.303} \frac{Na e_0^2}{2 \epsilon R T} B \quad (1.90)$$

$$B = \left( \frac{8 \pi Na e_0^2}{1000 \epsilon k R T} \right)^{1/2} \quad (1.91)$$

donde:  $Na = \text{número de Avogadro}$

$\epsilon = \text{constante dieléctrica}$

$k = \text{constante de Boltzmann}$

$e_0 = \text{unidad de carga } (1.6 \times 10^{-19} \text{ C/carga})$

En la Tabla 1.3 se dan valores de las constantes para el agua a diferentes temperaturas.



**TABLA 1.3. Valores de las constantes A y B a diferentes temperaturas para el Agua [22]**

Temperatura (°C)	$10^{-8} B$	A
0	0.3248	0.4918
10	0.3264	0.4989
20	0.3282	0.5070
25	0.3291	0.5115
30	0.3301	0.5161
35	0.3312	
40	0.3323	0.5262
50	0.3346	0.5373
60	0.3371	0.5494.
80	0.3426	0.5767
100	0.3488	0.6086

Si se emplea el valor de A a 20 °C, la ecuación (1.88) viene a ser:

$$-\log f_m = 0.507 Z^2 I^{1/2} \quad (1.92)$$

La ecuación (1.92) es conocida como la ley límite de Debye-Huckel y es válida cuando  $I < 0.02$ .

La ecuación (1.92) puede ser mejorada, para ello se libera a la teoría de una de sus aproximaciones: las cargas son puntiformes y ahora se considera a los iones de tamaño finito. Con este modelo Debye y Huckel dedujeron una expresión de la forma:

$$-\log f = \frac{A Z^2 I^{1/2}}{1 + \alpha B I^{1/2}} \quad (1.93)$$

donde:  $\alpha$  = tamaño iónico.

El parámetro del tamaño iónico no puede ser menor que la suma de los radios cristalográficos de los iones (ver fig. 1.9) o mayor que la suma de los iones solvatados, siendo probablemente algo menor que la suma de los radios de los iones solvatados debido a que las capas de solvatación pueden quedar incrustadas. Para eludir la incertidumbre de  $\alpha$ , se considera mejor como un parámetro que puede ser ajustado o calibrado a base de datos experimentales. Para iones monovalentes, de pruebas experimentales,  $\alpha$  es aproximadamente 3 a 4 Å. Empleando las constantes a 25 °C y tomando  $\alpha = 3 \text{ Å}$  ( $10^{-8} \text{ cm} = 1 \text{ Å}$ ):

$$-\log f_m = \frac{0.51 Z^2 I^{1/2}}{1 + (0.3291 \times 10^{-8})(3 \times 10^{-8}) I^{1/2}}$$

$$-\log f_m = \frac{0.51 Z^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \quad (1.94)$$

La ecuación (1.94) es la ecuación de Debye y Huckel para concentraciones apreciables y puede ser empleado cuando  $0.02 < I < 0.2$ . Cuando  $I > 0.2$ , la ecuación (1.94) no es tan satisfactoria, y para cálculos en aguas de esta característica, se obtienen correlaciones de data experimental, manteniendo la forma de la ecuación

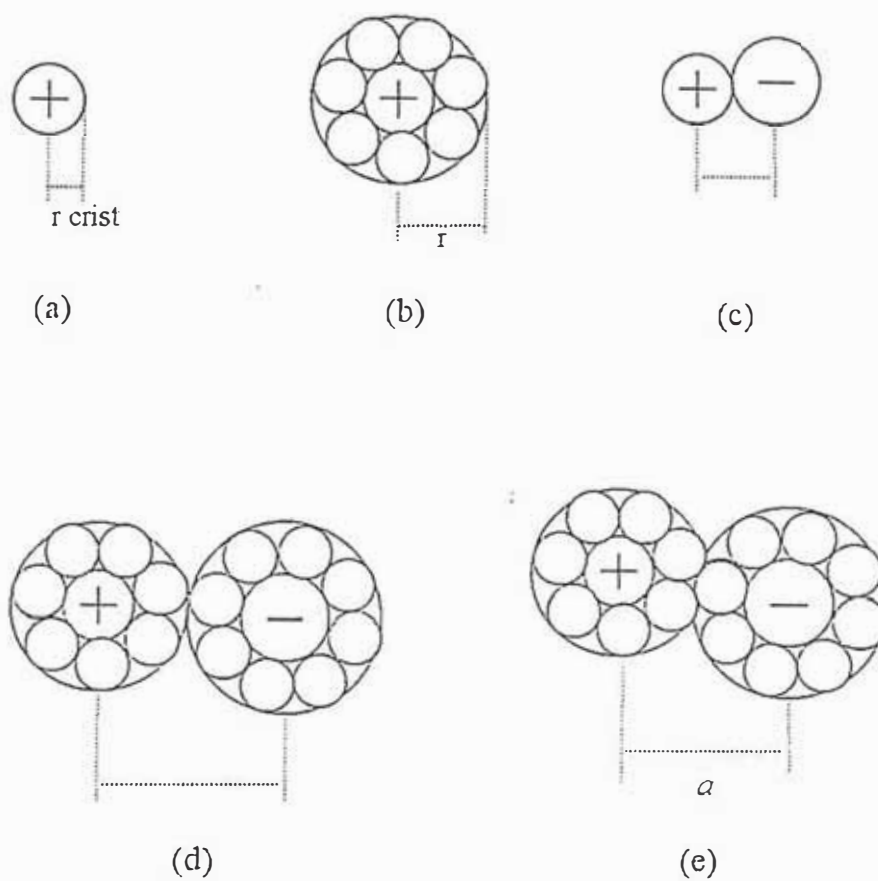


Fig. 1.9. Radios Iónicos: (a)radio del ión en la red cristalina, (b)radio del ión con una capa de solvatación primaria, (c)suma de los radios cristalográficos de los iones, (d)suma de los radios de los iones con capas de solvatación primaria, (e)  $a$ , el parámetro de tamaño iónico que es equivalente a la suma de los radios de los iones con capas de solvatación primaria incrustadas.

(1.94) e incorporando términos adicionales. En la referencia [21], se presenta una ecuación de la forma:

$$\log f_m = -A \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.3 I \right] \quad (1.95)$$

$$A = 1.82 \times 10^6 (\epsilon T)^{-1.5} \quad (1.96)$$

$$\epsilon = 60,954 / (T+116) - 68.937 \quad (1.97)$$

$$\log f_d = 4 (\log f_m) \quad (1.98)$$

Donde:  $\epsilon$  = constante dieléctrica

T = temperatura (K)

$f_m$  = coeficiente de actividad para especies monovalentes

$f_d$  = coeficiente de actividad para especies divalentes

Las ecuaciones (1.95) a (1.98) son válidas cuando  $I < 0.5$ , y van a ser empleadas en el presente trabajo para el cálculo de los coeficientes de actividad.

#### 1.7.2.5. ACONDICIONAMIENTO DEL AGUA Y SOLUBILIDAD DEL $\text{CaCO}_3$ [26]

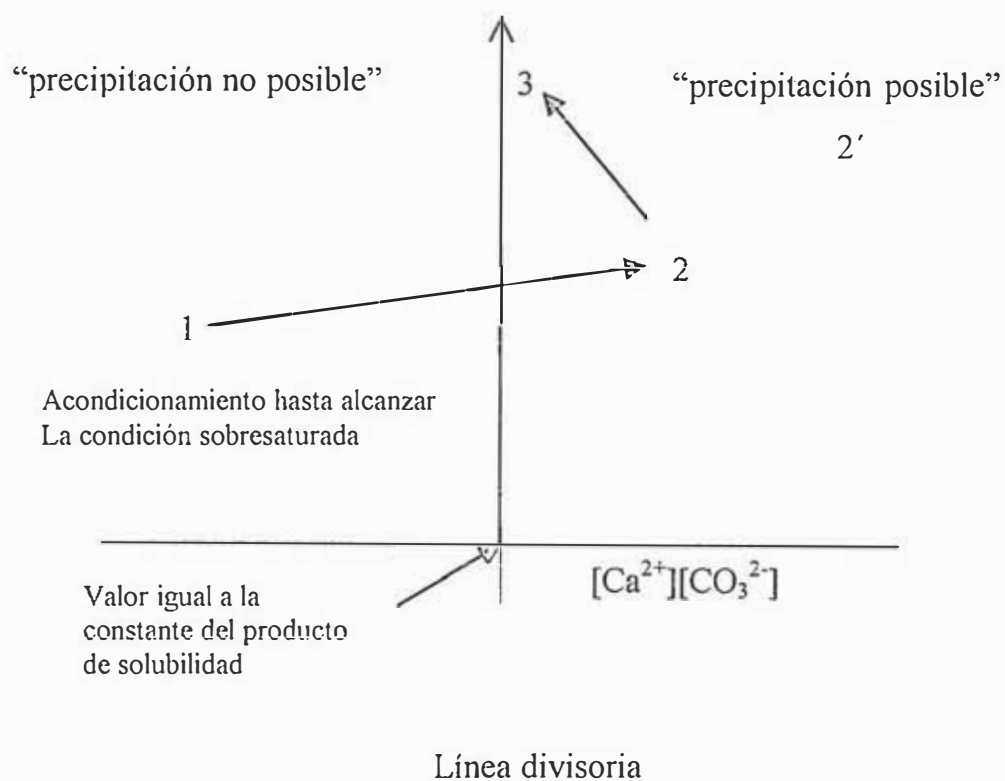
En el acondicionamiento del agua, los componentes básicos del sistema de reacción son agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ) y los iones: hidrógeno ( $\text{H}^+$ ), hidróxido ( $\text{OH}^-$ ), bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) y calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ). El carbonato de calcio sólido puede precipitar como resultado de la reacción entre el  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ :



$$K_{so} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (1.99)$$

En la ecuación (1.99), la condición requerida para la precipitación, es que el producto de las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  exceda al valor de la constante del producto de solubilidad ( $K_{so}$ ). Aguas que satisfacen este requerimiento están en estado sobresaturado con respecto al  $\text{CaCO}_3$ . Tales aguas son conocidas como protectivas, toda vez que películas de  $\text{CaCO}_3$  pueden depositarse de estas. Aguas en que el producto  $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$  es menor que el valor de la constante del producto de solubilidad están en un estado subsaturado con respecto al  $\text{CaCO}_3$  y no son protectivas. La corrosión es rápida en aguas subsaturadas. Aguas en las que el producto  $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$  iguala exactamente a la constante del producto de solubilidad son conocidas como aguas saturadas. La condición saturada representa la línea divisoria entre los casos de “precipitación posible” y “precipitación no posible”. Una representación esquemática del acondicionamiento químico de un agua subsaturada se muestra en la fig. 1.10 .

Un mayor grado de supersaturación producido por el acondicionamiento (por ejemplo el punto 2' en lugar de 2) va a causar una precipitación más rápida. Cuando no se proporciona el tiempo suficiente para completar la precipitación, se mueve únicamente parte de la distancia entre 2 y 3 .



**Fig 1.10. Acondicionamiento de agua y precipitación de CaCO<sub>3</sub> [26]**

El producto de solubilidad es dependiente de la temperatura. Se da la siguiente correlación para cálculos [21]:

$$pK_{so} = 171.9065 + 0.077993T - 2,839.319/T - 71.595 \log T \quad \frac{\text{Rango de Temp. (K)}}{273-363} \quad (1.100)$$

donde: K<sub>so</sub> = constante del producto de solubilidad para la calcita.

El producto de solubilidad tiene una utilidad limitada, porque en la práctica se observa que la solubilidad residual es mayor que la predicha por la constante de solubilidad. Esto es debido a que la precipitación se ve

afectada por la formación de pares iónicos y complejos. Así para el  $\text{CaCO}_3$ , la formación de diferentes pares iónicos en solución aumenta su solubilidad. Así como una molécula de agua puede formar cadenas, también los iones se asocian entre sí. Por ejemplo, el calcio puede estar presente en el agua como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})^+$  o  $\text{CaCO}_3^\ominus$ . También el magnesio puede estar presente en una variedad de formas iónicas. La presencia de estos pares iónicos en solución tienen como efecto aumentar la solubilidad de la sal precipitada. Igualmente de complicada es la naturaleza del precipitado, por ejemplo, en el ablandamiento de aguas con cal para la reacción:



el calcio (como carbonato de calcio) puede formar 4 tipos de cristales[27]: la calcita ( $\beta\text{-CaCO}_3$ , la más estable y abundante a temperaturas ordinarias); dos formas inestables: la aragonita ( $\lambda\text{-CaCO}_3$ , obtenido por precipitación de soluciones calientes de agua (85-90 °C), la vaterita ( $\mu\text{-CaCO}_3$ , se obtiene de la misma forma que la aragonita, pero la temperatura de 60 °C es la más apropiada); y como  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (una forma hidratada metaestable del  $\text{CaCO}_3$ ). El  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [28] se forma a temperaturas bajas (< 8 °C) y cuando hay alto contenido de fosfatos en el agua cruda, sus cristales son bien definidos y son mucho más solubles en el agua que cualquier forma conocida de  $\text{CaCO}_3$  (ver tabla 1.4), de tal forma que la eficiencia del proceso de

ablandamiento con cal es reducido cuando las condiciones favorecen la formación del hexahidrato.

**TABLA 1.4. Solubilidad de  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en agua a varias temperaturas [28]**

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Solubilidad ( mg/L como $\text{CaCO}_3$ )
5	60
10	60
20	105

Otros factores que afectan la solubilidad es la formación de complejos y la presencia de materia orgánica. Así, por ejemplo, un quelatante (molécula generalmente orgánica soluble en agua que reacciona con iones metálicos y los mantiene en solución) como el EDTA es empleado para mantener al  $\text{Ca}^{2+}$  en solución, evitando la formación de incrustación de carbonato de calcio por la reacción:



Un concepto directamente relacionado con la solubilidad del  $\text{CaCO}_3$ , son los índices de saturación. Los índices de saturación [19,20,21], son criterios cuantificables para definir la “estabilidad” del agua. El agua es estable cuando sus componentes disueltos en solución no causan problemas de incrustación o corrosión. Las aguas sobresaturadas con  $\text{CaCO}_3$  tienden a precipitar  $\text{CaCO}_3$ . Aguas por debajo de saturación con respecto al  $\text{CaCO}_3$  tienden a disolver  $\text{CaCO}_3$ .



Aguas saturadas (en equilibrio) con  $\text{CaCO}_3$  no precipitan ni tienen tendencia a disolver. En general, se tienen dos categorías de índices de saturación de  $\text{CaCO}_3$ :

1. Índices que determinan si un agua tiene tendencia a precipitar (aguas sobresaturadas) o a disolver  $\text{CaCO}_3$  (aguas subsaturadas).
2. Índices que estiman la cantidad de  $\text{CaCO}_3$  que puede ser precipitada desde un agua sobresaturada y la cantidad que puede ser disuelta por un agua subsaturada.

Los índices de saturación tienen limitaciones, así la sobresaturación no garantiza la precipitación de  $\text{CaCO}_3$ . Un cierto grado de sobresaturación debe estar presente antes que la nucleación o precipitación pueda ocurrir. Adicionalmente la deposición de  $\text{CaCO}_3$  desde un agua sobresaturada es inhibido por la presencia de fosfatos (polifosfatos), ciertos orgánicos naturales y magnesio. También depósitos de  $\text{CaCO}_3$  se han encontrado en tuberías que transportaban aguas subsaturadas. Esto es causado por un pH alto (con respecto al pH de la corriente global) en la inmediata vecindad de ciertas áreas de superficie de metal corroídas. De esta forma una sobresaturación local puede ocurrir a pesar de que la corriente global este subsaturada.

Entre los índices que indican tendencias de precipitación o disolución con respecto al  $\text{CaCO}_3$ , el índice más ampliamente usado es el índice de saturación de Langelier(LI), que fue originalmente

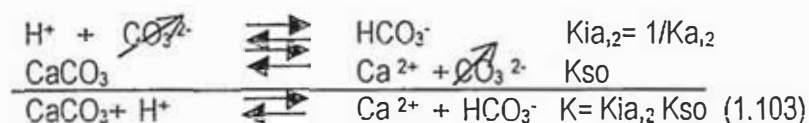
propuesto por W. Langelier en su trabajo pionero en 1936 [23]. Este índice está definido como la diferencia entre el pH real de un agua y el pH hipotético si el agua estuviera en equilibrio con  $\text{CaCO}_3$ :

$$\text{LI} = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (1.102)$$

Donde: pH = es el pH medido en la muestra de agua

pH<sub>s</sub> = es el pH del sistema si estuviera en equilibrio con  $\text{CaCO}_3$  a los valores de  $[\text{Ca}^{2+}]$  y alcalinidad medidos.

Un LI positivo connota un agua sobresaturada con respecto al  $\text{CaCO}_3$ . Un LI negativo significa un agua subsaturada. Un LI igual a cero representa un agua en equilibrio con  $\text{CaCO}_3$ . Posteriormente Snoeyink y Jenkis [19], han redefinido pH<sub>s</sub> como el pH del sistema cuando está saturado con  $\text{CaCO}_3$  a los valores medidos de calcio y bicarbonato. Así:



$$K = K_{a,2} K_{so} = \frac{K_{so}}{K_{a,2}} = \frac{f_d [\text{Ca}^{2+}] f_m [\text{HCO}_3^-]}{\{\text{H}^+\}_{sn}} \quad (1.104)$$

$$\{\text{H}^+\}_{sn} = f_d [\text{Ca}^{2+}] f_m [\text{HCO}_3^-] \frac{K_{a,2}}{K_{so}}$$

tomando logaritmos:

$$-\log\{\text{H}^+\}_{sn} = -\log [\text{Ca}^{2+}] - \log [\text{HCO}_3^-] - \log f_d - \log f_m - \log K_{a,2} + \log K_{so}$$

como  $pX = -\log X$ , entonces:

$$pH_{sn} = p[Ca^{2+}] + p[HCO_3^-] + pfd + pfm + pKa_{2} - pKso \quad (1.105)$$

LIn es el índice de Langelier teniendo en cuenta el criterio de Snoeyink y Jenkis y se calcula como:

$$LIn = pH - pH_{sn} \quad (1.106)$$

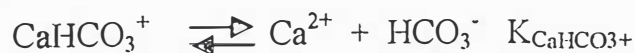
En la ecuación (1.106),  $[Ca^{2+}]$  debe ser estimado desde medidas de calcio total empleando:

$$[Ca^{2+}] = Cat - Caip \quad (1.107)$$

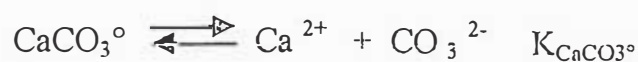
donde:  $Cat =$  calcio total (mol/L)

$Caip =$  calcio asociado con pares como  $CaHCO_3^+$ ,  $CaSO_4^0$ ,  $CaCO_3^0$  y  $CaOH^+$

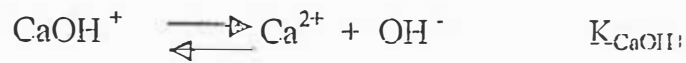
El calcio asociado con iones pares que forman complejos no está disponible para formar  $CaCO_3$ . Los complejos carbonato e hidroxido son el  $CaHCO_3^+$ ,  $CaCO_3^0$ ,  $CaOH^+$  y  $CaSO_4^0$ . Sus ecuaciones de equilibrio son:



$$K_{CaHCO_3^+} = \frac{fd [Ca^{2+}] [HCO_3^-]}{[CaHCO_3^+]} \quad (1.108)$$



$$K_{CaCO_3^0} = \frac{fd^2 [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}]}{[CaCO_3^0]} \quad (1.109)$$



$$K_{\text{CaOH}^+} = \frac{f_d [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]}{[\text{CaOH}^+]} \quad (1.110)$$



Correlaciones para las constantes de equilibrio como función de la temperatura se dan en la referencia [29] y son:

$$pK_{\text{CaHCO}_3^+} = -1.26 - 1,385.309 (1/T - 1/298.15) \quad (1.112)$$

$$pK_{\text{CaCO}_3^0} = -3.2 - 684.886 (1/T + 1/298.15) \quad (1.113)$$

$$pK_{\text{CaOH}^+} = -1.299 - 260.388 (1/T - 1/298.15) \quad (1.114)$$

donde: T = temperatura (en grados Kelvin)

$$pK = -\log K$$

#### 1.7.2.6. PRECIPITACION QUIMICA ([19], [30])

Cuando productos químicos se agregan para separar de la solución impurezas disueltas, la operación se describe como precipitación química. Para simplificar, se emplean los siguientes términos:

$$\text{Alcalinidad total} = \text{Alk} = \text{Alcalinidad M} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (1.115)$$

$$\text{Alcalinidad de carbonatos} = \text{Alcalinidad P} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{H}^+] \quad (1.116)$$

$$\text{Concentración total de especies carbónicas disueltas} = \text{CT} = \text{M} - \text{P}$$

$$\text{CT} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \quad (1.117)$$

En el rango normal de pH (6.3-10.3) la mayor parte de CT está presente en la forma de  $\text{HCO}_3^-$ , mientras que a valores bajos de pH (<6.3)  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  es el componente dominante y a pH altos (>10.3)  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Además, definiendo coeficientes de distribución  $\alpha$  como:

$$\alpha_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / \text{CT} \quad (1.118)$$

$$\alpha_1 = [\text{HCO}_3^-] / \text{CT} \quad (1.119)$$

$$\alpha_2 = [\text{CO}_3^{2-}] / \text{CT} \quad (1.120)$$

De (1.71):

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K'a_2 [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+] \quad (1.121)$$

De (1.70):

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / K'a_1 \quad (1.122)$$

Empleando (1.121) y (1.122) en (1.117):

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{\text{CT}} = \frac{1}{1 + K'a_2/[\text{H}^+] + [\text{H}^+]/K'a_1} \quad (1.123)$$

comparando (1.119) y (1.123):

$$\alpha_1 = 1 / (1 + K'a_2/[\text{H}^+] + [\text{H}^+]/K'a_1) \quad (1.124)$$

Procediendo en la misma forma se obtiene:

$$\alpha_0 = 1 / (1 + K'_{a,1}/[H^+] + K'_{a,1} K'_{a,2}/[H^+]^2) \quad (1.125)$$

$$\alpha_2 = 1 / (1 + [H^+]/K'_{a,2} + [H^+]^2 / K'_{a,1} K'_{a,2}) \quad (1.126)$$

donde[21]:

$$K'_{w} = K_w/fm^2 = 10^{(2p_{fm} - pK_w)} \quad (1.127)$$

$$K'_{a,1} = K_{a,1}/fm^2 = 10^{(2p_{fm} - pK_{a,1})} \quad (1.128)$$

$$K'_{a,2} = K_{a,2}/fd = 10^{(4p_{fm} - pK_{a,2})} \quad (1.129)$$

$$K'_{so} = K_{so}/fd^2 = 10^{(8p_{fm} - pK_{so})} \quad (1.130)$$

Las constantes dadas por las ecuaciones (1.127) a (1.130), se emplean cuando los efectos de la fuerza iónica son importantes.

Se va a estudiar el caso(ver fig. 1.11) en el que interviene el equilibrio del  $\text{CaCO}_3$  en un sistema cerrado a la atmósfera (el reactor pellet se puede considerar como un sistema de este tipo), en el cual se va a determinar *las concentraciones de equilibrio* de los solutos en agua pura (destilada). Además del agua se encontrarán en solución las siguientes clases de solutos:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$ .

