



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial

Análisis y control de aguas en torres de refrigeración y planta de tratamiento de aguas residuales

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Ingeniería Química Industrial

Autor: Yves Alcaraz Amorós
Director: Beatriz Miguel Hernández
Codirector: Miguel Rumbo Pallas

Cartagena: 12 de Junio de 2017



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Índice

Introducción.	5
1. Gestión integrada de agua de procesos industriales.	6
1.1. <i>Gestión del agua dentro de una refinería.</i>	6
2. Descripción de los métodos analíticos utilizados en el control de columnas de refrigeración y en la planta de tratamiento de aguas residuales.	10
2.1. <i>PH.</i>	10
2.2. <i>Conductividad.</i>	11
2.3. <i>Espectrofotometría.</i>	12
2.4. <i>Turbidez.</i>	16
2.5. <i>DQO.</i>	17
2.6. <i>Nitrógeno en aguas.</i>	18
2.7. <i>Determinación de dureza.</i>	19
2.8. <i>Determinación de ión cloruro (Cl⁻).</i>	22
2.9. <i>Alcalinidad.</i>	23
3. Monitorización en torres de refrigeración y rangos de control.	25
3.1. <i>Introducción.</i>	25
3.2. <i>El agua en las torres de refrigeración.</i>	26
3.3. <i>Problemas de las torres de refrigeración relacionados con la calidad del agua.</i>	26
3.4. <i>Muestro analítico.</i>	31
3.5. <i>Rangos de control y medidas a tomar para mantener la concentración de las especies en dichos umbrales.</i>	51
4. Tratamientos químicos aplicados a las torres de refrigeración.	52
4.1. <i>Tratamiento de estabilización.</i>	52
4.2. <i>Tratamiento químico microbiológico</i>	53
4.3. <i>Tratamiento preventivo contra la legionella.</i>	55
5. Descripción planta de tratamientos de aguas residuales.	57
5.1. <i>Pretratamiento</i>	58
5.2. <i>Tratamiento primario: Decantación, depuración físico-química.</i>	59
5.3. <i>Tratamiento secundario: Depuración biológica.</i>	61
5.4. <i>Tratamiento terciario</i>	62
5.5. <i>Fangos</i>	62
5.6. <i>Resumen tratamientos en una PTAR.</i>	63

6. Monitorización de las corrientes en Planta de tratamiento de aguas residuales.	64
6.1. PH.	65
6.2. Conductividad.	66
6.3. Aceites.	67
6.4. Nitrógeno y derivados.	70
6.5. DQO.	75
6.6. Fosfato (PO_4^{3-}).	76
6.7. Sulfato (SO_4^{2-}).	77
7. Tratamientos químicos aplicados a la planta de tratamiento de aguas residuales.	78
8. Conclusiones.	80
9. Bibliografía.	81

Índice de figuras

<i>Figure 3-1 pH torre 3 vs tiempo</i>	32
<i>Figure 3-2 pH torre 5 vs tiempo</i>	32
<i>Figure 3-3 pH torre 7 vs tiempo</i>	33
<i>Figure 3-4 Conductividad torre 3 vs tiempo</i>	33
<i>Figure 3-5 Conductividad torre 5 vs tiempo</i>	34
<i>Figure 3-6 Conductividad torre 7 vs tiempo</i>	34
<i>Figure 3-7 Turbidez torre 3 vs tiempo</i>	35
<i>Figure 3-8 Turbidez torre 5 vs tiempo</i>	35
<i>Figure 3-9 Turbidez torre 7 vs tiempo</i>	36
<i>Figure 3-10 : Concentración de Fe Torre 3 vs tiempo</i>	37
<i>Figure 3-11 Concentración Fe torre 5 vs tiempo</i>	38
<i>Figure 3-12 Concentración Fe torre 7 vs tiempo</i>	38
<i>Figure 3-13 Concentración Ortofosfato torre 3 vs tiempo</i>	39
<i>Figure 3-14 Concentración ortofosfato torre 5 vs tiempo</i>	40
<i>Figure 3-15 Concentración ortofosfato torre 7 vs tiempo</i>	40
<i>Figure 3-16 Ciclos de concentración torre 7 vs tiempo</i>	41
<i>Figure 3-17 Dureza total torre 7 vs tiempo</i>	42
<i>Figure 3-18 Dureza total torre 5 vs tiempo</i>	42
<i>Figure 3-19 Dureza total torre 7 vs tiempo</i>	43
<i>Figure 3-20 Cloruros torre 3 vs tiempo</i>	43
<i>Figure 3-21 Cloruros torre 5 vs tiempo</i>	44
<i>Figure 3-22 Cloruros torre 7 vs tiempo</i>	44
<i>Figure 3-23 DQO torre 7 vs tiempo</i>	45
<i>Figure 3-24 Aerobios y cloro libre torre 3 vs tiempo</i>	46
<i>Figure 3-25 Aerobios y cloro libre torre 5 vs tiempo</i>	46
<i>Figure 3-26 Aerobios y cloro libre torre 5 vs tiempo</i>	47
<i>Figure 3-27 Punto P torre 3 vs tiempo</i>	47
<i>Figure 3-28 Punto M torre 3 vs tiempo</i>	48
<i>Figure 3-29 Punto P torre 5 vs tiempo</i>	48
<i>Figure 3-30 Punto M torre 5 vs tiempo</i>	48