La condición de neutralidad eléctrica es:

$$2 [\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (1.131)$$

$$\text{De (1.120): } [\text{CO}_3^{2-}] = \alpha_2 \text{CT} \quad (1.132)$$

$$\text{De (1.99): } [\text{CO}_3^{2-}] = K'_{\text{so}} / [\text{Ca}^{2+}] \quad (1.133)$$

Todo el  $\text{Ca}^{2+}$  disuelto debe ser igual en concentración a la suma de las especies carbónicas totales, es decir:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \text{CT} \quad (1.134)$$

Igualando (1.132) con (1.133) y empleando (1.134):

$$\begin{aligned} \alpha_2 [\text{Ca}^{2+}] &= K'_{\text{so}} / [\text{Ca}^{2+}] \\ \text{CT} = [\text{Ca}^{2+}] &= (K'_{\text{so}} / \alpha_2)^{1/2} \end{aligned} \quad (1.135)$$

Empleando (1.135), (1.119), (1.120) y (1.73) en (1.131):

$$2 \left( \frac{K'_{\text{so}}}{\alpha_2} \right)^{1/2} + [\text{H}^+] = \alpha_1 \left( \frac{K'_{\text{so}}}{\alpha_2} \right)^{1/2} + 2\alpha_2 \left( \frac{K'_{\text{so}}}{\alpha_2} \right)^{1/2} + \frac{K'_{\text{w}}}{[\text{H}^+]} \quad (1.136)$$

La ecuación (1.136) se resuelve por tanteo hasta encontrar un valor de  $[\text{H}^+]$  que cumpla la igualdad. Finalmente se obtienen las concentraciones de los componentes en el equilibrio al valor del pH determinado.

La ecuación (1.136) se puede ampliar para un sistema (ver fig. 1.12) a la cual se adiciona diversas cantidades de ácido o base fuerte:



La nueva condición de neutralidad viene a ser (empleando la ecuación (1.136)):

$$2 \left( \frac{K's_0}{\alpha_2} \right)^{1/2} + [\text{H}^+] + [\text{Y}^+] = \alpha_1 \left( \frac{K's_0}{\alpha_2} \right)^{1/2} + 2\alpha_2 \left( \frac{K's_0}{\alpha_2} \right)^{1/2} + \frac{K'w + [\text{X}^-]}{[\text{H}^+]} \quad (1.137)$$

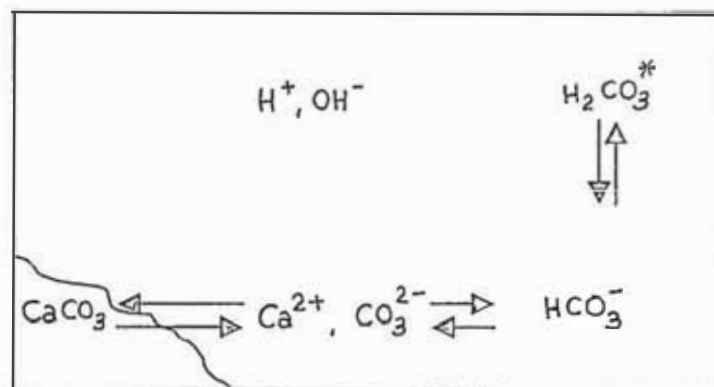


Fig. 1.11. Equilibrios del carbonato en un sistema cerrado a la atmósfera

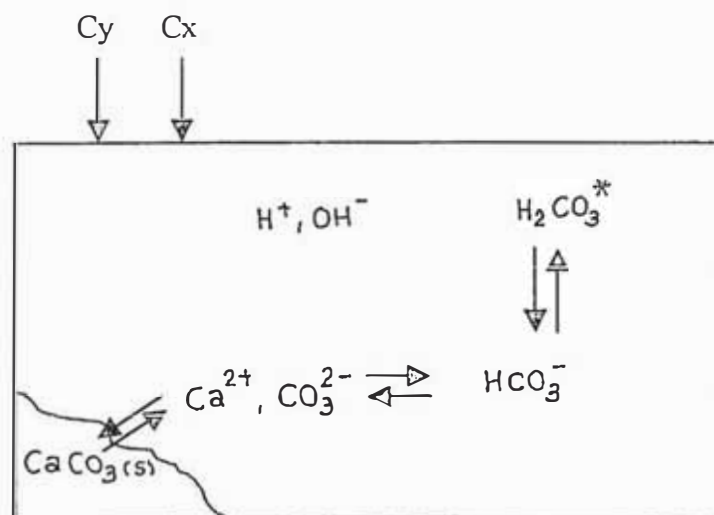


Fig. 1.12. Equilibrios del carbonato en un sistema cerrado a la atmósfera al cual se adiciona un ácido o base fuerte



### 1.7.3. CRISTALIZACION DEL $\text{CaCO}_3$ Y SU CINETICA [7,29,31,32]

Una de las características esenciales del reactor pellet para ablandamiento, es la cristalización del  $\text{CaCO}_3$  sobre gránulos que se encuentran en estado suspendido. Se procederá al estudio de la cristalización del  $\text{CaCO}_3$  y su cinética.

Se tiene 2 fases esenciales para partículas que van a ser formadas por cristalización: nucleación y crecimiento del cristal.

La nucleación es definida como la formación de un cristal nuevo. Usualmente una supersaturación alta es requerida para iniciar la nucleación, que resulta en la formación de un número grande de núcleos. El mecanismo completo por la cual se forman clusters y vienen a ser ordenados para formar un núcleo no es completamente conocido, haciendo de la nucleación un proceso difícil de modelar. Cuando la nucleación procede, se revela una formación casi instantánea de una masa densa de cristales finos. En otros casos la nucleación puede tener lugar lentamente con un incremento en la turbiedad de una solución. La nucleación de  $\text{CaCO}_3$  no es deseable en los reactores de lecho fluidizado para ablandamiento, ya que el núcleo puede no crecer hasta un tamaño suficientemente grande para ser retenido en el flujo ascendente del reactor y va a escapar con el efluente, causando alta turbiedad y sólidos suspendidos que luego son retenidos en los filtros. Para mejorar la performance, el  $\text{CaCO}_3$  debe cristalizar sobre partículas siembra existentes en el lecho fluidizado, mejor que en un núcleo creado.

El crecimiento de cristales ocurre en dos etapas. En la primera etapa, los iones a través de un proceso difusional

(que depende de las propiedades de la solución así como de la naturaleza del movimiento del fluido alrededor del cristal) son transportados hacia la superficie del cristal. En la segunda etapa estos iones son orientados e incorporados dentro de la red cristalina (este proceso parece ser una función de las propiedades de la cara del cristal, así como de la temperatura del cristal). Ninguna de las etapas tiene lugar si la solución no está sobresaturada. De esta forma, la velocidad de crecimiento del cristal puede estar limitada por una o ambas de las etapas señaladas.

Cuando se tienen únicamente pequeñas concentraciones de cristales semilla, como en los procesos de precipitación convencional, ambas etapas nucleación y crecimiento, tienen lugar simultáneamente, este proceso es referido como una cristalización espontánea o homogénea. Cuando la concentración de cristales siembra es alta, como en el reactor pellet, el crecimiento de cristales es el proceso dominante y es referido como una nucleación heterogénea. La nucleación espontánea de  $\text{CaCO}_3$  desde soluciones supersaturadas tiene lugar a un LI relativamente alto (aproximadamente 2.50) y es altamente dependiente de la presencia de partículas impuras que actúan como sitios disponibles para el crecimiento de cristales. La nucleación heterogénea de  $\text{CaCO}_3$  ocurre a valores de LI relativamente bajos (tanto como 0.3) y es mucho más reproducible, ya que sitios suficientes para el crecimiento de cristales están disponibles.

Reddy y Nancollas [32] en 1971 reportaron sobre la cinética de cristalización de  $\text{CaCO}_3$  en la presencia de cristales semilla inoculadas. Ellos siguieron la reacción observando

cambios en las concentraciones de los iones Calcio e Hidrógeno. Condujeron experimentos bajo condiciones de supersaturación suaves y en el rango de pH 8.4 a 8.8. Concluyeron que la remoción de  $\text{Ca}^{2+}$  desde la solución sigue una ecuación de velocidad de primer orden con respecto a las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ , que la energía de activación es relativamente alta (11 kcal/mol) y que la velocidad de cristalización es independiente de la velocidad de agitación. De sus conclusiones se sugiere un proceso de cristalización controlado por fenómenos en la superficie del cristal. Reddy y Nancollas propusieron el siguiente modelo para el cambio de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  con el tiempo:

$$-\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} = K S \left( [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] - \frac{K_{so}}{fd^2} \right) \quad (1.138)$$

donde:

$[\text{Ca}^{2+}]$  = concentración molar de iones  $\text{Ca}^{2+}$  (mol/L)

$[\text{CO}_3^{2-}]$  = concentración molar de iones  $\text{CO}_3^{2-}$  (mol/L)

$K$  = constante de velocidad para la cristalización de la calcita ( $\text{L mol}^{-1} \text{ min}^{-1} / \text{mg de semilla L}^{-1}$ )

$S$  = área superficial total de los cristales semilla

$K_{so}$  = producto de solubilidad para  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{mol}^2 / \text{L}^2$ )

$fd$  = coeficiente de actividad para iones divalentes.

La validez de la ecuación (1.138) es para concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  en el rango de  $1.4 \times 10^{-4}$  -  $4.44 \times 10^{-4}$  mol/L (14 - 44.4 mg/L como  $\text{CaCO}_3$ ). Estos rangos de concentración dan velocidades de remoción de calcio relativamente lentas, alrededor de  $1 \times 10^{-6}$  -  $10 \times 10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

Las concentraciones de iones calcio y carbonato encontradas en la práctica de ablandamiento en procesos con "exceso" de

cal a menudo son mayores que las estudiadas por Reddy y Nancollas por uno o más órdenes de magnitud.

La ecuación (1.138) muestra que la cinética está básicamente determinada por 2 variables:

1. Supersaturación.- Es la fuerza potencial química para la reacción de cristalización y,
2. Area superficial específica.- Este representa la eficiencia física del reactor de lecho fluidizado. Es determinado por el diámetro de las partículas siembra (d) y la porosidad del lecho ( $\epsilon$ ) como:

$$S = 6(1 - \epsilon) / d \quad (1.139)$$

En el reactor pellet la supersaturación y el área superficial específica cambian con la altura del reactor. En la parte inferior del reactor, agua y reactantes son mezclados, llevando a la supersaturación a un valor máximo. Procediendo con el ascenso, la supersaturación va a decrecer continuamente, mientras que la reacción de cristalización procede (esto en el caso de no haber retromezclado de partículas, es decir, se asume conducta de flujo tapón).

Wiechers y col. (1975) [29] presentan una revisión comprensiva de la cinética de cristalización del  $\text{CaCO}_3$  en suspensiones batch completamente mezcladas. En su trabajo verificaron el modelo cinético de Reddy y Nancollas y concluyeron que la cristalización de  $\text{CaCO}_3$  es una reacción de superficie y no un mecanismo controlado por difusión. Su ecuación de velocidad es:

$$-\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} = K C_{T,s} \left[ [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] - \frac{K_{so}}{fd^2} \right] \quad (1.140)$$

donde:  $t$  = tiempo (min)

$$K = \text{cte} \left( \text{L}^2 / \text{mol} \cdot \text{mg seed} \cdot \text{min} \right)$$

$$C_{T,s} = \text{concentración de semillas (mg seed / L)}$$

Experimentalmente, concentraciones de reactantes constantes de  $[\text{Ca}^{2+}]_0$  y  $[\text{CO}_3^{2-}]_0$  de  $0.719 \times 10^{-3}$  y  $0.38 \times 10^{-3}$  mol/L fueron inoculadas con masas de cristales semilla desde 100 a 1000 mg/L, con una velocidad de agitación de 500 rev/min y una temperatura de 25 °C. El valor de  $K$  permanece constante sobre este rango de masa de cristales semilla a  $K = 2.1 \pm 0.2 (\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}) / (\text{mg seed L}^{-1})$ . En otra serie de experimentos, la masa de cristales semilla se mantuvo a 700 mg/L y las concentraciones iniciales de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$  y  $\text{NaOH}$  variaron sobre un amplio espectro de molaridades, la velocidad de agitación se mantuvo a 500 rev/min y la temperatura a 25 °C. De lo observado, la concentración inicial influencia en la constante de velocidad. Para estudiar el efecto de la temperatura sobre  $K$ , las mismas concentraciones iniciales de reactante fueron empleadas y la cristalización fue monitoreada a 10, 20, 30 y 40 °C. Para cada temperatura la masa semilla fue variada desde 400 a 800 mg/L. Para determinar la relación funcional de  $K$  con la temperatura, emplearon el plot de Arrhenius, así la ecuación:

$$\ln K = \ln A - E/RT^{-1} \quad (1.141)$$

describe adecuadamente la dependencia de  $K$  con la temperatura. Los valores de  $\ln A$  y  $E$  fueron calculados aplicando un ajuste de mínimos cuadrados y son:

$$\ln A = 18 + 1.5$$

$$E = 10.3 + 0.9 \text{ kcal/mol}$$

Este valor de E está en concordancia con el encontrado por Reddy y Nancollas (11+1 kcal/mol), entonces a altas velocidades de cristalización observadas en los trabajos de Wiechers y colaboradores, el mecanismo de cristalización aún parece ser controlado por un proceso de superficie. Para calcular K tomando en cuenta efectos de temperatura, emplearon la ecuación de Vant Hoff - Arrhenius:

$$K_t = K_{20} \Theta^{(t' - 20)} \quad (1.142)$$

Donde:

$t'$  = temperatura °C

$K_t$  ,  $K_{20}$  = K a temperaturas  $t$  °C y 20 °C respectivamente

$\Theta$  = constante

La ecuación que hallaron fue:

$$K_t = 1.53 \times 1.053^{(t' - 20)} \text{ L}^2 / \text{mol-mg seed-min} \quad (1.143)$$

También estudiaron el efecto de la velocidad de agitación sobre la constante de velocidad, K. Velocidades de agitación en el rango de 300 a 800 rev/min fueron estudiadas. Una velocidad mínima de 400 rev/min fue necesario para mantener los cristales en suspensión. Velocidades más altas no dieron cambios perceptibles en la constante de velocidad. La independencia de K sobre la velocidad de agitación da soporte adicional a un mecanismo de cristalización controlada por fenómenos de superficie. Empleando la ecuación (1.143) en (1.140):

$$\frac{-d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} = 1.53 \times 1.053^{(t-20)} C_{\tau,s} \left( [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] - \frac{K_{so}}{fd^2} \right) \quad (1.144)$$

Como conclusiones de los experimentos de Wiechers y col. se tiene:

1. Cuando los reactantes son mezclados para formar una solución supersaturada de  $\text{CaCO}_3$ , el estado de equilibrio es alcanzado casi instantáneamente, después de lo cual comienza la cristalización.
2. Las concentraciones de  $[\text{Ca}^{2+}]$  y  $[\text{CO}_3^{2-}]$  fueron calculadas tomando en cuenta los iones pares y coeficientes de actividad.  $C_{\tau,s}$  es la masa de cristales a cualquier temperatura. El modelo es válido para concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  en el rango de  $1.4 \times 10^{-4}$  a  $3.29 \times 10^{-3}$  mol/L y  $1.83 \times 10^{-4}$  a  $5.29 \times 10^{-4}$  mol/L respectivamente y cristales semilla en el rango de 100-1000 mg/L. Estos rangos cubren los valores esperados en la práctica de ablandamiento.
3. La energía de activación alta, independencia de la constante de velocidad de cristalización respecto a la velocidad de agitación y dependencia de primer orden de la velocidad de remoción de  $\text{Ca}^{2+}$  sobre las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ ; soportan la hipótesis que el proceso de cristalización es controlado por un proceso de superficie, adicionalmente  $K$  es independiente del área superficial total. Esta investigación muestra que la masa de cristales puede sustituir al área superficial.
4. Conociendo únicamente la entrada de reactantes y la masa de semilla, junto con un estimado confiable de la

constante de velocidad  $K$ , es posible predecir la cristalización del  $\text{CaCO}_3$  con el tiempo.

La ecuación (1.138), también puede expresarse en función de índices de saturación [7]. Así por ejemplo:

$$\text{LIn} = \log \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K'so} = \text{pH} - \text{pHsn} \quad (1.145)$$

$$10^{\text{LIn}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K'so}$$

$$10^{\text{LIn}} - 1 = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] - K'so}{K'so}$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] - K'so = K'so (10^{\text{LIn}} - 1) \quad (1.146)$$

Reemplazando (1.146) en (1.138):

$$-\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} = K S K'so (10^{\text{LIn}} - 1) \quad (1.147)$$

En la ecuación (1.147)  $\text{LIn}$  varía con la altura del reactor, alcanzando su valor máximo en el punto donde se mezclan el agua a tratar y los reactivos de ablandamiento, y empieza a disminuir conforme se asciende en el reactor.

#### 1.7.4. BALANCE DE MASA EN EL REACTOR PELLET [7]

En cada sección horizontal del reactor, el cambio de masa en el agua como consecuencia de la cristalización (reflejada en el cambio de concentración  $\Delta\text{Ca}$ ), conduce a un cambio equivalente en la masa del pellet ( $\Delta m$ ). Efectuando un balance de masa [7]:



$$\begin{aligned}\Delta Ca M Q &= Nk \Delta m \\ (C_{n1} - C_{n2}) M Q &= Nk \rho_p \Delta V \\ (Ca_1 - Ca_2) M Q &= Nk (\pi/6) (d_2^3 - d_1^3) \rho_p \quad (1.148)\end{aligned}$$

donde M es el peso molecular del  $\text{CaCO}_3$  (100 g/mol), Q es el flujo a través del reactor ( $\text{m}^3/\text{s}$ ),  $\rho_p$  es la masa específica del  $\text{CaCO}_3$  (2,840  $\text{Kg}/\text{m}^3$ ) y Nk es el número de partículas siembra que pasan verticalmente a través de cada sección horizontal del reactor ( $\text{s}^{-1}$ ). Los granos semilla pequeños se acumulan en la parte superior del reactor, entonces empiezan a crecer como resultado de la reacción y se asientan hacia abajo. En cada sección vertical del reactor, el cambio de concentración en el agua  $\Delta Ca$  debe llevar a un cambio equivalente en el tamaño del pellet o cristal siembra ( $\Delta dp$ ).

#### 1.7.5. DISOLUCION DE $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Y SU CINETICA [7,39,40]

Si una suspensión de cal en agua (lechada de cal) es empleada como reactivo para el ablandamiento, va a transcurrir algún tiempo antes de que todas las partículas sean disueltas en el agua. En general, los iones del Hidróxido de Calcio ( $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$ ) no están disponibles en forma inmediata, sino que son suministrados al agua a través de un proceso de disolución. Esta velocidad de disolución es dependiente de la concentración de cal y del tamaño de partículas de cal inicialmente presentes. El diámetro de partículas decrece en  $0.05 \mu\text{m}/\text{s}$  [7]. De esta forma, partículas con un tamaño de  $4 \mu\text{m}$  requieren de 80 segundos para su disolución y partículas de  $10 \mu\text{m}$  requieren de 200 segundos. El proceso de disolución de partículas de cal constituye un factor limitante en la cinética de los reactores pellet. Para

partículas de cal grandes ( $> 10 \mu\text{m}$ ), el tiempo de disolución constituye parte significativa del tiempo de residencia hidráulica en el reactor pellet.

La disolución de un cuerpo sólido en un líquido es un proceso heterogéneo. Los procesos heterogéneos se caracterizan porque se verifican en el límite de separación de fases. La velocidad de disolución de cristales está generalmente controlada por la velocidad de difusión del material que sale de la superficie del cristal hacia el líquido. Para obtener la ecuación que establece la velocidad del proceso de disolución (Stschukarev (1896); A. Noyes y Whitney (1897) [41]), se supone que el propio proceso de disolución se realiza rápidamente, mientras que la difusión de la sustancia de capa a capa pasa lentamente (ver fig. 1.13), de esta forma, la velocidad de disolución se determina por la velocidad de difusión. En la fig. 1.13, cierta capa adyacente a la superficie del cristal permanece en relativa calma, en esta capa la concentración de la sustancia que se disuelve es variable. En la superficie del sólido la solución queda prácticamente saturada ( $C_s$ ), mientras que en el límite exterior de la capa la concentración es la misma que en el volumen restante de la solución ( $C$ ). La capa se denomina de difusión ( $\delta$ ) y con agitación intensa disminuye su espesor. El gradiente de concentración es:

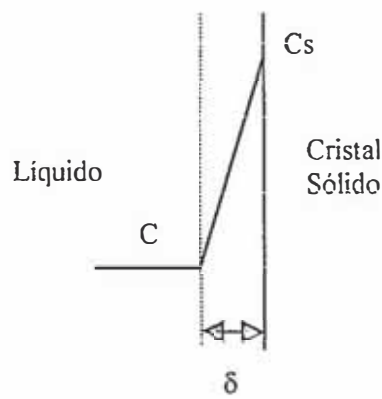
$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_s - C}{\delta} \quad (1.149)$$

La cantidad de sustancia suministrada a la solución en el tiempo  $t$ , con la ayuda de la primera Ley de Fick, puede expresarse como:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D S (C_s - C)}{\delta} \quad (1.150)$$

donde:  $D$ , es el coeficiente de difusión

$S$ , es el área de la sección transversal del flujo de difusión.



**Fig. 1.13. Distribución de Concentración durante la disolución**

La masa es el producto de la concentración por el volumen:

$$m = VC$$

Suponiendo que en el proceso de disolución, el volumen permanece prácticamente invariable:

$$dm = V dC \quad (1.151)$$

Reemplazando (1.151) en (1.150):

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D S (C_s - C)}{V \delta}$$

$$\frac{dC}{dt} = K (C_s - C) \quad (1.152)$$

donde:

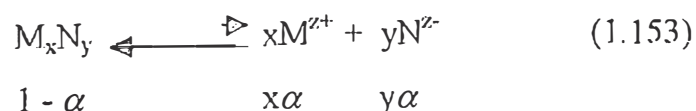
$$K = \frac{DS}{V\delta} = \text{constante de la velocidad de disolución}$$

$dC/dt$  = velocidad a la cual se acrecienta la concentración de la sustancia disuelta en el volumen de solución.

La ecuación (1.152) permite expresar la variación de la concentración de la solución con el tiempo o la velocidad de disolución.

Experimentalmente, el seguimiento de la cinética de disolución puede efectuarse por medidas de conductividad eléctrica [40]. Según la teoría de Arrhenius, las moléculas de electrólitos en solución acuosa se disocian en partículas eléctricamente cargadas, los iones, que son portadores de electricidad. La conductividad eléctrica [42,43,44] de una disolución se define como la aptitud de ésta para transmitir la corriente eléctrica, y depende, además del voltaje aplicado, del *tipo, número, carga y movilidad de los iones presentes* y de la viscosidad del medio en que éstos han de moverse. En nuestro caso, este medio es agua, y puesto que su viscosidad disminuye con la temperatura, la facilidad de transporte iónico o conductividad aumentará a medida que se eleva la temperatura, esta es causa del porque toda medición de conductividad debe ir acompañada de la temperatura a la que se efectúa la medición.

El proceso de disociación de un electrólito se representa como:



Para una sal disuelta, la conductividad equivalente se puede expresar como:

$$\Lambda = \alpha (l_+ + l_-) \quad (1.154)$$

donde:  $\alpha$  es el grado de disociación,  $l_+$  es la conductividad equivalente del catión y  $l_-$  es la conductividad equivalente del anión. Para el caso hipotético en el cual el electrólito se encuentra completamente ionizado:  $\alpha = 1$ , la ecuación (1.154) se convierte en:

$$\Lambda_0 = l_+^{\circ} + l_-^{\circ} \quad (1.155)$$

Asumiendo que las conductividades equivalentes del catión y anión a cualquier concentración finita es similar a aquella a disociación completa ( $\alpha = 1$ ) [42], entonces:

$$l_+ + l_- = l_+^{\circ} + l_-^{\circ} \quad (1.156)$$

El grado de disociación se calcula desde las ecuaciones (1.154) y (1.155) como:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{\alpha (l_+ + l_-)}{l_+^{\circ} + l_-^{\circ}}$$

$$\alpha = \Lambda/\Lambda_0 \quad (1.157)$$

## **1.8. CONDUCTA NO IDEAL EN REACTORES PELLET PARA ABLANDAMIENTO**

Cuando se ha descrito al reactor pellet, se ha asumido que la conducta del reactor puede ser descrito por el modelo ideal de flujo tapón. Sin embargo, en la práctica éste no siempre es el caso; por ejemplo, puede ocurrir cortocircuitos como resultado de una

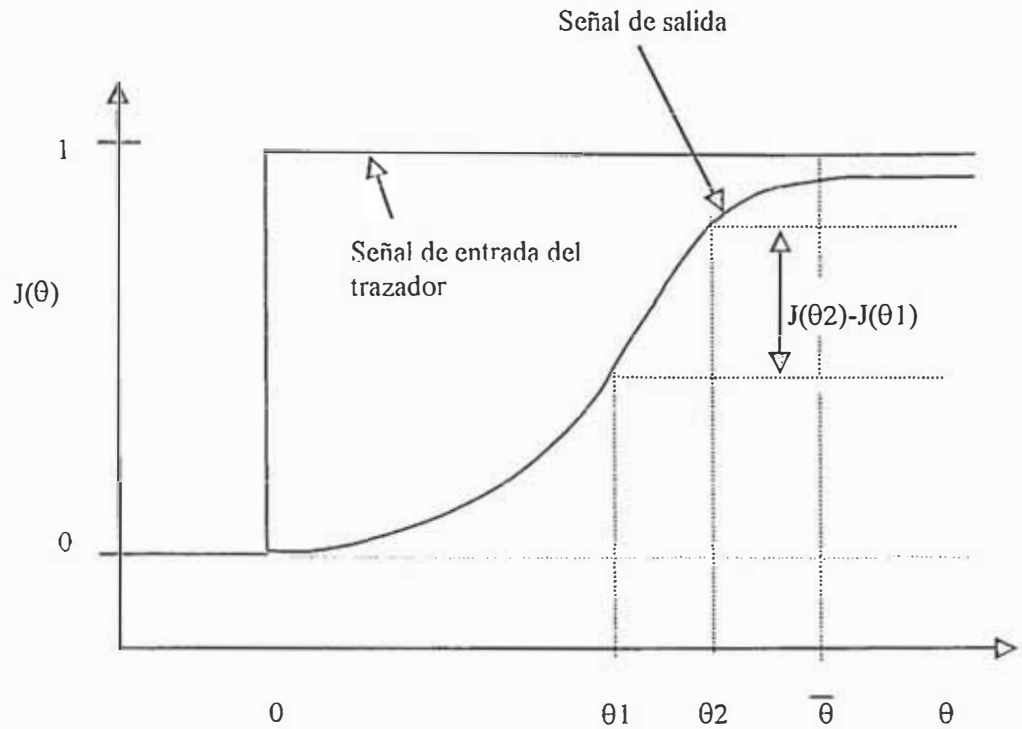
distribución inapropiada del agua a través de las toberas de inyección o inadecuadas condiciones de operación [7].

Para definir la conducta de reactores químicos (para más detalles ver referencias [46,47,48,49,50]), se recurre a estudios de tiempos de residencia mediante técnicas llamadas de estímulo-respuesta. Experimentalmente se provoca una perturbación en el sistema y se observa como éste responde al estímulo. El análisis de la respuesta proporciona información sobre el sistema. El estímulo es la inyección de un trazador en el fluido que ingresa al reactor y la respuesta es una representación del trazador a la salida del reactor frente al tiempo. Se emplea como trazador cualquier sustancia detectable y que no perturbe el tipo de flujo en el reactor y cualquier tipo de señal como entrada. Las señales preferidas son la señal en escalón y la de impulso, y cada uno genera una curva diferente de respuesta.

Cuando a la corriente de fluido que ingresa al reactor se le impone una señal trazadora en escalón, se denomina  $J(\theta)$  a la curva representativa de la concentración del trazador a la salida del reactor. La concentración a la salida se mide en función de su concentración a la entrada ( $C/C_0$ ) y se grafica frente al tiempo. La fig. 1.14 muestra la curva  $J(\theta)$ .

$J(\theta)$  es la función de distribución de tiempos de residencia y representa la fracción de la corriente efluente que tiene un tiempo de residencia inferior a  $\theta$  y tiene como propiedades:

- a)  $J(\theta) > 0$ ,  $J(\theta)$  no es negativa
- b) Si  $\theta_2 > \theta_1$ ,  $J(\theta_2) > J(\theta_1)$ , así  $J(\theta)$  es una función no decreciente en su argumento.
- c)  $J(-\infty) = 0$
- d)  $J(+\infty) = 1$



**Fig. 1.14. Curva de respuesta a una entrada escalonada**

El tiempo medio de residencia promediado para todos los elementos del fluido está dado por:

$$\bar{\theta} = V/\bar{Q}$$

donde:  $V$  = volumen del reactor

$Q$  = velocidad volumétrica de flujo

ó:

$$\bar{\theta} = \frac{\int_0^1 \theta dJ(\theta)}{\int_0^1 dJ(\theta)} = \int_0^1 \theta dJ(\theta) = \frac{V}{Q} \quad (1.158)$$

Para reactores ideales, se tiene la siguiente distribución de tiempos de residencia:

1. En el flujo de pistón, todo el material pasa por el reactor sin ningún tipo de mezcla, esto es, cada elemento del fluido permanece en el interior del reactor exactamente el mismo tiempo. La velocidad del fluido es uniforme en toda la sección transversal de la columna y cada elemento del fluido que ingresa al reactor pasa a través de él sin mezclarse con otros elementos de fluido que entran antes o después. Así, para una entrada en escalón, el frente o interfase entre el fluido y el trazador, atraviesa el reactor y sale por el otro extremo al cabo de un tiempo que es igual al tiempo de residencia medio ( $\theta$ ). Por tanto,  $J(\theta)$  es una función en escalón.
2. El reactor de mezcla completa, aquel en el cual el contenido del reactor es totalmente homogéneo a escala molecular y las propiedades de la corriente de salida son idénticas a las del fluido contenido en el reactor. Para el reactor perfectamente mezclado se deduce la ecuación [46]:

$$J(\theta) = (C/C_o)_{esc} = 1 - e^{-(\theta/\theta)} \quad (1.159)$$

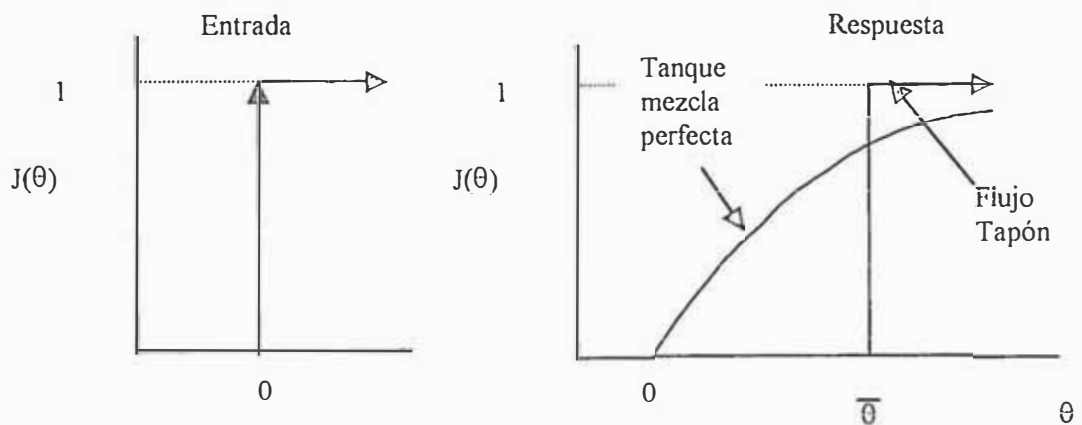
Esto es, el reactor de mezcla completa tiene una distribución exponencial de tiempos de residencia.

En la fig. 1.15 se muestra las curvas de respuesta a una entrada escalón para reactores ideales.

Por lo general, los flujos reales están comprendidos entre los dos modelos previamente estudiados [47]. Esta desviación de la

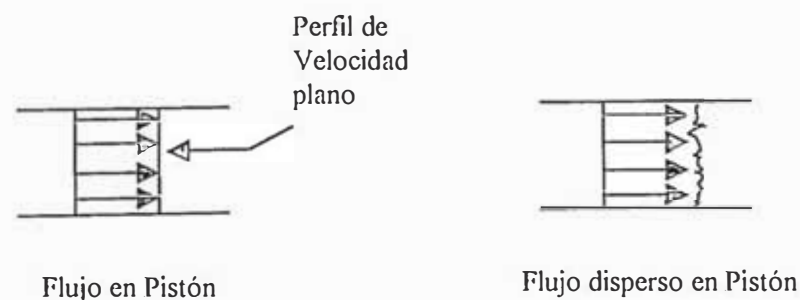


idealidad puede deberse a recirculación con diferentes grados de retromezclado, formación de canales (generándose cortocircuitos, especialmente en lechos rellenos o en reactores en los cuales la relación longitud/diámetro es pequeña), formación de zonas estancadas con espacios muertos, etc. De los diversos modelos de flujo no ideal, se selecciona el modelo de dispersión [7,45], debido a que describe adecuadamente la conducta de los reactores pellet para ablandamiento.



**Fig. 1.15. Curvas de respuesta a una entrada escalón para reactores ideales**

En el modelo de dispersión se tiene un flujo de tipo pistón al que se le superpone un grado de retromezcla (ver fig. 1.16)



**Fig.1.16. Modelo de Dispersión**

La forma general de la ecuación de dispersión está dada por (asumiendo densidad constante):

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = D_R \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - U \frac{\partial C}{\partial Z} + R \quad (1.160)$$

donde:

$D_R$  = coeficiente de dispersión radial

$D_L$  = coeficiente de dispersión axial o longitudinal

$R$  = término que toma en cuenta la reacción química en el sistema.

Este modelo, en forma análoga a la ley de Fick para difusión molecular, emplea el parámetro  $D_L$  para caracterizar el grado de retromezcla durante el flujo, así se considera que todas las contribuciones a la retromezcla para un fluido circulando en la dirección Z está descrito por el término  $D_L(\partial^2 C / \partial Z^2)$ . Si se varía la intensidad de turbulencia (las condiciones de intermezcla), las características del flujo pueden variar desde el pistón ideal al de mezcla completa.

Si se desprecian las variaciones de concentración radiales ( $D_R = 0$ ) y se omite el término de reacción, la ecuación (1.160) toma la forma:

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - U \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (1.161)$$

Se obtiene buena aproximación (especialmente cuando  $D_L$  es pequeña) con las siguientes condiciones límite [46]:

$$c \begin{cases} C_0 & \text{a } Z = -\infty, \theta \geq 0 \\ 0 & \text{a } Z = +\infty, \theta \geq 0 \end{cases}$$

además efectuando la sustitución:

$$\alpha = \frac{z - U\theta}{\sqrt{4D_L\theta}}$$

la ecuación (1.161) se convierte en:

$$\frac{\partial^2 C^*}{\partial \alpha^2} + 2\alpha \frac{\partial C^*}{\partial \alpha} = 0 \quad (1.162)$$

con  $C^* = C/C_0$  y las condiciones límite:

$$C^* \begin{cases} 1 & \text{para } \alpha = -\infty \\ 0 & \text{para } \alpha = +\infty \end{cases}$$

La solución de (1.162) está dada por [46]:

$$J(\theta) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \text{fer} \left( \frac{\sqrt{Pe/4} \cdot (1 - \theta/\bar{\theta})}{\sqrt{\theta/\bar{\theta}}} \right) \right] \quad (1.163)$$

Donde: fer = función error

$$Pe = UL/D_L$$

$$\bar{\theta} = L/U = V/Q$$

U = velocidad del fluido

En la ecuación (1.163), Pe es el número de Peclet y es el parámetro que mide el grado de dispersión axial.

Cuando:  $Pe \rightarrow \infty$ , dispersión despreciable, se tiene flujo pistón

$Pe \rightarrow 0$ , dispersión grande, se tiende al flujo de mezcla completa.

En la figura 1.17 se tienen soluciones de (1.163) para diversos valores de  $Pe$ .

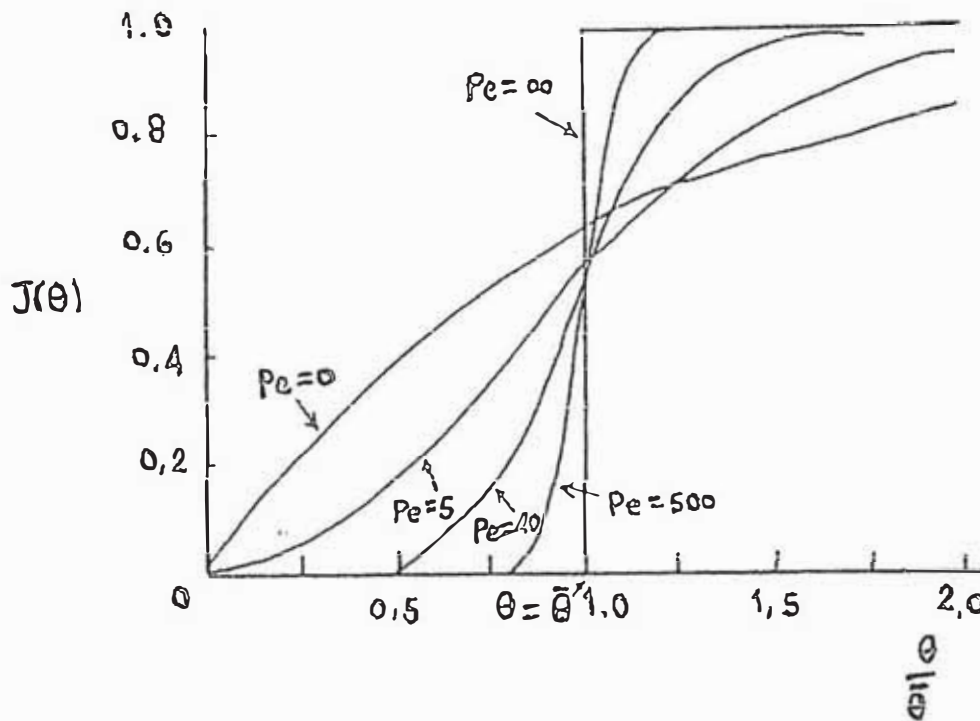
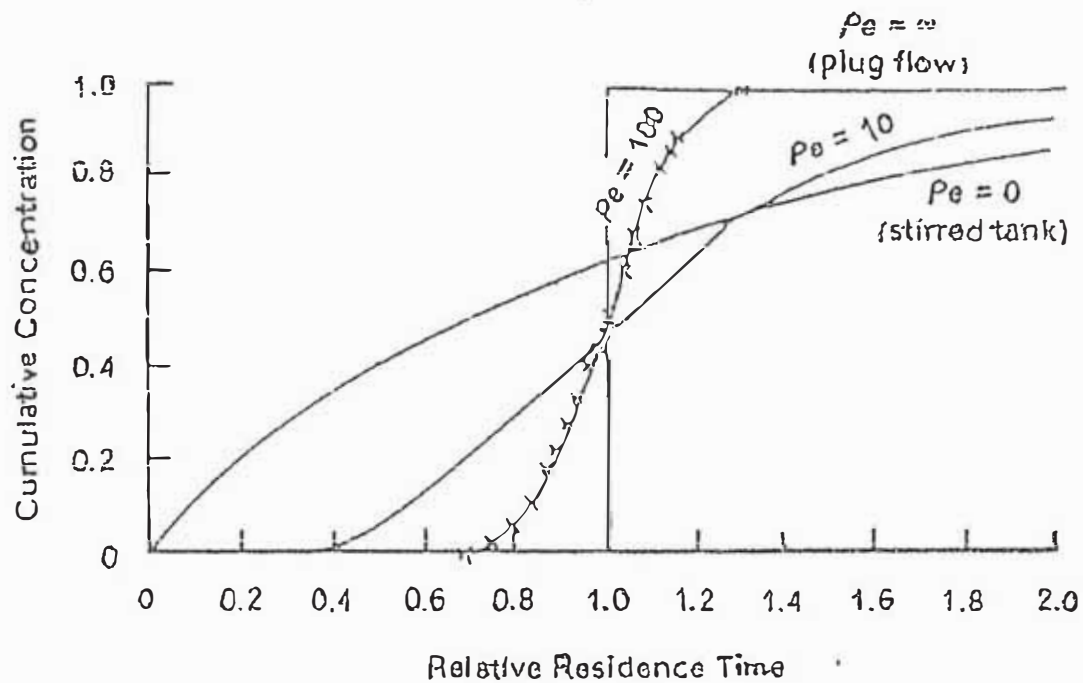


Fig. 1.17. Curvas de Respuesta para el modelo de Dispersión

La estrategia en pruebas experimentales es usar las curvas de respuesta para el modelo de dispersión y fijar la curva que mejor se ajuste con los datos experimentales de tiempos de residencia del reactor real. En orden a probar la conducta del flujo tapón en reactores pellet para ablandamiento, Graveland et al.[45] efectuaron pruebas con trazadores en reactores de tamaño comercial. Sus resultados se muestran en la fig. 1.18 y indican buena conducta de flujo tapón con una difusión axial pequeña. La aplicación del modelo de dispersión produjo buen ajuste a un número de Peclet ( $Pe$ ) de 100.



**Fig. 1.18.** Curva de Distribución de Tiempos de Residencia para el reactor Pellet del tipo Amsterdam [45]  
 Condiciones Experimentales:  
 Velocidad Superficial: 60 m/h  
 Altura de Lecho Fijo: 2 m  
 Diámetro de grano: 1.2 mm

## CAPITULO II

### **MODELAMIENTO DEL SISTEMA**

La teoría fundamental de ablandamiento revisada en el Capítulo I, nos permite construir un modelo matemático con propósitos de diseño. El modelamiento incluye:

1. Determinación del estado inicial del agua cruda en lo referente a sus constituyentes
2. Cálculo de dosaje químico requerido para ablandamiento
3. Cálculo de la altura del lecho expandido
4. Cálculo del diámetro del reactor
5. Cálculo de requerimientos de potencia para el sistema
6. Con los resultados obtenidos en los pasos 3 y 4, se define el volumen del reactor.

A continuación se va a desarrollar cada etapa, incluyendo una metodología de resolución para cada caso.

#### **2.1. DEFINICION INICIAL DEL AGUA CRUDA**

Definir el estado inicial del agua en cuanto a sus constituyentes nos permitirá calcular el dosaje químico requerido para el ablandamiento. Para iniciar cálculos se requiere un análisis del agua a procesar. Las siguientes son variables que se deben determinar: Temperatura, dureza

total, dureza cálcica, dureza magnésica (la dureza cálcica y magnésica obtenida en el análisis químico es en realidad una medida de Calcio total (CTCa) y Magnesio total (CTMg)), alcalinidad, pH, sólidos totales disueltos (TDS) y contenido de iones como cloruros, sulfato, sodio, etc.