<i>Figura 3-31 Punto P torre 7 vs tiempo</i>	49
<i>Figura 3-32 Punto M torre 7 vs tiempo</i>	49
<i>Figura 3-33 Alcalinidad torre 3 vs tiempo</i>	50
<i>Figura 3-34 Alcalinidad torre 5 vs tiempo</i>	50
<i>Figura 3-35 Alcalinidad torre 7 vs tiempo</i>	50
<i>Figura 6-1 pH vs tiempo</i>	65
<i>Figura 6-2 Conductividad decantador secundario vs tiempo</i>	66
<i>Figura 6-3 Concentración aceites vs tiempo</i>	67
<i>Figura 6-4 Sólidos en suspensión DAFS vs tiempo</i>	68
<i>Figura 6-5 Rendimiento DAFS vs tiempo</i>	68
<i>Figura 6-6 Sólidos en suspensión Biológico vs tiempo</i>	69
<i>Figura 6-7 Sólidos en suspensión decantador secundario vs tiempo</i>	69
<i>Figura 6-8 Nitrógeno total vs tiempo</i>	71
<i>Figura 6-9 Concentración NH₃ del Biológico vs tiempo</i>	71
<i>Figura 6-10 Concentración NO₃ del Biológico vs tiempo</i>	72
<i>Figura 6-11 Concentración NO₂ del Biológico vs tiempo</i>	72
<i>Figura 6-12 Concentración nitrógeno orgánico del Biológico vs tiempo</i>	73
<i>Figura 6-13 Concentración de nitrógeno en diferentes especies vs tiempo</i>	74
<i>Figura 6-14 DQO vs tiempo</i>	75
<i>Figura 6-15 Concentración de ortofosfato en decantador secundario vs tiempo</i>	76
<i>Figura 6-16 Concentración de sulfato en decantador secundario vs tiempo</i>	77

Índice de Ilustraciones

<i>Ilustración 1-1 El agua: Suministro y sus destinos</i>	8
<i>Ilustración 1-2 Utilización prevista del agua en la refinería</i>	8
<i>Ilustración 1-3 Origen y destinos del agua</i>	9
<i>Ilustración 2-1 Nitrógeno y sus especies</i>	18
<i>Ilustración 3-1 Esquema funcionamiento torre</i>	25
<i>Ilustración 4-1 Residual de cloro libre-Microorganismos vs. Tiempo</i>	54
<i>Ilustración 4-2 Disociación del HClO vs pH</i>	55
<i>Ilustración 5-1 Esquema planta de tratamiento de aguas residuales</i>	57
<i>Ilustración 5-2 Resumen principales tratamientos planta tratamiento de aguas residuales</i>	63
<i>Ilustración 7-1 Adición de aditivos en la planta de tratamiento de aguas residuales</i>	79

Índice de Tablas

<i>Tabla 2-1 Clasificación del agua por grados de dureza</i>	20
<i>Tabla 2-2 Clasificación del agua según su dureza en ppm de CaCO₃</i>	21
<i>Tabla 2-3 Concentración especies que producen interferencias a la hora de determinar dureza</i>	22
<i>Tabla 2-4 Alcalinidad según P&M</i>	24
<i>Tabla 3-1 Muestras recogidas</i>	31
<i>Tabla 3-2 Rangos de control y medidas correctoras</i>	51

Introducción.

Este trabajo de fin de grado tiene la función de complementar la formación del alumno que ha estado realizando prácticas en una empresa que ofrecía un servicio de análisis de muestras de agua y asesoraba a una refinería. La empresa encargada de hacer las analíticas, tenía la función de controlar parte del ciclo del agua dentro de la refinería, es decir, controlaba el agua de la planta de tratamiento de agua para calderas, el agua presente en los acumuladores de cabeza de torres de refrigeración, agua de la planta de tratamientos de aguas residuales (PTAR) y el agua de torres de refrigeración.