Los siguientes son los pasos que se deben desarrollar para definir el estado inicial del agua cruda:

1. **Cálculo de la Fuerza Iónica.** El TDS nos permite el cálculo de la fuerza iónica con la ecuación [23]:

$$I = 2 \times 10^{-5} (\text{TDS}) \quad (2.1)$$

2. **Cálculo de los coeficientes de Actividad.** Los coeficientes de actividad se calculan empleando las ecuaciones [21]:

$$\epsilon = 60,954 / (T+116) - 68.937 \quad (2.2)$$

$$A = 1.82 \times 10^6 (\epsilon T)^{-1.5} \quad (2.3)$$

$$F(I) = -A \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.3 I \right] \quad (2.4)$$

$$f_m = 10^{F(I)} \quad (2.5)$$

$$f_d = f_m^{-4} \quad (2.6)$$

3. **Cálculo de los Constituyentes del Agua cruda.** Las aguas naturales contienen concentraciones significativas de ligandos además del H<sub>2</sub>O y OH<sup>-</sup>. Los cationes metálicos predominantes en las aguas son: Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> y los principales ligandos son: HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. En general, únicamente el sulfato es el agente formador de complejos de importancia y sólo son significativos los complejos de Calcio y Magnesio. Para el caso en el que la

concentración del  $\text{SO}_4^{2-}$  es de importancia ( ésta es la situación en el agua a tratar, ya que como se verá más adelante, del análisis químico la concentración de sulfatos es de 283 mg/L), las ecuaciones que describen el sistema son:

1. **Relaciones de Equilibrio:**

$$K_w = [H^+][OH^-] \text{ fm}^2 \quad K_w = 10^{-14} (25^\circ\text{C})$$

$$K_{a,1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} \text{ fm}^2 \quad K_{a,1} = 10^{-6.3} (25^\circ\text{C})$$

$$K_{a,2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \text{ fd} \quad K_{a,2} = 10^{-10.3} (25^\circ\text{C})$$

$$K_{HSO_4^-} = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \text{ fd} \quad K_{HSO_4^-} = 10^{-2} (25^\circ\text{C})$$

$$K_{CaOH^+} = \frac{[OH^-][Ca^{2+}]}{[CaOH^+]} \text{ fd} \quad K_{CaOH^+} = 10^{-1.3} (25^\circ\text{C})$$

$$K_{CaHCO_3^+} = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]}{[CaHCO_3^+]} \text{ fd} \quad K_{CaHCO_3^+} = 10^{-1.26} (25^\circ\text{C})$$

$$K_{CaSO_4^0} = \frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{[CaSO_4^0]} \text{ fd}^2 \quad K_{CaSO_4^0} = 10^{-2.31} (25^\circ\text{C})$$

$$K_{CaCO_3^0} = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{[CaCO_3^0]} \text{ fd}^2 \quad K_{CaCO_3^0} = 10^{-3.2} (25^\circ\text{C})$$

$$K_{MgOH^+} = \frac{[Mg^{2+}][OH^-]}{[MgOH^+]} \text{ fd} \quad K_{MgOH^+} = 10^{-2.58} (25^\circ\text{C})$$



$$K_{MgHCO_3^+} = \frac{[Mg^{2+}][HCO_3^-]fd}{[MgHCO_3^+]} \quad K_{MgHCO_3^+} = 10^{-1.16} (25^\circ C)$$

$$K_{MgCO_3^0} = \frac{[Mg^{2+}][CO_3^{2-}]fd^2}{[MgCO_3^0]} \quad K_{MgCO_3^0} = 10^{-3.4} (25^\circ C)$$

$$K_{MgSO_4^0} = \frac{[Mg^{2+}][SO_4^{2-}]fd^2}{[MgSO_4^0]} \quad K_{MgSO_4^0} = 10^{-2.36} (25^\circ C)$$

## 2. Balances de Masa:

$$CTCa = [Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [CaHCO_3^+] + [CaCO_3^0] + [CaSO_4^0]$$

$$CTMg = [Mg^{2+}] + [MgOH^+] + [MgHCO_3^+] + [MgCO_3^0] + [MgSO_4^0]$$

$$CTCO_3 = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [CaHCO_3^+] + [CaCO_3^0]$$

$$CTSO_4 = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [CaSO_4^0] + [MgSO_4^0]$$

## 3. Ecuación de Alcalinidad:

$$Alk = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

## 4. Balance de Carga:

$$2[Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [CaHCO_3^+] + 2[Mg^{2+}] + [MgOH^+] + [MgHCO_3^+] + [H^+] + [Na^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [Cl^-] + [OH^-] + 2[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$$

## Variables:

$[Na^+], [Ca^{2+}], [Mg^{2+}], [H^+], [Cl^-], [SO_4^{2-}], [HSO_4^-], [CO_3^{2-}], [HCO_3^-], [H_2CO_3^*], [OH^-], [CaOH^+], [CaHCO_3^+], [MgOH^+], [MgHCO_3^+], [CaCO_3^0], [CaSO_4^0], [MgCO_3^0], [MgSO_4^0], Alk, CTCa, CTMg, CTCO_3, CTSO_4$

Total variables= 24

Nro. de Ecuaciones = 12 relaciones de equilibrio + 1 balance de carga + 1 ecuación de alcalinidad + 4 balances de masa

Nro. de Ecuaciones = 18

Variables que se requieren para resolver el sistema = 24 – 18 = 6

Data conocida por análisis químico: Alk,  $[H^+]$ ,  $[Cl^-]$ ,  $[SO_4^{2-}]$ , CTCa, CTMg

De la solución del sistema antes citado, se obtienen las siguientes ecuaciones para propósitos de cálculo:

1. **Cálculo de  $[OH^-]$ :**

$$[OH^-] = \frac{K_w}{f_m^2 [H^+]} \quad (2.7)$$

2. **Cálculo de  $[CO_3^{2-}]$ :**

$$[CO_3^{2-}] = \frac{Alk - \frac{K_w}{f_m^2 [H^+]} + [H^+]}{\frac{fd [H^+]}{K_{a,2}} + 2} \quad (2.8)$$

3. **Cálculo de  $HCO_3^-$ :**

$$[HCO_3^-] = \frac{fd [H^+] [CO_3^{2-}]}{K_{a,2}} \quad (2.9)$$

4. Resolver iterativamente con el método de Newton-Rapshon para determinar  $[SO_4^{2-}]$  a través de las ecuaciones:

$$[SO_4^{2-}]_{n+1} = [SO_4^{2-}]_n - \frac{f(x)}{f'(x)} \quad (2.10)$$

donde:

$$f(x) = c_1[SO_4^{2-}]^3 + c_2[SO_4^{2-}]^2 + c_3[SO_4^{2-}] - c_4 \quad (2.11)$$

$$f'(x) = 3c_1[SO_4^{2-}]^2 + 2c_2[SO_4^{2-}] + c_3 \quad (2.12)$$

$$c_1 = \left[ 1 + \frac{fd[H^+]}{K_{HSO_4^-}} \right] \left( \frac{fd^4}{K_{CaSO_4} K_{MgSO_4}} \right) \quad (2.13)$$

$$c_2 = fd^2 \left[ 1 + \frac{fd[H^+]}{K_{HSO_4^-}} \right] \left( \frac{c_5}{K_{CaSO_4}} + \frac{c_6}{K_{MgSO_4}} \right) + \left( \frac{fd^4}{K_{CaSO_4} K_{MgSO_4}} \right) (CTCa + CTMg - CTSO_4) \quad (2.14)$$

$$c_3 = \left[ 1 + \frac{fd[H^+]}{K_{HSO_4^-}} \right] (c_5 c_6) + \frac{c_5 fd^2 CTCa}{K_{CaSO_4}} + \frac{c_6 fd^2 CTMg}{K_{MgSO_4}} - fd^2 CTSO_4 \left( \frac{c_5}{K_{CaSO_4}} + \frac{c_6}{K_{MgSO_4}} \right) \quad (2.15)$$

$$c_4 = c_5 c_6 CTSO_4 \quad (2.16)$$

$$c_5 = 1 + \frac{fd[OH^-]}{K_{MgOH^+}} + \frac{fd[HCO_3^-]}{K_{MgHCO_3^-}} + \frac{fd^2[CO_3^{2-}]}{K_{MgCO_3}} \quad (2.17)$$

$$c_6 = 1 + \frac{fd[OH^-]}{K_{CaOH^+}} + \frac{fd[HCO_3^-]}{K_{CaHCO_3^-}} + \frac{fd^2[CO_3^{2-}]}{K_{CaCO_3}} \quad (2.18)$$

5. Cálculo de  $[Ca^{2+}]$ :

$$[Ca^{2+}] = \frac{CTCa}{c_6 + c_7[SO_4^{2-}]} \quad (2.19)$$

$$c_7 = \frac{fd^2}{K_{CaSO_4}} \quad (2.20)$$

6. Cálculo de  $[Mg^{2+}]$ :

$$[Mg^{2+}] = \frac{CTMg}{c_5 + c_8[SO_4^{2-}]} \quad (2.21)$$

$$c_8 = \frac{fd^2}{K_{MgSO_4o}} \quad (2.22)$$

7. Cálculo de  $[HSO_4^-]$ :

$$[HSO_4^-] = \frac{fd[SO_4^{2-}][H^+]}{K_{HSO_4-}} \quad (2.23)$$

## 8. Cálculo de Complejos:

$$[CaOH^+] = \frac{fd[OH^-][Ca^{2+}]}{K_{CaOH^+}} \quad (2.24)$$

$$[CaHCO_3^+] = \frac{fd[HCO_3^-][Ca^{2+}]}{K_{CaHCO_3^+}} \quad (2.25)$$

$$[CaCO_3^o] = \frac{fd^2[SO_4^{2-}][Ca^{2+}]}{K_{CaSO_4o}} \quad (2.26)$$

$$[CaSO_4^o] = \frac{fd^2[SO_4^{2-}][Ca^{2+}]}{K_{CaSO_4o}} \quad (2.27)$$

$$[MgHCO_3^+] = \frac{fd[HCO_3^-][Mg^{2+}]}{K_{MgHCO_3^+}} \quad (2.28)$$

$$[MgOH^+] = \frac{fd[OH^-][Mg^{2+}]}{K_{MgOH^+}} \quad (2.29)$$

$$[MgCO_3^o] = \frac{fd^2 [CO_3^{2-}] [Mg^{2+}]}{K_{MgCO_3o}} \quad (2.30)$$

$$[MgSO_4^o] = \frac{fd^2 [SO_4^{2-}] [Mg^{2+}]}{K_{MgSO_4o}} \quad (2.31)$$

### 9. Cálculo de $[Na^+]$ :

$$[Na^+] = p - q \quad (2.32)$$

$$p = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [Cl^-] + [OH^-] + 2[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] \quad (2.33)$$

$$q = 2[Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [CaHCO_3^+] + 2[Mg^{2+}] + [MgOH^+] + [MgHCO_3^+] + [H^+] \quad (2.34)$$

### 10. Cálculo de Lln:

$$pH_{sn} = p[Ca^{2+}] + p[HCO_3^-] + pfd + pfm + pK_{a,2} - pK_{so} \quad (2.35)$$

$$Lln = pH - pH_{sn} \quad (2.36)$$

### 11. Cálculo del total de especies carbónicas:

$$CT = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [H_2CO_3^*] + [CaHCO_3^+] + [CaCO_3^o] \quad (2.37)$$

A  $pH > 10$ ,  $[CaHCO_3^+]$  es despreciable, entonces:

$$CT = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [H_2CO_3^*] + [CaCO_3^o] \quad (2.38)$$

Se dispone de algunas correlaciones para establecer los Ks como funciones de la temperatura (las fuentes de donde fueron obtenidas ya han sido dadas en el Capítulo I):

	<u>Rango de Temp. ( K)</u>	
$pK_w = 4,471/T + 0.01706T - 6.0875$	273 – 373	(2.39)
$pK_{a,1} = 356.3094 + 0.06091964T - 21,834.37/T$ $-126.8339 \log T + 1'684,915/T^2$	273 - 373	(2.40)
$pK_{a,2} = 107.8871 + 0.03252849T - 5,151.79/T$ $-38.92561 \log T + 563,713.9/T^2$	273 – 373	(2.41)
$pK_{so} = 171.9065 + 0.077993T - 2,839.319/T - 71.595 \log T$	273-363	(2.42)
$pK_{CaHCO_3^+} = 1.26 + 1,385.309 (1/T - 1/298.15)$		(2.43)
$pK_{CaCO_3^0} = 3.2 + 684.886 (1/T - 1/298.15)$		(2.45)
$pK_{CaOH^+} = 1.299 + 260.388 (1/T - 1/298.15)$		(2.46)

donde: T = temperatura (K)

$$K_w = 10^{-pK_w} \quad (2.47)$$

$$K_{a,1} = 10^{-pK_{a,1}} \quad (2.48)$$

$$K_{a,2} = 10^{-pK_{a,2}} \quad (2.49)$$

$$K_{so} = 10^{-pK_{so}} \quad (2.50)$$

$$K_{CaHCO_3^+} = 10^{-pK_{CaHCO_3^+}} \quad (2.51)$$

$$K_{CaCO_3^0} = 10^{-pK_{CaCO_3^0}} \quad (2.52)$$

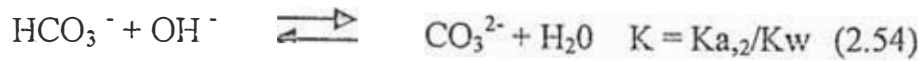
$$K_{CaOH^+} = 10^{-pK_{CaOH^+}} \quad (2.53)$$

Hecho estos cálculos, se tiene definido el estado inicial del agua cruda.

## 2.2. CALCULO DE DOSAJE QUIMICO

La cal se emplea como reactivo de ablandamiento cuando la dureza es alta. La cal se encarga de reducir solamente la dureza que corresponde a bicarbonatos, la dureza presente en otras formas ( $CaSO_4$ ,  $CaCl_2$ ) no es alterada. La cal reacciona con el agua formando  $Ca(OH)_2$ , éste a su

vez se descompone en  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$ . Es el  $\text{OH}^-$  que reacciona con el bicarbonato para formar carbonato a través de la reacción:



La reacción como está escrita en (2.54) tiene una constante de equilibrio grande, lo cual conduce a una conversión casi total de bicarbonatos a carbonatos. Entonces la dosis de cal requerida es aquella que proporcione una concentración de  $\text{OH}^-$  que cumpla la igualdad:

$$\text{Alk} \cong [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] \quad (2.55)$$

En la práctica de ablandamiento, la dosis de CaO se calcula con la ecuación (2.56) [51]:

Dosis de CaO ( $\text{g}/\text{m}^3$ ):

$$\text{CaO} = 5.6(\text{Alk} + \text{TM} + 0.5) \quad (2.56)$$

donde Alk y TM(dureza magnésica) están en grados franceses ( $1^\circ\text{f}=10 \text{ mg/L}$  como  $\text{CaCO}_3$ ).

$$\text{CaO}_{\text{imp}} = \text{CaO} \times (100/90) \quad (2.57)$$

La ecuación (2.57) determina el CaO requerido (para un reactivo con una pureza del 90% de CaO) para ablandamiento efectivo.

### 2.3. DETERMINACION DE LA ALTURA DEL REACTOR

Para el cálculo de la altura del lecho expandido, se asume que se tiene el modelo ideal de flujo tapón para ambos componentes: agua en la dirección ascendente, donde la concentración del calcio decrece desde  $\text{Ca}_1$  a  $\text{Ca}_2$  y pellets, en dirección descendente incrementando de

tamaño desde  $d_1$  a  $d_2$  como consecuencia de la cristalización del  $\text{CaCO}_3$  (ver fig. 2.1).

Es posible calcular  $\Delta\text{Ca}$  y  $\Delta d$  para incrementos pequeños, partiendo desde condiciones establecidas en la parte inferior ( $\text{Ca}_1$  y  $d_2$ ) hasta que la concentración  $\text{Ca}_2$  (y al mismo tiempo  $d_1$ ) sean alcanzadas. De esta forma se calcula la altura del lecho expandido,  $L$ , que después ha de emplearse para determinar el volumen del reactor.

En los párrafos siguientes, se procederá a desarrollar una metodología de cálculo para establecer la altura del lecho expandido.

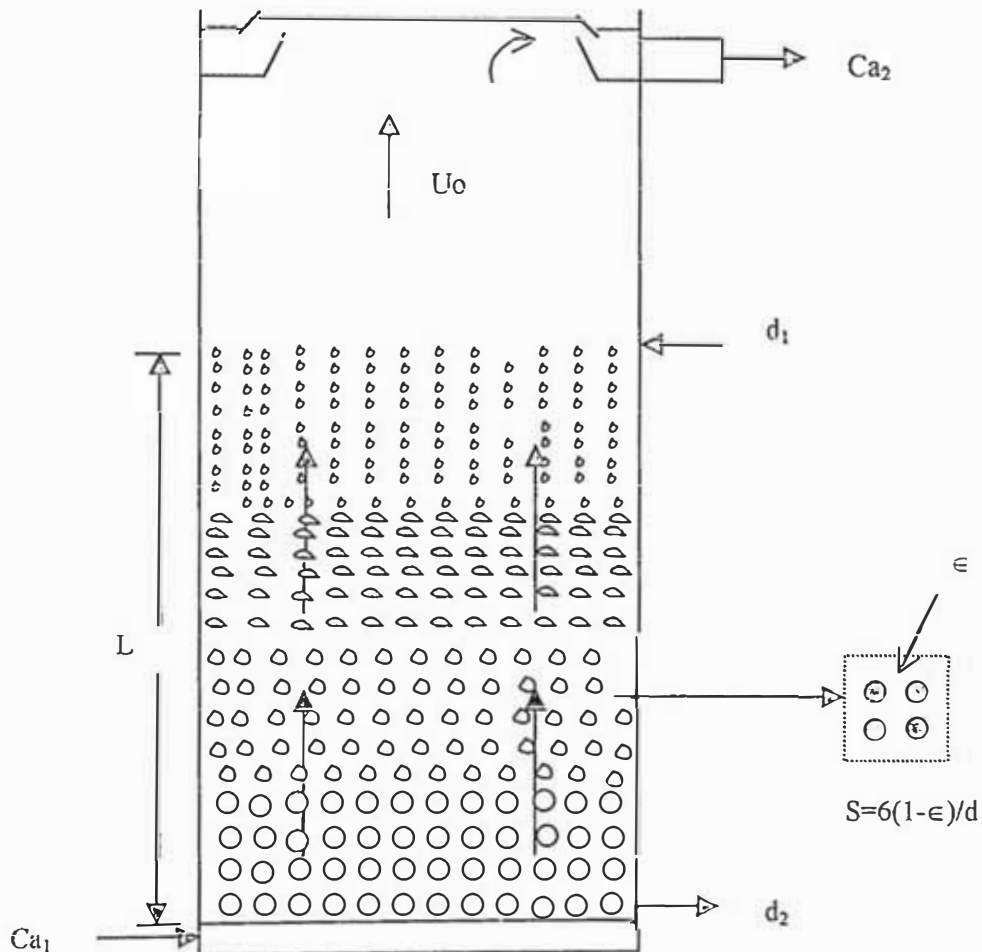


Fig. 2.1. Pellet Reactor para Ablandamiento [7]



### 1. Cálculo de Porosidad.

Para un diámetro de partícula  $d$  (por ejemplo  $d_2$ ) y velocidad superficial (por ejemplo  $U_0$ ) dados, la porosidad del lecho se calcula con la ecuación (relación de porosidad de lecho a velocidad superficial obtenida de la ecuación (1.54)):

$$\frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon} = \frac{150 U_0 \mu}{d^2 g (\rho_s - \rho)} \quad (2.58)$$

La ecuación (2.58) es para el caso de una fluidización particulada (expansión lenta y uniforme del lecho) con flujo laminar. Para resolver la ecuación (2.58), se va a emplear el método iterativo de Newton-Rapshon, donde:

$$f(\varepsilon) = \varepsilon^3 - \frac{150 U_0 \mu (1 - \varepsilon)}{d^2 g (\rho_s - \rho)} \quad (2.59)$$

$$f'(\varepsilon) = 3\varepsilon^2 + \frac{150 U_0 \mu}{d^2 g (\rho_s - \rho)} \quad (2.60)$$

$$\varepsilon_{i+1} = \varepsilon_i - \frac{f(\varepsilon_i)}{f'(\varepsilon_i)} \quad (2.61)$$

En la ecuación (2.61) se asume  $\varepsilon_i$  y luego se calcula  $\varepsilon_{i+1}$  iterativamente, hasta que la diferencia  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i$  sea igual a una tolerancia previamente establecida (por ejemplo  $1 \times 10^{-4}$ ). En la referencia [7], para el cálculo de porosidad se da la ecuación (fluidización particulada, flujo laminar):

$$\frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^{0.8}} = \frac{130 \nu^{0.8} \rho U_0^{1.2}}{g(\rho_s - \rho)d^{1.8}} \quad (2.62)$$

La forma de la ecuación (2.62) es casi similar a la ecuación (2.58), diferenciándose sólo en el valor de la constante y en el valor de los exponentes a los cuales están elevadas algunas variables. Llevando a la forma iterativa de Newton-Rapshon a la ecuación (2.62):

$$f(\varepsilon) = \varepsilon^3 - \frac{130 \nu^{0.8} \rho U_0^{1.2} (1 - \varepsilon)^{0.8}}{g(\rho_s - \rho)d^{1.8}} \quad (2.63)$$

$$f'(\varepsilon) = 3\varepsilon^2 + \frac{(130 \times 0.8) \nu^{0.8} \rho U_0^{1.2} (1 - \varepsilon)^{-0.2}}{g(\rho_s - \rho)d^{1.8}} \quad (2.64)$$

Para cálculos, se va a emplear ambos modelos para propósitos comparativos.

## 2. Cálculo del área superficial (S).

Una vez determinado  $\varepsilon$ , se calcula el área superficial para un diámetro de partícula  $d$  con la ecuación:

$$S = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d} \quad (2.65)$$

## 3. Cristalización de CaCO<sub>3</sub> y nueva distribución de solutos

Luego de la adición de cal, se tienen las siguientes concentraciones en solución:

$$[Ca^{2+}] = [Ca^{2+}]_o \quad \text{para } t=0$$

$$[Ca^{2+}] = [Ca^{2+}]_o + [Ca^{2+}]_{calt} \quad \text{para } t=1 \quad (2.66)$$

$$[Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] + [Ca^{2+}]_{calt} \quad \text{para } t>1 \quad (2.67)$$

$$[CO_3^{2-}] = [CO_3^{2-}]_o \quad \text{para } t=0$$

$$[CO_3^{2-}] = [CO_3^{2-}]_o + [CO_3^{2-}]_{\text{formado por la reacción 2.54}} \quad \text{para } t=1 \quad (2.68)$$

$$[CO_3^{2-}] = [CO_3^{2-}] + [CO_3^{2-}]_{\text{formado por la reacción 2.54}} \quad \text{para } t>1 \quad (2.69)$$

donde  $[X]_o$  son concentraciones de componentes calculados para el agua cruda y  $[Ca^{2+}]_{calt}$  es la concentración de calcio procedente de la disolución de cal al tiempo  $t$  (en segundos).

A la nueva concentración  $[CO_3^{2-}]$ , se calcula la distribución de componentes como:

a. Se establece el nuevo pH, para ello se despeja  $[H^+]$  de la ecuación (1.126):

$$[H^+] = \frac{-K_{a,1} + \sqrt{K_{a,1}^2 - 4K_{a,1}K_{a,2}\left(1 - \frac{CT}{CO_3}\right)}}{2} \quad (2.70)$$

donde:

$$\alpha_2 = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a,2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a,2}K_{a,1}}} = \frac{CT}{CO_3} \quad (2.71)$$

b. Al valor de  $[H^+]$  establecido se calcula  $\alpha_1$  y  $\alpha_0$  con las ecuaciones:

$$\alpha_1 = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a,1}} + \frac{K_{a,2}}{[H^+]}} \quad (2.72)$$

$$\alpha_0 = 1 - \alpha_1 - \alpha_2 \quad (2.73)$$

c. Se calcula la nueva concentración de solutos con las ecuaciones:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \alpha_0 \text{CT} \quad (2.74)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \alpha_1 \text{CT} \quad (2.75)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \alpha_2 \text{CT} \quad (2.76)$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] \quad (2.77)$$

d. A las nuevas concentraciones establecidas, se calcula la fuerza iónica (I) y los coeficientes de actividad a partir de las ecuaciones:

$$I = 0.5([\text{Na}^+] + [\text{H}^+] + 4[\text{Ca}^{2+}] + [\text{OH}^-] + 4[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + 4[\text{SO}_4^{2-}]) \quad (2.78)$$

$$\varepsilon = 60,954 / (T+116) - 68.937 \quad (2.79)$$

$$A = 1.82 \times 10^6 (\varepsilon T)^{-1.5} \quad (2.80)$$

$$F(I) = -A \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.3I \right] \quad (2.81)$$

$$f_m = 10^{F(I)} \quad (2.82)$$

$$f_d = f_m^4 \quad (2.83)$$

Con los valores de  $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$  y S, se calcula  $\Delta Ca$  de la ecuación:

$$\Delta Ca = 0.0255 \times 1.053^{(t'-20)} S \left( [\text{Ca}^{2+}] / [\text{CO}_3^{2-}] - \frac{K_{so}}{f_d^2} \right) \Delta t \quad (2.84)$$

En el proceso de cristalización, a un  $\Delta Ca$  precipitado también le corresponde un  $\Delta CT$  precipitado, entonces:

$$\Delta Ca = \Delta CT \quad (2.85)$$

$$[Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] - \Delta Ca \quad (2.86)$$

$$[CO_3^{-2}] = [CO_3^{-2}] - \Delta Ca \quad (2.87)$$

#### 4. Cálculo del tamaño de partícula Inmediatamente superior en el Lecho.

El diámetro de partícula inmediatamente superior se calcula a partir del balance de masa como [7]:

$$d_1 = \sqrt[3]{d_2^3 - \frac{\Delta Ca M Q}{N k (\pi / 6) \rho_p}} \quad (2.88)$$

#### 3. Calculo de la altura del Lecho Expandido.

La altura del lecho expandido se estima como:

$$L = U_0 \Delta t \quad (2.89)$$

para cada incremento de  $\Delta t$ .

La secuencia de pasos desarrollada se vuelve a repetir en forma iterativa. Ahora se procede con el siguiente punto, para ello se calcula para el diámetro  $d$  con la ecuación (2.62),  $S$  con la ecuación (2.65); la nueva distribución de solutos con las ecuaciones (2.67), (2.69) y (2.70) a (2.77);  $f_d$  con las ecuaciones (2.78) a (2.83);  $\Delta Ca$  con la ecuación (2.84);  $[Ca^{2+}]$  y  $[CO_3^{2-}]$  con las ecuaciones (2.86) y (2.87). Los cálculos se efectúan iterativamente hasta alcanzar las condiciones finales. Como el tiempo de contacto no es el suficiente para llegar al

equilibrio ( $[Ca^{2+}] - [Ca^{2+}]_{eq} > 0$ ), se acepta que se mantiene un potencial pequeño de precipitación en el efluente.

#### 2.4. CALCULO DEL DIAMETRO DEL REACTOR

El Diámetro del reactor va a estar determinado por dos parámetros: el caudal (Q) del agua a tratar y el tamaño de partícula mínimo ( $d_1$ ) en el lecho (este diámetro corresponde a las partículas que se encuentran en la parte más alta del lecho).

El caudal ha de estar entre estos dos límites:

a. Caudal Mínimo:

$$Q_{min} = U_{mf} A \quad (2.90)$$

b. Caudal Máximo:

$$Q_{máx} = U_t A \quad (2.91)$$

Donde:  $U_{mf}$  = velocidad mínima de fluidización

$U_t$  = velocidad terminal de la partícula más pequeña

$A$  = área de la sección transversal del reactor

Para el cálculo de la velocidad mínima de fluidización, para un lecho con tamaño de partícula  $d$ , se emplean las ecuaciones [11]:

$$Ar = \frac{d^3 \rho (\rho_s - \rho) g}{\mu} \quad (2.92)$$

$$Re_{mf} = [33.7^2 + 0.0408Ar]^{1/2} - 33.7 \quad (2.93)$$

$$U_{mf} = \frac{Re_{mf} \mu}{\rho d} \quad (2.94)$$

Para el cálculo de la velocidad terminal, se emplean las ecuaciones:

$$U_t = \left( \frac{4 (\rho_s - \rho) d g}{3 \rho C_{DT}} \right)^{1/2} \quad (2.95)$$

$$C_{DT} = \frac{24}{Re_t}, \quad \text{para } Re_t = (U_t d \rho) / \mu < 2 \quad (2.96)$$

$$C_{DT} = \frac{24 (1 + 0.15 Re_t^{0.687})}{Re_t}, \quad Re_t < 1000 \quad (2.97)$$

$$C_{DT} = 0.44, \quad 10^3 < Re_t < 10^5 \quad (2.98)$$

Para resolver la ecuación (2.95), se deben desarrollar los siguientes pasos:

1. Se asume un  $U_t$
2. Se calcula  $Re_t$
3. Dependiendo del valor de  $Re_t$ , se emplea la correlación apropiada para  $C_{DT}$ .
4. El valor de  $C_{DT}$  calculado en el paso 3, se reemplaza en la ecuación (2.95). Si el valor calculado de  $U_t$  es similar al asumido, se tiene la solución para  $U_t$ . Si la igualdad no se cumple, se asume un nuevo  $U_t$  y se procede nuevamente hasta lograr la igualdad.

Para un caudal de agua  $Q$  a tratar ( $Q_{\min} < Q < Q_{\max}$ ) y velocidad superficial  $U_0$  ( $U_{mf} < U_0 < U_t$ ), el diámetro del reactor se calcula con la ecuación:

$$D = \sqrt{\frac{4Q}{\pi U_0}} \quad (2.99)$$

## 2.5. CALCULO DE REQUERIMIENTOS DE POTENCIA EN EL SISTEMA

Para el cálculo de potencia requerida para el sistema se emplean las ecuaciones:

$$-W_s = \frac{L \left[ \varepsilon + (1 - \varepsilon) \frac{\rho_s}{\rho} \right] \frac{g}{g_c} + F_{sistub} + F_{dist} + F_{acc}}{\eta} \quad (2.100)$$

Si las pérdidas en accesorios, sistema de tuberías y distribuidor son de magnitud pequeña cuando se comparan con la pérdida de presión en la columna, una aproximación razonable es:

$$-W_s = \frac{L \left[ \varepsilon + (1 - \varepsilon) \frac{\rho_s}{\rho} \right] \frac{g}{g_c}}{\eta} \quad (2.101)$$

La potencia requerida se calcula con la ecuación:

$$P = m(-W_s) \quad (2.102)$$

donde:  $-W_s$  = trabajo mecánico producido por la bomba  
[J/Kg]

$m$  = velocidad de flujo de masa [Kg/s]



## 2.6. CALCULO DEL VOLUMEN DEL REACTOR

El volumen del reactor se calcula con la ecuación:

$$V = \left( \frac{\pi D^2}{4} \right) (L_r) \quad (2.103)$$

Donde:  $L_r$  = altura del reactor =  $L + nL = (1+n)L$

$L$  = altura del lecho expandido

$n$  = una fracción de la altura del lecho expandido

La altura adicional  $nL$ , es requerida para evitar que las partículas de menor tamaño sean llevadas con el efluente.

## CAPITULO III

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

El equipo experimental empleado para la toma de datos se muestra en la fig. 3.1.

Está constituido por los siguientes elementos:

Tanque de  $1 \text{ m}^3$ , almacena el agua a tratar para una corrida experimental.

Bomba centrífuga de 0.5 hp, que proporciona la potencia para el flujo de agua en el sistema.

Rotámetro (0-2.2 gpm) adaptado a una conducción de 0.5"

Cámara de fluidización (2.2 m de altura), constituida por una tubería de 4" de diámetro de PVC para alta presión, a la cual se ha adaptado pequeñas ventanas de acrílico para poder apreciar la expansión del lecho.

Un sistema que permite medir la caída de presión en la cámara de fluidización (se utilizó una columna de mercurio).

Tomas de muestra a diferentes alturas a lo largo de la cámara de fluidización.

Este diseño fue realizado básicamente teniendo en cuenta la hidráulica del lecho fluidizado, ya que inicialmente no se contaba con la teoría de ablandamiento completa, especialmente en lo referente al equilibrio de carbonatos en el agua y cristalización del  $\text{CaCO}_3$ .

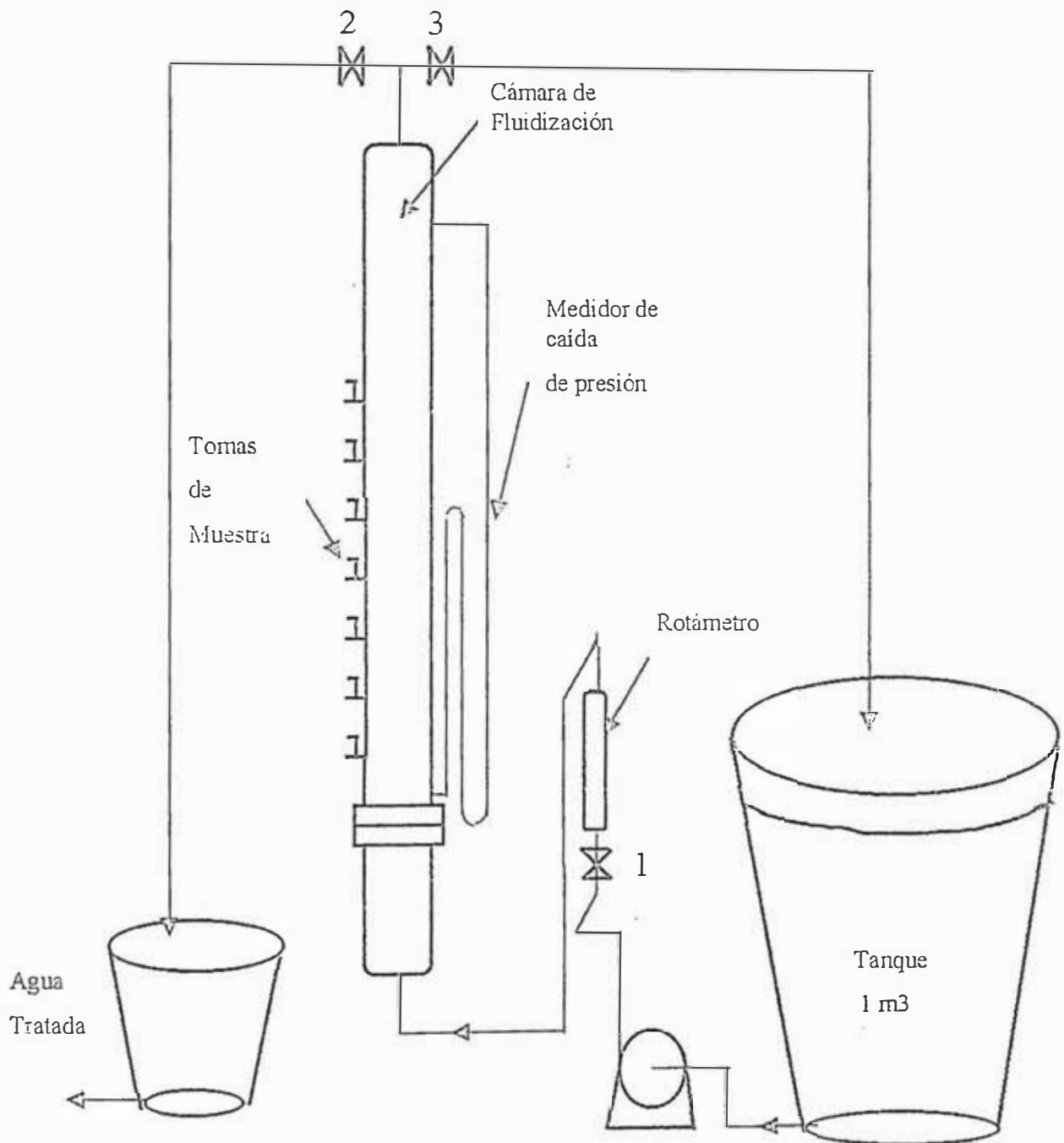


Fig 3.1. Equipo Experimental

### 3.1. TRABAJO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental estuvo constituido por dos partes:

1. Estudio de la hidráulica del lecho fluidizado
2. Estudio del ablandamiento con cal por cristalización

#### 3.1.1. ESTUDIO DE LA HIDRAULICA DEL LECHO FLUIDIZADO

Las características del lecho fluidizado está en función de sus constituyentes, esto es, el sólido y el fluido empleado como medio fluidizante. El sistema en estudio emplea agua como fluido; sus propiedades son bien definidas y se encuentran fácilmente en la literatura. Como sólido se empleo arena cuarcica. Comercialmente la arena cuarcica viene como una mezcla de partículas con tamaños que varían desde la malla 30 a 100 de la serie Tyler. La arena fue tamizada empleándose mallas ASTM U. S. Standard Sieve Series, cuyas características se dan en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1. Mallas ASTM U.S. Standard Sieve Series**

Nro de Malla	Abertura (cm)
30	0.0594
35	0.0500
40	0.0419
50	0.0297

En la tabla 3.2, se muestran las fracciones que fueron empleadas para la toma de data experimental. El diámetro de partícula considerado es el diámetro nominal o diámetro de tamiz y es la media entre la apertura del tamiz que deja pasar la partícula y el tamiz sobre el que queda retenida.

**Tabla 3.2. Fracciones de arena cuarcica empleadas experimentalmente**

Fracción	Tamaño de partícula (m)
+30 –35	$5.47 \times 10^{-4}$
+35 –40	$4.59 \times 10^{-4}$
+40 – 50	$3.58 \times 10^{-4}$

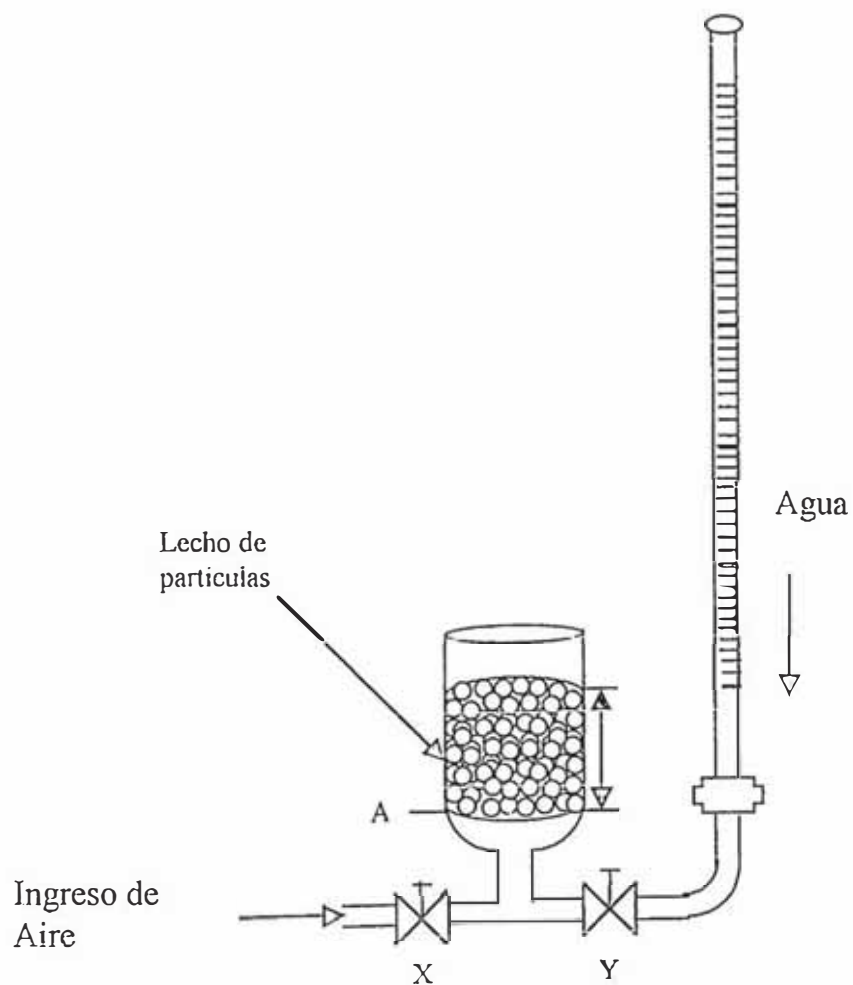
Para la determinación experimental de la fracción de huecos, se empleó un equipo como el mostrado en la fig. 3.2. Las partículas fueron puestas en un recipiente de bebida gaseosa descartable (diámetro=6.9 cm), adaptado con un soporte en A (ver fig. 3.2) , que incluye un tamiz que impide que las partículas caigan hacia la parte inferior. Con la llave Y cerrada y X abierta, se suministró aire procedente del compresor hasta fluidizar el lecho. Después de 1 minuto, se cierra la llave X gradualmente, a la vez que se permite que el lecho asuma la menor altura posible. Con X cerrada, se abre Y gradualmente y se admite agua lentamente hasta que el lecho sea justo cubierto. Del conocimiento del volumen del lecho y la cantidad de agua adicionada, se determina la fracción de huecos para el lecho fijo. La tabla 3.3 muestra los resultados experimentales.

Para recopilar datos de expansión del lecho como una función de la velocidad superficial,  $U_0$ , se efectuaron pruebas con el Equipo Experimental mostrado en la fig. 3.1 para 3 tamaños de partícula. Para una altura de lecho fijo ( $L_0$ ), se hacía circular agua en circuito cerrado, manteniendo las llaves 1 y 3 abiertas y la 2 cerrada (ver fig. 3.1). Con el lecho completamente fluidizado, se reduce gradualmente el flujo de agua con la llave 1 y se va registrando tanto el flujo de agua como la altura del lecho, adicionalmente se registró la caída de presión asociada. Esto se efectuó hasta obtener

un lecho a mínima fluidización. Los resultados se muestran en las tablas 3.4 a 3.6.

**Tabla 3.3. Fracción de Huecos en el Lecho Fijo**

Tamaño de partícula (m)	Altura de Lecho Fijo (cm)	Gasto de Agua (ml)	Fracción De huecos
$5.47 \times 10^{-4}$	5.5	74.0	0.360
$4.59 \times 10^{-4}$	5.5	74.9	0.364
$3.58 \times 10^{-4}$	6.0	86.3	0.385



**Fig. 3.2. Determinación experimental de la porosidad**

**Tabla 3.4. Hidráulica del Lecho Fluidizado con  
 $d=5.47 \times 10^{-4}$  m**

T= 20 °C, Lo=50.2 cm

$\Delta P_{\text{cámara}}$ (cm Hg)	$\Delta P_{\text{cámara}}$ (Kgf/m <sup>2</sup> )	Q(gpm)	U <sub>o</sub> (m/h)	L(cm)	L/Lo
7.8	1060.8	2.44	68.35	140	2.79
7.8	1060.8	2.06	57.7	114	2.271
7.8	1060.8	1.637	45.86	90.5	1.803
7.7	1047.2	1.476	41.35	84.8	1.69
7.6	1033.6	0.867	24.29	67.3	1.34
7.3	992.8	0.563	15.77	59.2	1.18

**Tabla 3.5. Hidráulica del Lecho Fluidizado con  
 $d=4.59 \times 10^{-4}$  m**

T= 19 °C, Lo=45.5 cm

$\Delta P_{\text{cámara}}$ (cm Hg)	$\Delta P_{\text{cámara}}$ (Kgf/m <sup>2</sup> )	Q(gpm)	U <sub>o</sub> (m/h)	L(cm)	L/Lo
7.6	1033.6	2.502	70.08	121.0	2.66
7.8	1060.8	2.439	68.32	115.0	2.53
7.8	1060.8	2.272	63.64	97.5	2.143
7.8	1060.8	1.775	49.72	83.5	1.835
7.8	1060.8	1.110	31.10	66.0	1.45
7.4	1006.4	0.755	21.15	57.0	1.253
6.7	911.2	0.301	8.43	47.6	1.046

**Tabla 3.6. Hidráulica del Lecho Fluidizado con  
 $d=3.58 \times 10^{-4}$  m**

T= 20 °C, Lo=64 cm

$\Delta P_{\text{cámara}}$ (cm Hg)	$\Delta P_{\text{cámara}}$ (Kgf/m <sup>2</sup> )	Q(gpm)	U <sub>o</sub> (m/h)	L(cm)	L/Lo
6.4	870.4	1.52	43.164	160.5	2.51
6.5	884	1.3	38.124	140	2.187
6.5	884	1.2	35.532	132.5	2.07
6.6	897.6	1.1	32.58	122.3	1.91
6.6	897.6	1.0	27.972	114.5	1.789
6.8	924.8	0.9	26.388	106.4	1.662
6.9	938.4	0.8	23.135	100.7	1.573
6.8	924.8	0.7	19.548	94.5	1.476
6.9	938.4	0.6	16.65	87.8	1.372
6.8	924.8	0.4	6.3	69	1.078

En las tablas 3.4 a 3.6, la tercera columna corresponde al caudal medido en una tubería de 0.5”, mientras que la cuarta columna es la velocidad superficial calculada con la ecuación:

$$V_2 = V_1 \times \frac{A_1}{A_2} \quad (3.1)$$

En (3.1),  $A_2$  es el área de la sección transversal de la columna (diámetro=4”) y  $V_2$  es la velocidad al interior de la columna.

Se ha desarrollado dos programas en el software MATLAB para determinar la altura del lecho para un diámetro de partícula y velocidad superficial dados. El programa Program1, emplea la



ecuación (2.58) para el cálculo de porosidad, mientras que el programa Program2, emplea la ecuación (2.62). Las ecuaciones (2.58) y (2.62) proporcionan la relación entre la velocidad superficial y la porosidad del lecho para una fluidización particulada y flujo laminar. El listado de los programas se da a continuación, así como el diagrama de flujo de la secuencia de cálculo. Observando el diagrama de flujo de program1 y Program2, la secuencia de cálculo es la siguiente:

1. Se calcula  $U_{mf}$  para un diámetro de partícula dado con las ecuaciones (2.92) a (2.94).
2. Se calcula  $\epsilon_{mf}$ . Para ello en las ecuaciones (2.58) (Program1) y (2.62) (Program2), se reemplaza  $U_0$  por  $U_{mf}$ . Como las ecuaciones que relacionan velocidad superficial a porosidad ((2.58) y (2.62)) son cúbicas, se sigue un proceso iterativo de solución (se emplea el método de Newton-Rapshon) hasta que se cumpla una tolerancia pre-establecida (por ejemplo:  $\Delta\epsilon \sim \epsilon_{i+1} - \epsilon = 1 \times 10^{-4}$ ).
3. Las velocidades de flujo como datos de entrada están almacenadas en un vector, así para cada dato de velocidad ( $U_0$ ), se calcula la porosidad  $\epsilon$  asociada a través de un proceso iterativo idéntico al paso 2.
4. Se calcula la altura del lecho con la ecuación (3.2) para cada dato de velocidad.

Los pasos 4 y 5 se repiten hasta que todos los datos de velocidad almacenados en el vector sean procesadas. Para el cálculo de la altura del lecho expandido, tanto Program1 como Program2, emplean la ecuación:

$$\frac{L}{L_0} = \frac{1 - \epsilon_0}{1 - \epsilon} \quad (3.2)$$

donde:  $\epsilon_o$  = porosidad en el lecho fijo  
 $\epsilon$  = porosidad en el lecho expandido  
 $L$  = altura del lecho expandido  
 $Lo$  = altura del lecho fijo

Para cálculos preliminares se puede hacer la aproximación:

$$\epsilon_o \cong \epsilon_{mf} \quad (3.3)$$

$\epsilon_{mf}$  se calcula a partir de las ecuaciones:

$$Ar = \frac{d^3 \rho (\rho_s - \rho) g}{\mu^2} \quad (3.4)$$

$$Re_{mf} = [33.7^2 + 0.0408Ar]^{1/2} - 33.7 \quad (3.5)$$

$$U_{mf} = \frac{Re_{mf} \mu}{\rho d} \quad (3.6)$$

$$\frac{\epsilon_{mf}^3}{1 - \epsilon_{mf}} = \frac{U_{mf} \times 150 \times \mu}{d^2 g (\rho_s - \rho)} \quad \text{Para Program1} \quad (3.7)$$

$$\frac{\epsilon_{mf}^3}{(1 - \epsilon_{mf})^{0.8}} = \frac{U_{mf}^2 \times 130 \times \rho \times \nu^{0.8}}{d^{1.8} g (\rho_s - \rho)} \quad \text{Para Program2} \quad (3.8)$$

Las tablas 3.7 y 3.8 muestran los resultados arrojados por Program1 y Program2. En las figuras 3.3 a 3.5, se muestra en forma gráfica los datos obtenidos experimentalmente y los datos proporcionados por Program1 y Program2.

### 3.1.2. ESTUDIO DE ABLANDAMIENTO CON CAL POR CRISTALIZACION

El estudio de ablandamiento con cal abarcará: la definición del estado inicial del agua cruda en cuanto a sus componentes, el cálculo del dosaje de reactivo requerido para ablandamiento y la determinación de Calcio, Magnesio, Alcalinidad y pH a lo largo del eje axial en el reactor para establecer los perfiles de estas variables en condiciones normales de operación.

Para definir el estado inicial del agua cruda, se requiere un análisis químico previo. En la tabla 3.9, se muestra las características del agua cruda antes de ser procesada (el agua cruda es la que normalmente se suministra a la UNI). El detalle de algunas técnicas analíticas empleadas, se da en el apéndice A.

**Tabla 3.9. Características del agua Cruda**

Temp (°C)	20.50	
Dureza total	436.80	mg/L CaCO <sub>3</sub>
Dureza cálcica	367.64	“
Dureza Magnésica	69.16	“
Alcalinidad	211.50	“
Cloruros	90.00	mg/L
Sulfatos	283.00	
Sodio	97.00	
TDS	500.00	“
pH	7.54	

Para el cálculo de cada uno de los componentes en el agua, se empleó el modelo dado en el Capítulo II y se desarrolló el programa Program3, hecho con el software MATLAB. A continuación se muestra el listado del programa y los resultados de su ejecución.

Para establecer el dosaje de reactivo requerido para ablandamiento, se emplean las ecuaciones (2.56) y (2.57) dados en el Capítulo II.

$$\text{CaO}=5.6(\text{Alk}+\text{TM}+0.5)$$

$$\text{CaO}=5.6(21.15+6.9+0.5)$$

$$\text{CaO}=160 \text{ g/m}^3$$

$$\text{CaO}_{\text{imp}}=160 \times (100/90)=178 \text{ g/m}^3$$

Los valores de Alk y TM son valores del análisis químico al agua cruda y están en grados franceses (1 f° = 10 mg/L CaCO<sub>3</sub>).

Para el estudio de ablandamiento con cal, se trabajó con partículas de 0.358 mm de diámetro (malla +40-50), altura de lecho fijo Lo=64 cm y caudal de 1.36 gpm (galones por minuto). Bajo estas condiciones se obtiene un lecho expandido de 137 cm de altura y una velocidad superficial en la cámara de fluidización de 38.2 m/h. Se dosifico con una suspensión de cal al 9.6 % en peso, con una dosis de 19.5 ml cada 2.5 minutos.

$$\text{Volumen de agua que atraviesa el reactor cada 2.5 min} = \frac{(1.95 \text{ L}) (60 \text{ s}) (2.5 \text{ min})}{(22.7 \text{ s}) (\text{min})} = 13 \text{ L}$$

$$\text{Suspensión de cal} = 160 \text{ g} / 1500 \text{ ml} = 0.1067 \text{ g/ml}$$

$$\text{Dosificación cada 2.5 min} = (0.16 \text{ g/L})(13 \text{ L})(\text{ml}/0.1067\text{g})=19.5 \text{ ml}$$

Después de 45 minutos de operación se procedía con la toma de muestras a diferentes alturas a lo largo del reactor. Resultados de análisis típicos se dan en las tablas 3.10 a 3.13. En las tablas 3.10 y 3.12 se indican los gastos de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y EDTA en ml empleados en las titulaciones, mientras que en las tablas 3.11 y 3.13 se dan los gastos transformados a mg/L como CaCO<sub>3</sub>. En las tablas 3.11 y 3.13, la dureza magnésica se calcula como:

$$\text{Dureza magnésica} = \text{Dureza total} - \text{Dureza cálcica}$$

La descripción de las técnicas analíticas empleadas se dan en el apéndice A. Los datos obtenidos de pH, Dureza total, Dureza Cálcica, Dureza Magnésica y Alcalinidad como funciones de la altura del reactor se muestran en las Figuras 3.6 a 3.15. En las figuras 3.10 y 3.15, para entender las alcalinidades P y M, ver el apéndice A.

**Tabla 3.10. Resultados de análisis a muestras colectadas en la columna.**

**Prueba # 5**

Punto de Muestreo (L (cm))	Alcalinidad (Gasto de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en ml)		Dureza Total (Gasto de EDTA en ml)	Dureza Cálcica (Gasto de EDTA en ml)	pH
	P	M			
2.0	1.8	3.0	16.6	14.5	10.94
16.0	0.0	6.7	19.4	15.9	8.19
26.0	0.0	6.3	18.1	13.0	8.06
38.5	0.0	4.3	17.1	13.5	8.13
46.0	0.0	5.0	18.0	14.5	8.09
55.0	0.0	4.7	17.3	14.4	8.10
62.0	0.0	3.8	17.0	13.9	8.16
73.5	0.0	3.8	17.1	14.0	8.40
85.5	0.0	4.0	17.3	14.5	8.34
97.5	0.2	2.4	16.2	12.5	8.75
109.0	0.3	1.7	15.7	12.0	9.09
121.0	0.2	2.1	15.7	12.4	8.92
134.0	0.5	1.4	15.0	11.8	9.83
145.5	1.7	2.7	15.8	11.9	9.37
244.0 (Tope)	1.2	1.95	15.4	12.4	10.35
Agua Cruda	0.0	10.5	24.0	20.2	7.54
Efluente	1.9	2.8	16.0	13.0	10.47

**Tabla 3.11. Resultados de análisis a muestras colectadas en la columna.**

**Prueba # 5**

Punto de Muestreo (L (cm))	Alcalinidad (mg/L como CaCO <sub>3</sub> )		Dureza Total (mg/L como CaCO <sub>3</sub> )	Dureza Cálctica (mg/L como CaCO <sub>3</sub> )	Dureza Magnésica (mg/L como CaCO <sub>3</sub> )
	P	M			
2.0	34.92	58.20	298.8	261.0	37.8
16.0	0.00	129.98	349.2	286.2	63.0
26.0	0.00	122.22	325.8	234.0	91.8
38.5	0.00	83.42	307.8	243.0	64.8
46.0	0.00	97.00	324.0	261.0	63.0
55.0	0.00	91.18	311.4	259.2	52.2
62.0	0.00	73.72	306.0	250.2	55.8
73.5	0.00	73.72	307.8	252.0	55.8
85.5	0.00	77.60	311.4	261.0	50.4
97.5	3.88	46.56	291.6	225.0	66.6
109.0	5.82	32.98	282.6	216.0	66.6
121.0	3.88	40.74	282.6	223.2	59.4
134.0	9.70	27.16	270.0	212.4	57.6
145.5	32.98	52.38	284.4	214.2	70.2
244.0 (Tope)	23.28	37.83	277.2	223.2	54.0
Agua Cruda	0.00	203.70	432.0	363.6	68.4
Efluente	36.86	54.32	288.0	234.0	39.6

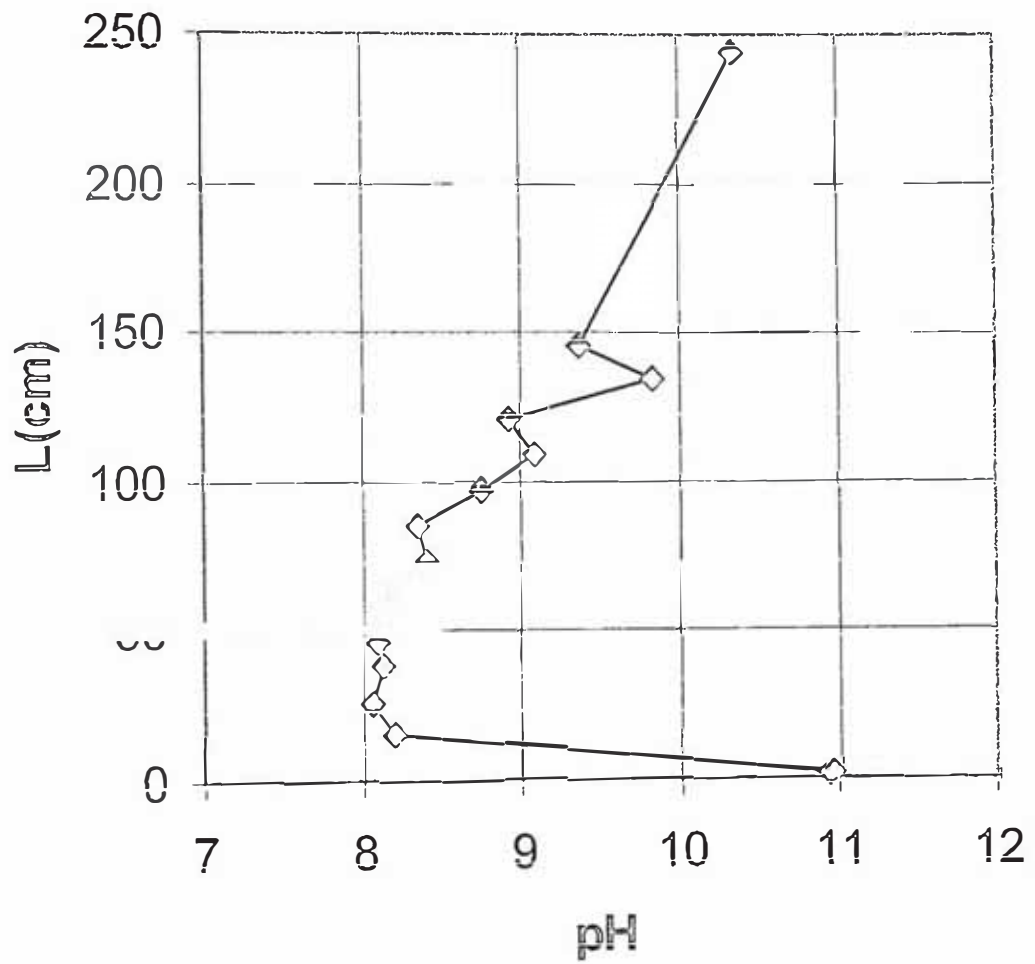
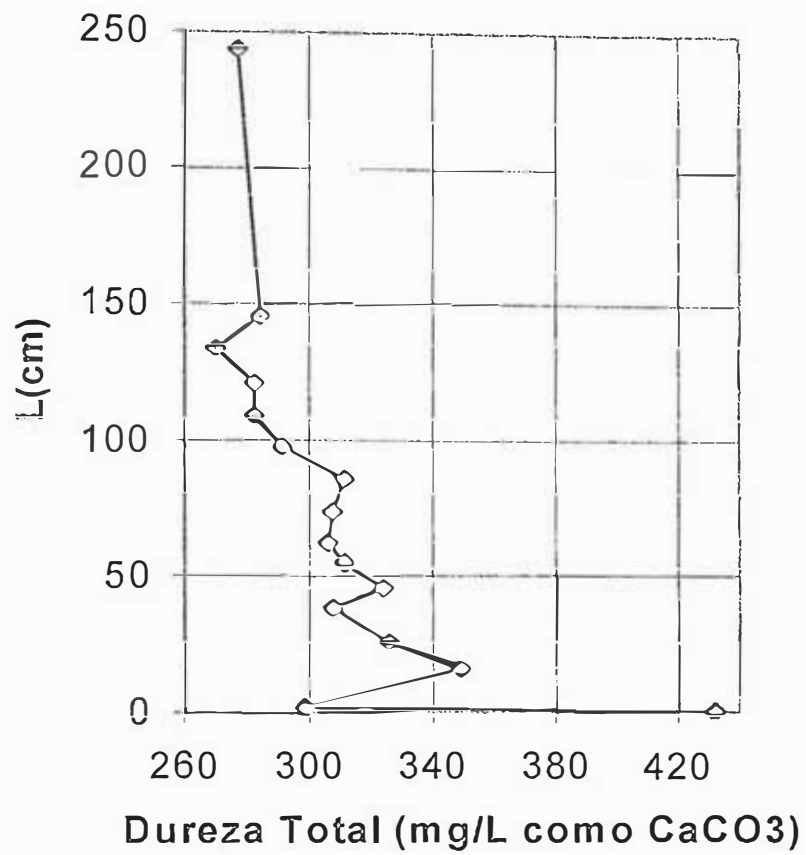


Fig.3.6. pH en función de la altura del reactor. Prueba # 5



**Fig. 3.7 Dureza total en función de la altura del reactor. Prueba # 5**



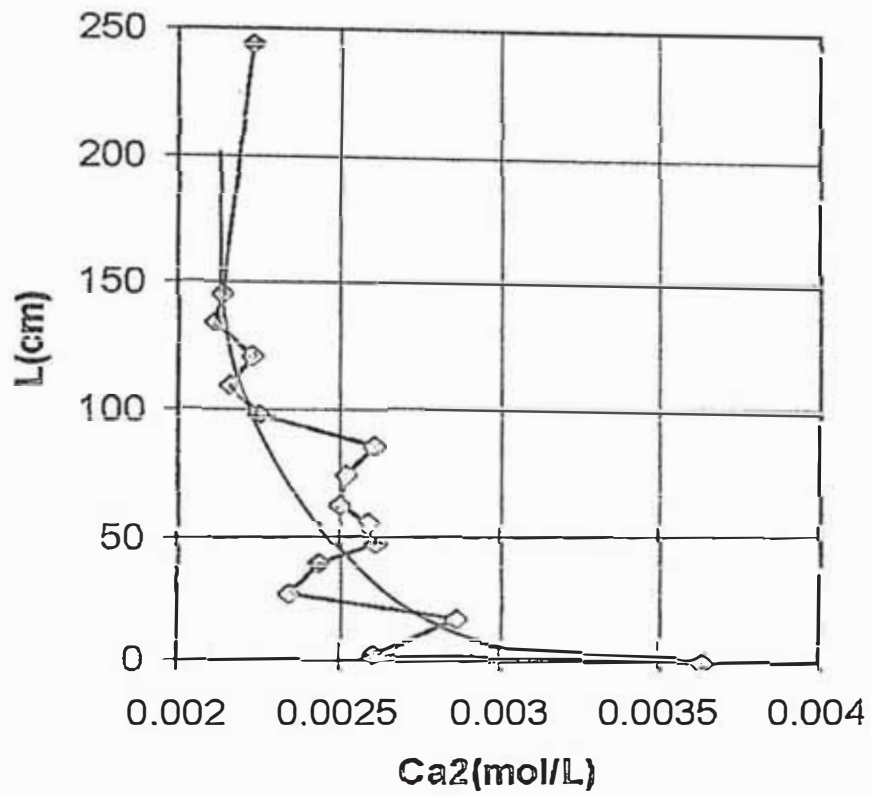


Fig. 3.8. Dureza Cálcica en función de la altura del Reactor. Prueba # 5

Para el cálculo de la altura del lecho expandido, se desarrolló el programa Program4 en el software MATLAB. La metodología de cálculo está basada en el modelo matemático planteado en el Capítulo II. Los iones del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  son incorporados a la masa de agua en forma gradual, para establecer su velocidad de disolución, se efectuaron medidas de conductividad (solución de cal al 9.6% en peso, empleada para la dosificación al reactor pellet). Para las medidas experimentales, se disponía de 1 L de agua desionizada agitada magnéticamente, se dosificaba con 1.5 ml de la suspensión de cal y se medía la variación de la conductividad en función del tiempo. En la tabla 3.14 se muestran los datos experimentales obtenidos.

En la tabla 3.14, la tercera columna se calcula con la ecuación:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_m} \quad (3.2)$$

donde  $\Lambda_m=948 \mu\text{S}$ , es la conductividad al tiempo al cual todo el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  está en forma iónica ( $\alpha=1$ ).

La cuarta columna se calcula con la ecuación:

$$\text{Ca}_2 = \alpha (\text{Ca}_{2m}) \quad (3.3)$$

donde:  $\text{Ca}_{2m}=2.86 \times 10^{-3}$ , es la dosificación por L para ablandamiento efectivo.

En la fig. 3.16 se muestran los datos de disolución en forma gráfica.

**Tabla 3.14. Medidas de Conductividad Eléctrica y cálculo de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  como una función del tiempo.**

T=24.1 °C

t(s)	$\Lambda(\mu\text{S})$	$\alpha$	$\text{Ca}^{2+}(\text{mol/L})$
0			0
5	98	0.1034	2.954 E -4
10	244	0.2574	7.354 E -4
15	347	0.3660	1.045 E -3
20	419	0.4420	1.263 E -3
25	484	0.5105	1.460 E -3
30	537	0.5664	1.618 E -3
40	604	0.6371	1.820 E -3
60	693	0.7310	2.088 E -3
90	772	0.8143	2.326 E -3
130	834	0.8797	2.513 E -3
150	858	0.9051	2.586 E -3
200	890	0.9388	2.682 E -3
250	915	0.9652	2.758 E -3
300	934	0.9852	2.815 E -3
350	948	1.0000	2.857 E -3
370	948		

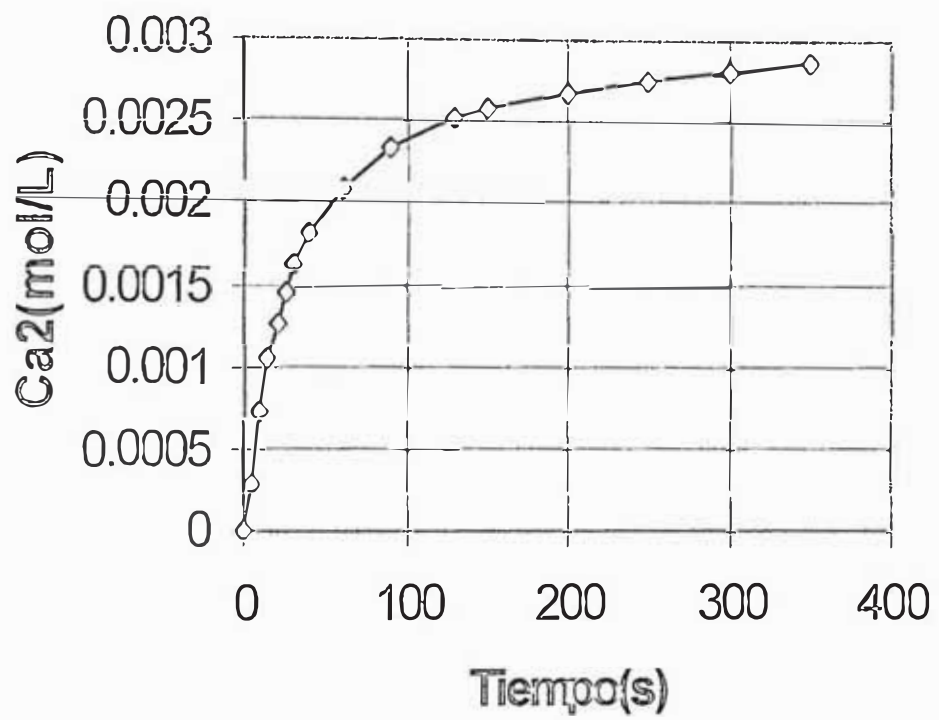
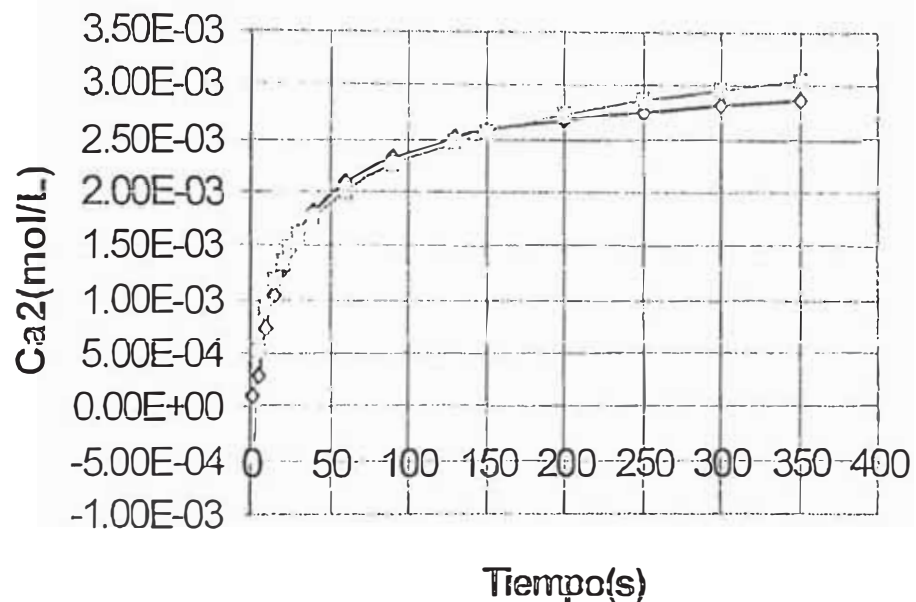


Fig. 3.16. Disolución de  $Ca(OH)_2$  vs. Tiempo (dosaje  $2.86 \times 10^{-3}$  mol/L)

Los datos experimentales de la fig. 3.16 se correlacionaron a través de la ecuación:

$$Ca_2 = 0.0006 * \ln(t) - 0.00045 \quad (3.4)$$

válido para el rango:  $t > 2$  y  $t \leq 200$  s. Para  $t < 3$ , la ecuación proporciona concentraciones negativas. En la fig. 3.17 se muestra los datos experimentales y la curva resultantes al aplicar la ecuación (3.4).



—○— Datos Experimentales    —△— Ecuación de Correlación

**Fig. 3.17.** Disolución de  $Ca(OH)_2$  vs. Tiempo(s). Se muestran los datos experimentales y los datos calculados con la ecuación de correlación:  $Ca_2 = 0.0006 * \ln(t) - 0.00045$  válido para el rango:  $t > 2$  y  $t \leq 200$  s.

El objetivo de Program4 es ejecutar repetidamente un conjunto o bloque de instrucciones, un número controlado de veces, mediante la variación de una variable de control ( $Ca_{2acum}$ , que es la cantidad de  $CaCO_3$  que ha precipitado al tiempo  $t$ ). El listado de Program4 se halla en la página 155, también se muestra el diagrama de flujo de la secuencia de cálculo. En el diagrama de flujo, para la data inicial ingresada, en el primer bloque de decisión se compara el valor de  $Ca_{2acum}$  con el valor  $4.213 \times 10^{-3}$  (este valor representa la cantidad de  $CaCO_3$  que precipitaría si todo el bicarbonato presente en el agua cruda reaccionaría con la cal); si no se cumple la condición, se ingresa al bucle y se procede con los siguientes cálculos:

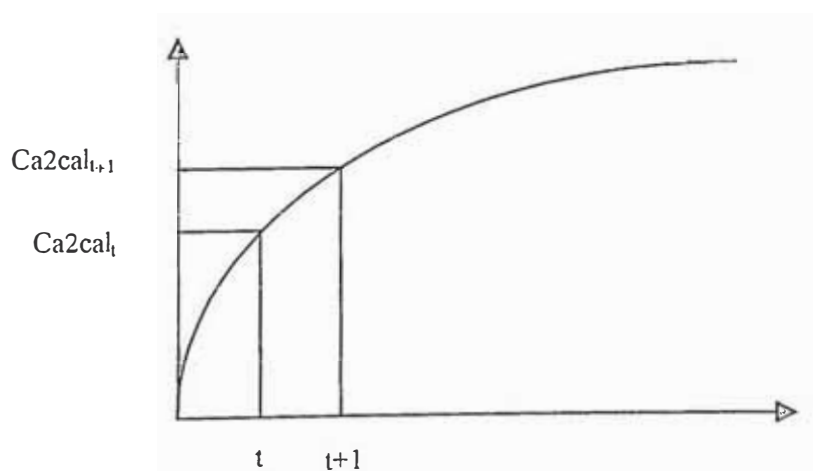
1. Se incrementa en 1 el contador (se emplea a la variable  $t$ , que representa al tiempo, como contador).
2. Para una velocidad superficial ( $U_0$ ) fija y tamaño de partícula  $d$  ( $d_1$ ), se procede a calcular la porosidad por un proceso iterativo (para iniciar el programa, en la primera iteración se emplea la igualdad  $d_1 = d_2$ .  $d_2$ , es el tamaño de partícula que se tiene en la base del reactor y es un valor (que generalmente se encuentra en el rango de 1 a 2 mm [7]) que lo fija el diseñador).
3. Se calcula la superficie específica ( $S$ ) (el valor que se ha a obtener va a depender de la porosidad obtenida en el paso 2 y el diámetro de partícula  $d_1$ ).
4. Se calcula  $Ca_{2cal}$  ( $Ca_{2cal}$ , es la concentración de  $Ca^{2+}$  que es suministrado por la cal a través de un proceso de disolución al tiempo  $t$ . La ecuación para estimar  $Ca_{2cal}$  proporciona valores negativos en el rango:  $1 < t < 3$ . Por eso en el programa, se asume que  $Ca_{2cal} = 0$  para  $t < 3$ ).
5. Se calculan las concentraciones de  $Ca^{2+}$  y  $CO_3^{2-}$  en solución. La concentración de  $Ca^{2+}$  va a ser la concentración de  $Ca^{2+}$  presente en el agua más el  $Ca^{2+}$  suministrado por el proceso de

disolución de la cal al tiempo  $t$ . De la misma forma, la concentración de  $\text{CO}_3^{2-}$  es la que se encuentra en el agua más el  $\text{CO}_3^{2-}$  formado por la reacción (2.54) (por estequiometría, por cada mol de  $\text{Ca}^{2+}$  proporcionada por la disolución de la cal, también se suministra el doble de iones oxhidrilo y por la reacción (2.54), a cualquier tiempo  $t$ , se cumple la relación  $\text{CO}_3^{2-}{}_{\text{cal}}=2*\text{Ca}2\text{cal}$ . La variable **sum** (su utilidad se explicará más adelante), es un acumulador que nos permite establecer la concentración correcta de  $\text{Ca}^{2+}$  al tiempo  $t$ .

6. Se calcula  $\Delta\text{Ca}$  (este representa la cantidad de  $\text{CaCO}_3$  retirada de la solución acuosa) empleando la ecuación cinética de cristalización del  $\text{CaCO}_3$ .
7. Se calcula el diámetro de la partícula inmediatamente superior en el lecho empleando la ecuación del balance de masa aplicada a reactores pellet para ablandamiento.
8. Se calculan las nuevas concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ . Estas concentraciones corresponden a los valores calculados en el paso 5, a los cuales se les resta la cantidad  $\Delta\text{Ca}$  calculada en el paso 6.
9. Se asigna a la variable **sum** la igualdad:  $\text{sum}=\text{Ca}2\text{cal}$ . La utilidad de **sum** se explicará mejor con el uso de un gráfico (ver fig. 3.18). Por ejemplo, para un ciclo iterativo cualquiera  $t$ , la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  suministrada por el proceso de disolución de cal es  $\text{Ca}2\text{cal}=\text{Ca}2\text{cal}_t$  (al tiempo  $t$ ); para el siguiente ciclo iterativo  $t+1$ , la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  es  $\text{Ca}2\text{cal}=\text{Ca}2\text{cal}_{t+1}$  (al tiempo  $t+1$ ). Así entre dos ciclos consecutivos, el valor real de  $\text{Ca}^{2+}$  es  $\text{Ca}2\text{cal}=\text{Ca}2\text{cal}_{t+1}-\text{Ca}2\text{cal}_t$ . Si al ciclo  $t$ , el valor de  $\text{Ca}2\text{cal}_t$  se asigna a la variable **sum**; para el ciclo  $t+1$ , el valor de  $\text{Ca}2\text{cal}$  es  $\text{Ca}2\text{cal}=\text{Ca}2\text{cal}_{t+1}-\text{sum}$ .
10. Se calcula la altura del lecho al tiempo  $t$ .

11. Se calcula  $Ca_{2acum}$ .  $Ca_{2acum}$  es una variable que va acumulando la cantidad de  $Ca^{2+}$  que cristaliza como  $CaCO_3$ .
12. Se vuelve al primer bloque de decisión, ahí se tienen dos alternativas: si se cumple la condición, se sale del bucle, se grafica perfiles y termina la ejecución del programa; si no se cumple la condición, se vuelve a ingresar al bucle y se repiten todos los pasos (del 1 al 12) nuevamente.

La ejecución de Program4 hasta alcanzar una reducción en Calcio igual a la asociada al bicarbonato inicialmente presente en el agua cruda (el agua puede tener dureza asociada a bicarbonatos, sulfatos y cloruros; en aguas poco duras o moderadamente duras, la dureza es principalmente la asociada a bicarbonatos; en aguas duras o muy duras, además de la dureza asociada a bicarbonatos, también está presente dureza asociada a sulfatos y cloruros. En el tratamiento con cal, únicamente se puede eliminar la dureza asociada a bicarbonatos; mientras que la dureza asociada a sulfatos y cloruros permanece inalterada), da una altura de lecho expandido de 0.82 m y 77 s de tiempo de contacto. En las figuras 3.19 a 3.23, se muestran los perfiles proporcionados por Program4, de  $Ca_2$ ,  $d$ (diámetro de partícula,m), porosidad,  $S$ (superficie específica,  $m^2/m^3$ ) y pH como funciones de la altura del reactor.



**Fig. 3.18. Concentración de  $Ca_2$  suministrada por el Proceso de Disolución de Cal entre dos ciclos consecutivos.**



## CAPITULO IV

### DISCUSION DE RESULTADOS

Para predecir la altura del lecho expandido como una función de la velocidad superficial, se empleó una ecuación de la forma:

$$L = L_0 \left( \frac{1 - \epsilon_{mf}}{1 - \epsilon} \right) \quad (4.1)$$

Para el cálculo de  $\epsilon$  como función de la velocidad superficial, se emplearon las ecuaciones (2.58) y (2.62) en Program1 y Program2 respectivamente. De la data experimental y la data calculada por Program1 y Program2, se puede establecer lo siguiente:

**1. Diámetro de partícula 0.547 mm ( $5.47 \times 10^{-4}$  m).  $L_0=50.2$  cm.**

Para el rango de velocidades de 15 a 40 m/h (ver fig. 3.3), el empleo de la ecuación (2.62) en Program2, proporciona mayor aproximación a la data experimental (se tiene un error máximo de 9% en la predicción de la altura del lecho expandido a una velocidad de 40 m/h). Para velocidades superficiales  $>40$  m/h, no se tiene buena concordancia con los datos experimentales.

**2. Diámetro de partícula 0.459 mm ( $4.59 \times 10^{-4}$  m).  $L_0=45.5$  cm.**

Nuevamente Program2 proporciona una mayor exactitud en la predicción de la altura del lecho expandido (ver fig. 3.4) en el rango de velocidades superficiales de 10 a 65 m/h. Por encima de los 65 m/h, la divergencia entre los valores calculados y los experimentales se incrementa.

**3. Diámetro de partícula 0.358 mm ( $3.58 \times 10^{-4}$  m).  $L_0=64$  cm.**

Se tiene buena exactitud para predecir la altura del lecho en el rango de velocidades superficiales de 7 a 35 m/h (ver fig. 3.5). En el rango de 35 a 40 m/h se tiene una ligera divergencia (con un error máximo de 6.6% a 40 m/h). A velocidades superiores a los 40 m/h, la divergencia se incrementa.

Las divergencias se presentan debido a que en las ecuaciones (2.58) y (2.62), para relacionar  $\epsilon$  con la velocidad superficial, sólo se tomó en cuenta la parte que corresponde a las pérdidas por rozamiento viscoso, importante a bajas velocidades (ver ecuación (2.54)). Conforme se incrementa la velocidad, se va aproximándose a la región intermedia (región en la cual el rozamiento viscoso y el turbulento son de importancia) y las discrepancias para predecir la altura de lecho van en aumento.

El estudio de la hidráulica del lecho fluidizado para los tres tamaños de partícula, nos permite establecer la siguiente conclusión: Se puede emplear Program2 para predecir la altura del lecho expandido con confianza en el rango de velocidades superficiales de 10 a 40 m/h. La exactitud en la predicción es mayor para partículas de menor tamaño (0.459 y 0.358mm de diámetro).

Program3 es un programa desarrollado para calcular la concentración de solutos en el agua cuando la concentración del anión sulfato es de importancia (por análisis químico del agua cruda, se observa que se tiene alta concentración de sulfatos:  $\text{SO}_4^{2-} = 283$  mg/L, de la tabla 3.9), de tal forma que se ve afectada la distribución del calcio y magnesio por formación de complejos. La ejecución de Program3 (ver página 131) nos permite establecer que en el agua cruda, el 21.3% del calcio total, se encuentra en forma de complejos (de la página 131, la concentración de calcio asociada a

complejos es:  $\text{Ca}_{2\text{comp}} = 1.07 \times 10^{-8} + 1.754 \times 10^{-4} + 5.88 \times 10^{-4} + 1.865 \times 10^{-5} = 7.82 \times 10^{-4}$ , entonces, el porcentaje de calcio asociado a complejos es  $\% \text{Ca}_{2\text{comp}} = (100/\text{CTCa}) \times \text{Ca}_{2\text{comp}} = (100/3.676 \times 10^{-3}) \times 7.82 \times 10^{-4} \approx 21.3$ .

Similarmente, para el Magnesio, el 21.76% del magnesio total está en la forma de complejos ( $\text{Mg}_{2\text{com}} = 3.7 \times 10^{-8} + 2.2 \times 10^{-5} + 5.08 \times 10^{-6} + 1.234 \times 10^{-4} = 1.505 \times 10^{-4}$ ;  $\% \text{Mg}_{2\text{comp}} = (100/\text{CTMg}) \times \text{Mg}_{2\text{comp}} = (100/6.916 \times 10^{-4}) \times 1.505 \times 10^{-4} \approx 21.76$ ).

También se puede observar que el agua cruda está sobresaturada ( $\text{LI} = 0.489 > 0$ ), por tanto es un agua con una tendencia espontánea para precipitar el  $\text{CaCO}_3$ ; esta tendencia se ve incrementada por la adición de  $\text{Ca(OH)}_2$  al agua.

Los perfiles de pH y Dureza total obtenidos experimentalmente (ver figuras 3.6 y 3.7) son típicos de los reactores pellet para ablandamiento (comparar con la fig. 4.1, tomada del artículo de A. Graveland [6]). Se consigue una reducción del 36% en la dureza total. Los puntos dispersos en las figuras indican tendencias, por ejemplo, el pH se incrementa conforme se asciende en el reactor como consecuencia de la disolución gradual del  $\text{Ca(OH)}_2$ , mientras que la dureza total disminuye rápidamente en los primeros 25 cm del lecho y luego con menor rapidez (esta forma está estrechamente relacionada con la curva de disolución del  $\text{Ca(OH)}_2$  (ver fig. 3.16)) hasta alcanzar un valor aproximadamente constante en la parte superior del reactor. Para propósitos comparativos, en la fig 4.1, se muestra perfiles de dureza total y pH obtenidos en reactores comerciales por C. Van Der Veen y A. Graveland [6]. En la fig. 4.1, se puede observar que los perfiles se hacen más uniformes y continuos conforme se incrementa el número de puntos de dosaje de reactivo por  $\text{m}^2$ , de esta forma, a mayores puntos de dosaje se promueve un mezclado más eficiente del agua a tratar con los reactivos químicos. En el presente trabajo, se empleó un solo punto de dosaje, lo que explica la dispersión de los puntos en los gráficos experimentales.

El perfil de dureza cálcica (ver fig. 3.8) es similar en forma al perfil de dureza total, teniendo una reducción en Calcio rápida en los primeros 0.25 m de lecho y después reducción lenta hasta que aproximadamente a alturas  $\approx 1$  m se tiene concentración

constante sin reducción adicional. Se consigue una remoción del 41% del Calcio Total inicialmente presente ( $\text{Ca}^{2+}$  retirado =  $100 \times (3.676 \times 10^{-3} - 2.17 \times 10^{-3}) / 3.676 \times 10^{-3}$ ). El valor de  $2.17 \times 10^{-3}$  se obtiene de la siguiente forma: De la tabla 3.13; de la columna de dureza cálcica, se extrae el valor que corresponde al efluente:

$$\text{Ca}^{2+}_{\text{ef}} = 217.8 \text{ mg/L CaCO}_3$$

Para convertir a mol/L como  $\text{Ca}^{2+}$  (ver apéndice C):

$$\text{mg/L Ca}^{2+} = 217.8 \text{ mg/L CaCO}_3 \times (\text{Pe}/50)$$

$$\text{para el Ca}^{2+}: \text{Pe} = \text{PM}/\theta = 40/2 = 20$$

$$\text{mg/L Ca}^{2+} = 217.8 \times (20/50) = 87.12$$

Concentración de calcio en el efluente:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ef}} = 87.12 \frac{\text{mgCa}^{2+}}{\text{L}} \times \frac{\text{gCa}^{2+}}{1000 \text{ mgCa}^{2+}} \times \frac{\text{molCa}^{2+}}{40 \text{ gCa}^{2+}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ef}} = 2.17 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

El calcio asociado a bicarbonatos es  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-]/2 = 2.1065 \times 10^{-3}$ , entonces la remoción de calcio asociada a bicarbonatos es del 71.5% (Remoción de calcio asociada a bicarbonatos =  $100 \times (3.676 \times 10^{-3} - 2.17 \times 10^{-3}) / 2.1065 \times 10^{-3}$ ). Perfiles similares se observan en la fig. 4.2, obtenidos por W. D. Harms y R. B. Robinson [33] en reactores comerciales de forma cónica llamados Spiractors.

### Dureza Magnésica

La dureza magnésica (ver fig. 3.9 y 3.14) prácticamente permanece invariable a su paso por el reactor, obteniéndose una media de  $[Mg^{2+}] \cong 6 \times 10^{-4}$ . Entonces, se puede concluir que la naturaleza de la dureza magnésica no es del tipo de bicarbonato y en la ecuación para el cálculo de dosificación de reactivo (ecuación 2.56), se puede obviar el valor de TM, y la dosificación más apropiada sería:

$$CaO = 5.6(Alk+0.5) \quad (4.2)$$

$$CaO = 5.6(21.15+0.5) = 121.14 \text{ g/m}^3$$

$$CaO_{imp} = 121.24(100/90) = 135 \text{ g/m}^3$$

disminuyendo en 43 g la dosificación de  $CaO_{imp}$  por  $m^3$ . De estos análisis, se sugiere que se identifique claramente la naturaleza de la dureza magnésica. Si es del tipo de bicarbonato, emplear la ecuación (2.56) y si no es del tipo de bicarbonato, emplear la ecuación (4.2). Para investigar la naturaleza de la dureza magnésica, se debe disponer de 1 L de agua cruda, dosificar reactivo en una cantidad calculada con la ecuación (2.56), agitar y dejar en reposo por 20 minutos; filtrar, tomar una muestra de 50 ml y proceder a determinar la dureza magnésica. Si este valor disminuye cuando es comparado con la dureza magnésica determinada en el análisis químico efectuado al agua cruda, esta cantidad corresponde a dureza magnésica de bicarbonato. Por el contrario, si la dureza magnésica permanece invariable, se debe emplear la ecuación (4.2) para el cálculo de dosificación.

Perfiles similares de dureza magnésica a los de la fig. (3.9), se observan en la fig. 4.3, obtenidos por W. D. Harms y R. B. Robinson [33].

## Alcalinidad

Perfiles de alcalinidad se muestran en la fig. 3.10 para la prueba #5 y en la fig. 3.15 para la prueba #6. Se consigue una reducción de alcalinidad M (para un mejor entendimiento de las definiciones de alcalinidades P y M, ver el apéndice A) del 80.5% (reducción de alcalinidad  $M=100(0.0041-8.1 \times 10^{-4})/0.0041 \cong 80.5\%$ ). La forma del perfil de alcalinidad M es similar al de dureza total y al de dureza cálcica, esto es así, debido a que la disminución de la alcalinidad de bicarbonato está asociada a la cinética de disolución del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Para un buen tratamiento del agua, los perfiles de la alcalinidades P y M a lo largo del reactor, deben cumplir la relación  $2P \cong M$  (ver tabla I en el apéndice A), condición en la cual la dureza de bicarbonatos es cero o tiende a cero (en la fig. 3.15 se aprecia mejor esta relación). Perfiles de alcalinidad similares obtenidos en reactores comerciales por W. D. Harms y R. B. Robinson [33] se muestran en la fig. 4.4.

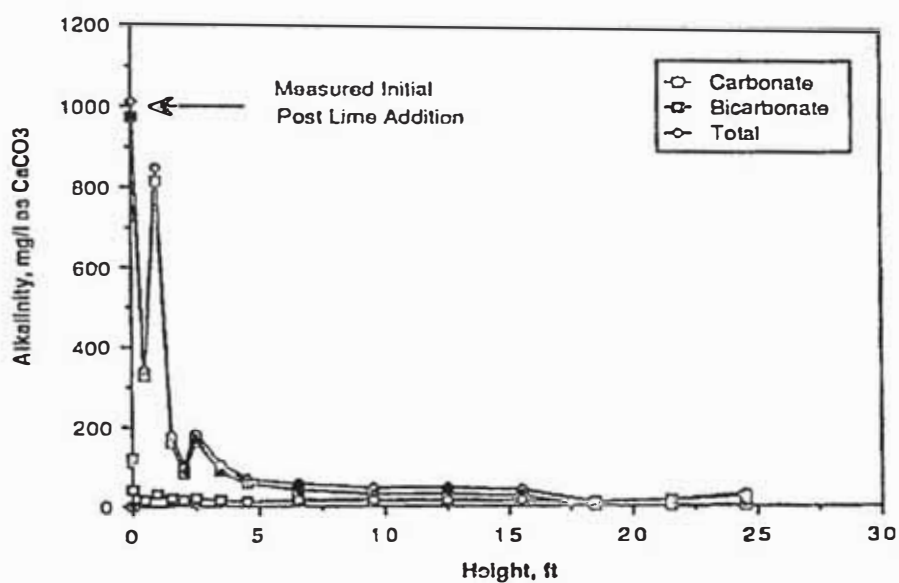
La determinación de la velocidad de disolución de las suspensiones de cal son de importancia en procesos de ablandamiento empleando reactores pellet (si se empleara NaOH en lugar de las suspensiones de cal, esto no sería de importancia, debido a que el NaOH se encuentra casi completamente dissociado  $\alpha \sim 1$  de tal forma que su anión  $\text{OH}^-$  se encuentra disponible en su totalidad para reaccionar inmediatamente con el bicarbonato).

La curva mostrada en la fig. 3.16 es típica para la disolución de suspensiones de cal. J. C. Van Dijk y D. A. Wilms [7] presentan la fig. 4.5 como ejemplo de la cinética de disolución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como una función del tiempo. Analizando la fig. 3.16, se puede apreciar que se tiene dos fases de ionización en la cual los iones  $\text{OH}^-$  se separan gradualmente e incorporan a la masa de agua. La primera fase (0 a 130 s) es rápida y tiene forma exponencial, mientras que la segunda fase (130 a 150 s) es lenta y se aproxima a una línea recta, teniéndose una ionización en menor grado.

Si se tuviera que comparar entre el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y el NaOH como reactivos de ablandamiento, el NaOH, se encuentra en su máximo potencial desde el inicio de la dosificación (el potencial para la cristalización está dado por el producto  $[\text{Ca}^{+2}][\text{CO}_3^{2-}]$ ) ya que la formación del total del  $\text{CO}_3^{2-}$  por la reacción:

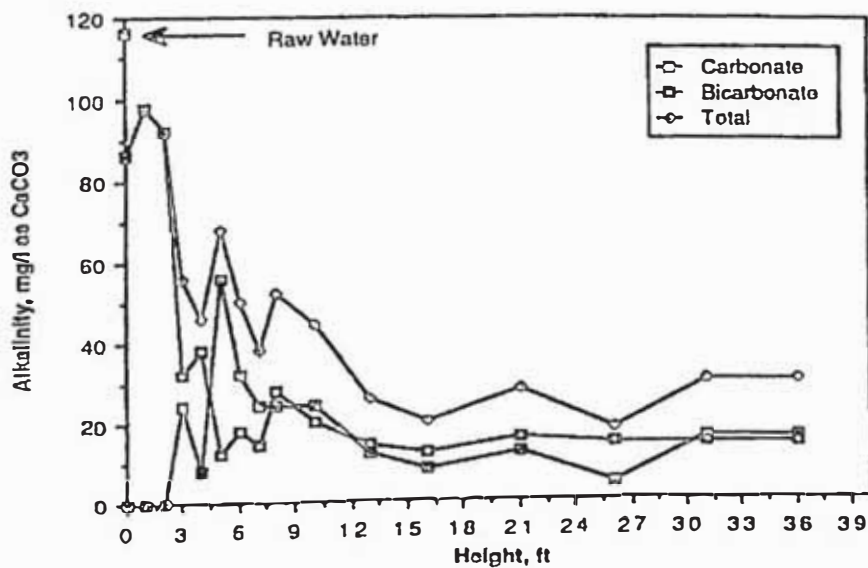


es inmediata, mientras que en el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , este potencial tiene un período inicial de incremento rápido y luego disminuye, conforme se va acercando a la segunda fase de ionización.



Measured Alkalinity in Reactor A

#### Reactor B



Measured Alkalinity in Reactor B

Fig. 4.4. Medidas de Alcalinidad a diferentes alturas en Reactores de tipo cónico (Spiractor) efectuadas por W. D. Harms y R. B. Robinson [33]

El perfil de la concentración de Calcio como función de la altura del reactor proporcionado por Program4 (ver fig. 3.19) muestra una reducción gradual (esta reducción gradual en Calcio está regulada por la velocidad de disolución del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). La dureza cálcica máxima a reducir es la dureza asociada al bicarbonato, esto es una concentración de  $[\text{Ca}^{2+}] = 2.106 \times 10^{-3}$ . Para la formación del  $\text{CaCO}_3$ , la mitad del calcio proviene del reactivo de ablandamiento y la otra mitad del agua cruda. La concentración de calcio después de tratamiento debe ser (para datos numéricos ver ejecución de Program3):

$$\text{Ca}_2 = 2.897 \times 10^{-3} - 2.106 \times 10^{-3} = 7.877 \times 10^{-4}$$

y la dureza cálcica total:

$$\text{CTCa} = 7.877 \times 10^{-4} + 7.82 \times 10^{-4} = 1.57 \times 10^{-3}$$

Donde  $7.82 \times 10^{-4}$  es el valor de calcio asociado a complejos. De la fig. 3.19, se puede apreciar que cuando se alcanza una reducción de calcio asociada a bicarbonato, el agua tiene una concentración de  $\text{CTCa} = 1.64 \times 10^{-3}$  mol/L (esta condición se consigue después de 77 segundos de contacto y a una altura de lecho de 0.82 m). Hasta los 77 segundos, se ha conseguido una disolución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 2.24 \times 10^{-6}$  (ver fig. 3.16), quedando un remanente de  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 2.86 \times 10^{-3} - 2.24 \times 10^{-6} = 6.2 \times 10^{-4}$ ; esta cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se incorporará gradualmente al agua hasta que  $t = 350$  s. Entonces el efluente debería tener una concentración en CTCa de:

$$\text{CTCa} = 1.64 \times 10^{-3} + 6.2 \times 10^{-4} = 2.26 \times 10^{-3}$$

En la práctica se tiene una dureza cálcica total en el efluente igual a  $2.34 \times 10^{-3}$  (ver tabla 3.11, último dato de la 5ta columna:  $(234/2.5)/40000 = 2.34 \times 10^{-3}$ ). La diferencia entre el CTCa calculado teóricamente ( $\text{CTCa} = 1.57 \times 10^{-3}$ ) y el experimental ( $\text{CTCa} = 2.34 \times 10^{-3}$ ), se debe a la sobredosificación de cal, ya que se pensaba que la



dureza magnésica era también del tipo de bicarbonato, sin embargo, como se puede apreciar en la fig. 3.9, la dureza magnésica prácticamente permanece inalterada después del tratamiento. El excedente de reactivo correspondiente a la dureza magnésica es:

$$\text{CaO} = 5.6(6.9) = 38.64 \text{ g/m}^3$$

$$[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 38.64 \frac{\text{gCaO}}{\text{m}^3} \times \frac{74 \text{gCa}(\text{OH})_2}{56 \text{gCaO}} \times \frac{\text{molCa}(\text{OH})_2}{74 \text{gCa}(\text{OH})_2} \times \frac{\text{m}^3}{1000 \text{L}}$$

$$[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 6.9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Entonces la concentración de CTCa en el efluente sin este dosaje sería:

$$\text{CTCa} = 2.34 \times 10^{-3} - 6.9 \times 10^{-4} = 1.65 \times 10^{-3}$$

que es un valor próximo al  $\text{CTCa} = 1.57 \times 10^{-3}$  que se obtuvo teóricamente.

Los perfiles mostrados en las figuras 3.20 a 3.23, proporcionados por Program4 establecen:

1. El diámetro de pellet disminuye casi linealmente (este perfil es consecuencia de la ecuación del balance de masa) desde un tamaño igual a  $1.3 \times 10^{-3} \text{ m}$  en la base del reactor hasta  $5.5 \times 10^{-4} \text{ m}$  en la parte superior del lecho (a 0.82 m de altura).
2. La porosidad del lecho se incrementa en forma aproximadamente lineal desde 0.375 en la base del reactor (porosidad correspondiente a un diámetro de partícula igual a  $1.3 \times 10^{-3} \text{ m}$ ) hasta 0.582 (porosidad correspondiente a un diámetro de partícula igual a  $5.5 \times 10^{-4} \text{ m}$ ). Entonces la porosidad aumenta conforme el diámetro de partícula va disminuyendo.
3. El área superficial específica  $S(\text{m}^2/\text{m}^3)$  aumenta también en forma casi lineal conforme se va incrementando la altura del reactor, esto es debido a que las

partículas van disminuyendo en diámetro ofreciendo mayor área por unidad de volumen.

4. El pH se incrementa rápidamente en los primeros 0.4 m de altura del lecho (relacionada con la alta velocidad de disolución de la cal en la primera fase de ionización) y entonces más lentamente (a medida que se va aproximando a la segunda fase de ionización), entonces este perfil también está estrechamente relacionado a la cinética de disolución del  $\text{Ca(OH)}_2$ .

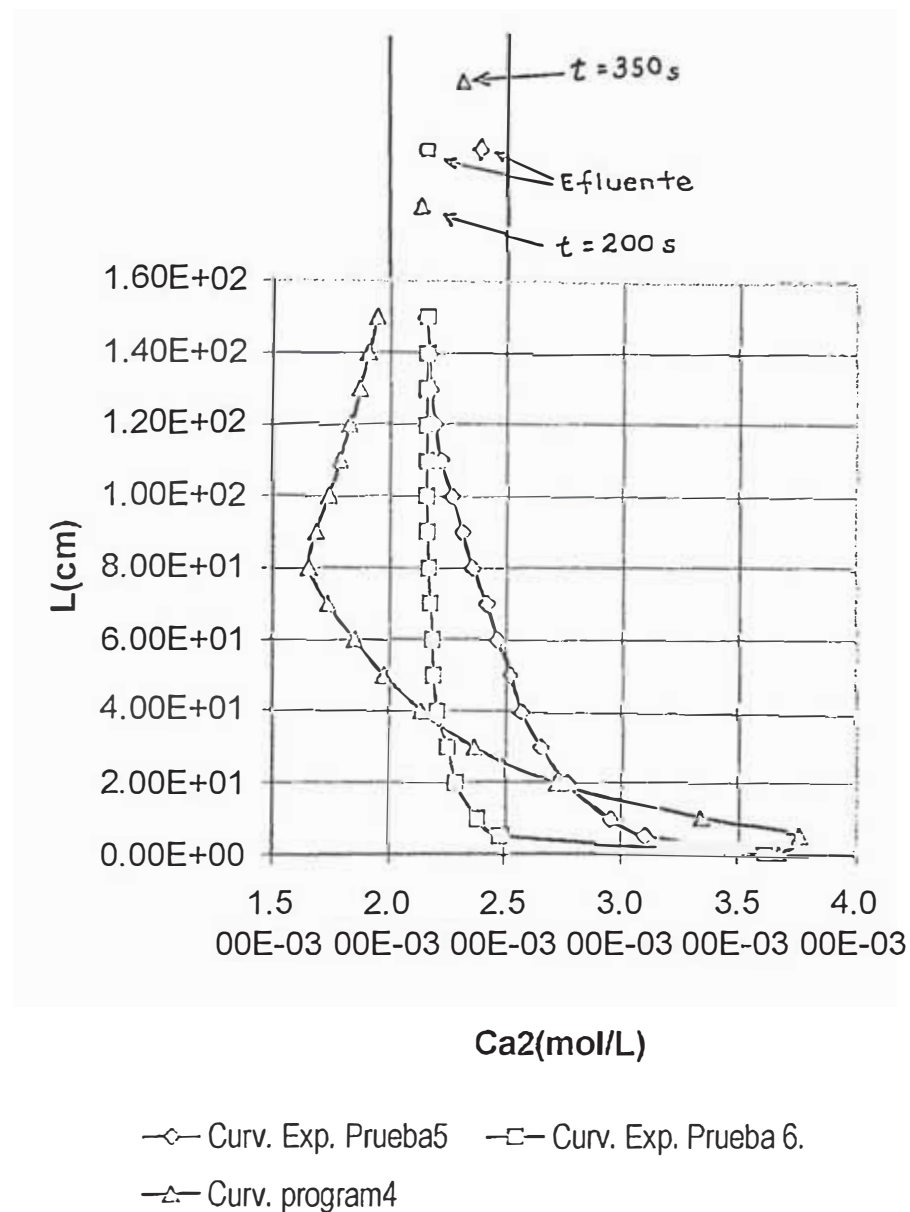
Se concluye de ejecutar Program4, que para conseguir un ablandamiento en calcio igual a  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-]/2 = 2.1065 \times 10^{-3}$ , se requiere un lecho de 0.82 m de altura. El tamaño de la partícula de menor diámetro (partículas semilla) ha de ser de  $5 \times 10^{-4}$  m, retirándose partículas de  $1.3 \times 10^{-3}$  m por la parte inferior del reactor.

Para propósitos comparativos de la forma de perfiles, en la fig. 4.6 se muestra una simulación del proceso de ablandamiento en reactores pellet realizado por J. C. Van Dijk y D. A. Wilms [7] empleando NaOH y  $\text{Ca(OH)}_2$  como reactivos de ablandamiento a las siguientes condiciones referenciales de frontera: Composición del agua cruda:  $\text{Ca}^{2+} = 3.5$  mmol/L;  $\text{CT} = 5$  mmol/L;  $t = 10$  °C. Composición del agua ablandada:  $\text{Ca}^{2+} = 1.5$  mmol/L. Condiciones del reactor pellet:  $V = 80$  m/h;  $d_1 = 0.3$  mm;  $\rho_s = 2650$  Kg/m<sup>3</sup> (arena cuarcica);  $d_2 = 1.0$  mm;  $\rho_p = 2840$  Kg/m<sup>3</sup> (densidad del  $\text{CaCO}_3$ ).

En la fig. 4.7 se muestran los perfiles de  $\text{Ca}^{2+}$  como función de la altura del reactor, para los datos obtenidos por Program4, así como las tendencias obtenidas experimentalmente. Al comparar las curvas, se debe tener presente que en el modelo matemático se dispone de un lecho que opera en estado estacionario, esto es, con una distribución de tamaños de partículas (la de mayor tamaño en la base del reactor y disminuyendo gradualmente en diámetro conforme se asciende en el reactor). En la práctica, se comienza a operar con un lecho fresco de semillas de tamaño uniforme y gradualmente en el tiempo (alrededor de dos a tres meses de operación ininterrumpida, dato tomada de la referencia [33]), se va estableciendo la distribución de tamaños de partículas como consecuencia de la cristalización del  $\text{CaCO}_3$  sobre la superficie de los pellets; recién a partir de ahí se opera en el estado estacionario. Los datos experimentales fueron obtenidos con un lecho de tamaño de partícula uniforme, entonces se trabajó en un estado no estacionario. Observando las curvas experimentales, la velocidad de remoción de calcio es rápida (a 0.3 m de altura de lecho ya se ha conseguido una remoción del 65% de Calcio asociado a bicarbonatos:  $(100/2.1065 \times 10^{-3})(3.62 \times 10^{-3} - 2.25 \times 10^{-3})$ ).

Las curvas para la Prueba 5 y Prueba 6, han sido obtenidas para las mismas condiciones experimentales de caudal, dosificación y altura de lecho fijo. A pesar de ello, los valores correspondientes a cada altura difieren. Esto puede deberse a un mezclado no eficiente entre el agua y reactivo o a una dosificación inadecuada (este último punto de vista se basa en observaciones a las curvas de alcalinidad (comparar figuras 3.10 y 3.15). Se puede apreciar que en la Prueba 6 se hizo un mejor tratamiento, ya que a lo largo de la altura del reactor, se mantiene en forma aproximada la relación  $2P=M$ ; mientras que en la figura 3.10, esta relación, recién se consigue a 1.35 m. La curva proporcionada por Program4 son los puntos graficados hasta una altura de 0.82 m (a esta altura y tiempo de contacto de 77 s, se consigue la reducción de calcio asociada a bicarbonatos); por encima de esta altura (ya no existe lecho de partículas) los puntos han sido calculados empleando la ecuación de correlación para la disolución de cal (en realidad se calcula la cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$  remanente después de los 77 s de tiempo de contacto). La concentración de calcio

aumenta debido a que la disolución de cal todavía continua hasta completar los 350 s (entonces también su suministro de  $\text{Ca}^{2+}$  a la masa de agua.) el efluente, las concentraciones calculas con Program4 y las obtenidas experimentalmente son aproximadamente iguales.



**Fig. 4.7. Perfiles Experimentales y la calculada por Program4 de  $\text{Ca}_2$  como función de la altura del Reactor.**

## CAPITULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### CONCLUSIONES:

1. En el estudio realizado en el presente trabajo, se ha desarrollado una metodología para el diseño de Reactores Pellet para Ablandamiento. En base al modelo matemático planteado en el Capítulo II, se desarrollaron programas en el software MATLAB con propósitos de diseño.
2. Del estudio de la hidráulica del lecho fluidizado, la ecuación (2.62) es la que da mejores aproximaciones con los datos experimentales. Por ello, la ecuación (2.62) es empleada en Program4 para el cálculo de la porosidad como función de la velocidad superficial.
3. Cuando el reactivo de ablandamiento es la cal, es de fundamental importancia el determinar la velocidad de disolución de la suspensión de cal empleada en la dosificación, ya que esta data incorporada en Program4 junto a la ecuación cinética de la cristalización del  $\text{CaCO}_3$ , establecen la forma de los perfiles del  $\text{Ca}^{2+}$  y pH a lo largo del reactor.

4. Se debe investigar la naturaleza de la dureza magnésica. Si no es del tipo de bicarbonato, se empleará la ecuación (4.2) para el cálculo de dosificación, esto evitará una sobredosificación, permitiéndonos obtener una concentración de calcio menor en el efluente. Debido a que la dosificación de reactivo es menor a la que se tendría empleando la ecuación (2.56), el potencial químico para la cristalización (dada por el producto  $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ ) va a disminuir, requiriéndose un lecho de mayor altura para el mismo proceso de ablandamiento.
5. Experimentalmente, se consigue una remoción de calcio asociada a bicarbonatos del 71.5%. La remoción del 100% del calcio implicaría alcanzar los equilibrios químicos en toda su extensión; en la práctica esto no es posible en un reactor de dimensiones finitas.

#### **RECOMENDACIONES:**

Sería deseable continuar este tipo de estudios, ya que los principios sobre los cuales opera un reactor pellet, pueden ser aplicados a otras áreas como por ejemplo remoción de fosfatos desde aguas de desecho, recuperación de metales desde aguas de desecho industrial y purificación de aguas de desecho por absorción de sus impurezas sobre carbón activo en un lecho fluidizado.

## BIBLIOGRAFIA

1. **CEPIS. Manual I.** El agua- calidad y tratamiento para consumo humano. Ciclo:tratamiento. Series: Filtración rápida y Lenta. Junio 1992.
2. **Soft Water.** The Economical Solution. Water Review Technical Brief, Volume 8, No 1; a publication of the Water Quality Research Council. 1993.
3. **The Permutit Company.** Water Conditioning. Handbook. New York. 1954.
4. **A. I. Vogel.** Química Analítica Cualitativa. Edit. Kapelusz.págs:22-24.1953.
5. **Nordell, D. E.** Water Treatment for industrial and Other Uses. Reinhold Pub. Corp. New York. 1961.
6. **Cornelis Van der Ven and Antoine Graveland.** Central Softening by Crystallization in a Fluidized Bed Process. Jour. AWWA, págs: 51-58. June 1988.
7. **J. C. Van Dijk and D. A. Wilms.** Water Treatment without waste material- Fundamentals and State of the art of pellet softening. J. Water. SRT- Aqua, Vol. 40, No 5, págs: 263-280. 1991.
8. **G. Brown et al.** Operaciones Básicas de la Ingeniería Química. Editorial Marín S. A., Barcelona. 1965.
9. **O. Levenspiel.** Flujo de fluidos e Intercambio de Calor.Edit. Reverté S.A. 1993.
10. **G. Hetsroni.** Handbook of Multiphase Systems, Mc Graw-Hill, págs: 8-5 8-11. 1982.
11. **C. Y. Wen, Y. H. Yu.** AIChEJ, 12, 610. 1966.
12. **Mc Cabe W. L. et al.** Operaciones Básicas de Ingeniería Química, capítulos: 7, 21, 28. 4ta. Ed.,Mc Graw-Hill, España, 1991.
13. **R. S. Ramalho.** Tratamiento de aguas Residuales, Edit. Reverté S.A., págs: 92-98. 1993.

- 14 **P. N. Rowe.** Trans. Inst. Chem. Engrs, 39, 175. 1961.
15. **Kunii, O. Levenspiel.** Engineering Fluidization, John Wiley & Sons., capítulos: 3, 7, 11. 1969.
16. **Ergun, S.** Chem. Eng. Progress, 48, págs: 89-94. 1952.
17. **Carman, P. C.** Trans. Inst. Chem. Engrs., 15, págs: 150-166. 1937
18. **J. F. Richardson, W. N. Zaki.** Trans. Inst. Chem. Engrs.,32, 35. 1954.
19. **Snoeyink V. L., Jenkis D.** Química del Agua. Ed. Reverté. 1987.
20. **Rossum, J. R. Y Merrill D. T.** An evaluation of the Calcium Carbonate Saturation Indexes. Jour. AWWA, 74:2:95. 1983.
21. **Join Task Group on Calcium carbonate Saturation.** Suggested Methods for calculating and Interpreting Calcium Carbonate Saturation Indexes. Journal AWWA. Págs: 71-77. July 1990.
22. **J. Bockris y A. K. N. Reddy.** Electroquímica Moderna. Ed. Reverté. Págs: 220,221 y capítulos 2 y 3. 1979.
23. **W. F. Langelier.** The Analytical Control of Anticorrosion Water Treatment. Journal AWWA, 28: 1500. 1936
24. **L. L. Russell.** Chemical Aspects of Groundwater Recharge with wastewaters. Tesis de Doctorado. University of California, Berkeley. 1976.
25. **P. Debye y E. Huckel.** Z. Physik, 24, 185. 1923.
26. **Merrill D. T. and Sanks, R. L.** Corrosion Control by Deposition of CaCO<sub>3</sub> films. Jour. AWWA, 69:11:592 (Nov. 1977), 69:12:634 (Dec. 1977), 70:1:12 (Jan. 1978).
27. **Carroll E. Imhoff and Lohr A. Burkardt.** Crystalline Compounds observed in Water Treatment. Ind. And Chem. Eng. Vol. 35, 8, págs: 873-882. August 1943.
28. **J. G. Slack.** Calcium Carbonate: Its properties and Formation in Lima Soda Softening Water Research. Vol. 14, págs: 799-804. 1980.
29. **H. N. S. Wiechers, P. Sturrock y G. V. R. Marais.** Calcium Carbonate Crystallization Kinetics. Water Research. Vol. 9 págs: 835-845. 1975.



30. **Fair, Geyer y Okun.** Purificación de aguas y tratamiento y remoción de aguas residuales. Tomo II. Edit. Limusa S. A. Capítulos 28 y 29. 1993.
31. **C. J. Price.** Take Some Solid steps to Improve Crystallization. Chem. Eng. Prog., págs: 34-43. September 1977.
32. **Reddy M. M. and Nancollas G. H.** (1971 a) The Crystallization of Calcium Carbonate, I isotopic exchange and Kinetics. J. Colloid. Interface Sci. 36, 166-172. (1971 b) The Crystallization of Calcium Carbonate, II Calcite growth mechanism. J. Colloid. Interface Sci. 37, 824-830.
33. **W. D. Harms and R. B. Robinson.** Softening by Fluidized Bed Crystallizers. Jour. Of Environmental Eng. Vol. 118, 4, August 1992.
34. **W. McCabe, A. Clontz, W Rousseau.** Ind. Eng. Chem. Fundam., 11, 3, págs: 368-373.1972.
35. **H. N. Rosen, H. M. Hulburt,** Chem. Eng. Prog. Series Symposium, 110, 67, págs: 27-31.
36. **G. A. Hughmark.** Ind. Eng. Chem. Fundam., 19, págs: 198-201. 1980.
37. **S. Kumar, S. Upadhyay.** Ind. Eng. Chem. Fundam., 20, págs:186-195.1981.
38. **C. Liu, H. Tsuei, G. Youngquist.** Chem. Eng. Prog. Series Symposium, 67, 110, págs: 43-52.
39. **O. A. Burmistrova et al.** Prácticas de Química- Física. Editorial MIR. Capítulo XV. 1977.
40. **A. G. Walton.** The Formation and Properties of Precipitates. Interscience Publishers. 1967.
41. **A. A. Noyes and W. R. Whitney.** Z. Physik. Chem, 23, 689. 1897.
42. **S. H. Maron y C. F. Prutton.** Principles of Physical Chemistry. 3ra Ed. New York. Mc Millan . 1964.
43. **V. N. Alexeiev.** Semimicroanálisis Químico Cualitativo. Editorial MIR. 1975
44. **Atkins.** Fisicoquímica. Tercera Edición. Addison Wesley. 1991.

45. **A. Graveland et al.** Developments in Water Softening by means of Pellet Reactors. Jour. AWWA. Dec. 1983, págs: 619-625.
46. **J. M. Smith.** Ingeniería de la Cinética Química. Edit. Continental. 1986.
47. **Levenspiel O.** Chemical reaction Engineering. Wiley, New York. 1972.
48. **K. Bischoff and G. Froment.** Chemical reaction: Analysis and Design.
49. **Wehner, J. F. and Wilhelm, R. H.** Chem. Eng. Sci.; 6,89. 1956.
50. **D. Himmelblau and K. Bischoff.** Análisis y Simulación de Procesos. Edit. Reverté. 1976.
51. **Degremont Acfi S. A.** Manual Técnico del Agua. Edit. Grijelmo S. A. Barcelona. 1963.
52. **CEPIS.** Procedimientos Simplificados de Análisis Químicos de Aguas. 1995.
53. **D. Jenkins, V. L. Snoeyink, J. F. Ferguson y J. O. Leckie.** Manual de Laboratorio de Química del Agua. Edit. Limusa S. A. 1997.
54. **R. Bird et al.** Fenómenos de Transporte. Edit. Reverté.
55. **Wilhelm R. H., M Kwauk.** Chem. Eng. Prog., 44, págs: 201-218. 1948.
56. **M. Leva.** Fluidization, Mc Graw-Hill. 1959.
57. **J. Szekely, N. Themelis.** Rate Phenomena in Process Metallurgy, John Wiley & Sons., págs: 601-613, 639-660. 1971.
58. **A. Foust et al.** Principios de Operaciones Unitarias, Edit.Continental, págs: 593-601.1979.
59. **Merrill D. T.** Chemical Conditioning for water Softening and Corrosion Control. Water Treatment Plant Design. Ann Arbor Sci. Publi. 1976.
60. **Caldwell, D. H. and Lawrence, W. B.** Water Softening and Conditioning problems. Ind. Chem. Eng. Chem., 43:3:535. 1953.
61. **G. Botsaris, E. Denk.** Ind. Eng. Chem. Fundam., 9, 2, págs:276-283.1970.
62. **R. Hetzler, M. Williams.** I&EC Fundamentals, 8, 4, págs: 668-677. 1969.
63. **R. A. Greenkorn, P. Kessler.** Transfer Operations, Mc Graw-Hill Kogakusha, capítulo 12. 1972.

64. **G. B. Wallis.** One dimensional Two-Phase Flow. Mc. Graw- Hill. Chapters: 1, 4, 8. 1969.
65. **Frank N. Kemmer y John Mc Callon.** Manual del Agua: Su naturaleza, Tratamiento y Aplicaciones. Nalco Chemical Company. Mc Graw- Hill. 1979.
66. **R. S. Boynton.** Chemistry and Technology of Lime and Limestone. John Wiley. 1966.
67. **Reddy M. M.** Effect of Mg Ions on CaCO<sub>3</sub> nucleation and Cristal Growth in dilute Aqueous Solution at 25 °C. Geological Survey. Bulletin No 1578. págs: 170-182. 1986.
68. **G. N. Lewis and M. Randall,** J. Am. Chem. Soc.; 43:1111. 1921.
69. **Hanna Instruments.** Catálogo General 1995-1996.
70. **Krisher, A. S.** Tratamiento de Agua en la Industria de Procesos Químicos.
71. **Coulson J. M., Richardson J. F.** Ingeniería Química. Tomo II. Ed. Reverté. 1988.
72. **C. M. A. Ademoroti.** Water Purification by Fluidized Bed Technique. Water Research. Vol. 20, No 9, pp 1105-1109. 1986.
73. **Mc Donald et al.** Ind. Eng. Chem. Fundam., 18, 199. 1979.
74. **Krisher, A. S.** Raw Water Treatment in the CPI, Chem. Eng., August 1978.