Los objetivos que se quieren cumplir con la realización de este trabajo se pueden resumir en los siguientes:

- El primer objetivo será estudiar algunos los procedimientos de gestión integrada de agua en procesos industriales.
- El segundo objetivo será conocer los métodos analíticos a los que se utilizan para determinar las propiedades del agua dentro de los procesos industriales. Tales como la determinación de hierro, fosfatos, cloruros, dureza, alcalinidad, DQO...
- Como tercer objetivo se perseguirá que el alumno aplique adecuadamente los métodos analíticos reseñados en la monitorización del agua en torres de refrigeración y en el agua de la planta de tratamientos de aguas residuales.
- Como cuarto y último objetivo se ayudará al alumno a entender el fundamento teórico de sus analíticas, comprender sus mecanismos, y conocer la importancia y repercusión de los resultados obtenidos en el funcionamiento de los equipos o procesos estudiados.

1. Gestión integrada de agua de procesos industriales.

El incremento en el consumo de agua constituye uno de los grandes desafíos a los que se enfrenta población mundial. Se estima que la demanda de agua dulce habrá aumentado, entre 1995 y 2025, un 50% en los países en desarrollo y un 18% en los países desarrollados, llegando en algunas zonas del mundo, como Asia, crecimientos de hasta un 345%. Igualmente, se estima que el volumen de agua utilizada por las industrias aumentará de 752 km³ /año, en 1995, a 1170 km³ / año en 2025. Además, es de suponer que los países en vías de desarrollo sigan el patrón de crecimiento industrial de los países desarrollados, aumentando el consumo de agua de uso industrial sobre el de agua de uso agrícola. Teniendo en cuenta la actual disponibilidad de recursos hídricos, la gestión de los mismos necesita un enfoque multifacético que no sólo mejore la calidad del agua utilizada, sino que optimice también su administración y uso en el sector doméstico, pero principalmente en los sectores agrícola e industrial. De acuerdo con todo ello, y centrándonos en el sector industrial, se hace necesario abordar la adecuada gestión de los recursos hídricos mediante la formulación de un marco integrado de gestión del agua con políticas y programas empresariales que respondan a los potenciales retos relacionados con el agua dentro y fuera de los límites de las plantas industriales. Para ello, como primer paso, es necesario conocer específicamente, dentro de cada industria, las necesidades de agua que su sistema de funcionamiento requiere, al objeto de evaluar los recursos necesarios, para identificar, seguidamente, las posibles intervenciones que puedan ser necesarias para mejorar el uso y aprovechamiento del agua. Estas intervenciones tendrán como objetivo reducir el consumo de agua, aumentando los esfuerzos para la conservación de la misma, ya que la industria debe intentar devolver al ecosistema y a la comunidad, al menos, el agua que ha utilizado. Dado que no todas las intervenciones pueden ayudar a lograr de manera igualmente eficiente el objetivo deseado, el siguiente paso es que las industrias prioricen la intervención, de manera que se elija la mejor de las soluciones. Por último, es igualmente importante vigilar y evaluar de manera periódica las soluciones implementadas.

1.1. Gestión del agua dentro de una refinería.

El agua, un recurso en abundancia pero muy importante. El agua se precisa en casi todas las industrias. Debido a que no es infinita, una vez usada, tendrá que ser tratada para devolverla al medio con la mayor calidad posible.

Vamos a centrarnos en la gestión del agua dentro de una refinería. El agua, como recurso natural, se obtiene de la red de suministro exterior y de su reutilización dentro de la refinería^[1]. Una parte de las aguas pluviales se canalizan hasta las balsas de derrame desde las que se recuperan para su utilización en el proceso industrial. Otra parte, va directamente a la piscina de retención.

Desde los puntos de almacenamiento se suministra:

- Agua potable.
- Agua contra incendios.
- Agua para la generación de vapor.
- Agua para el empleo de los procesos de refino.
- Agua de planta (servicio de limpieza, torres de refrigeración, etc.)

El agua potable surte a los edificios de oficinas, salas de control, talleres, laboratorios, vestuarios y servicios.

El ciclo del agua en la refinería, además de para el consumo humano, es empleada en la refinería en:

Agua contra incendios: La cual circula por un sistema de red completamente independiente del resto de los sistemas de agua. La distribución del agua en red se realiza de tal forma que rodea cada área de procesos y la zona de tanques, y discurre a lo largo de cada carretera. En las áreas de procesos las líneas van bajo tierra, con válvulas de bloqueo que permiten aislar un ramal determinado. Las líneas de la red están dimensionadas para suministrar 1000 m³/ hora en cualquier punto de la misma, con una presión mínima de 7 kg/cm² en salida a hidratante.

Agua de refrigeración: La cual circula en grandes volúmenes por un sistema abierto a través de los cambiadores y condensadores de las diferentes unidades. Esta agua absorbe calor y retorna a las torre de refrigeración, donde se enfría al entrar en contacto con una volumen de aire, suministrado por ventiladores. El agua fría cae a unas balsas, situadas justamente debajo de la torre, donde de nuevo es recirculada a las unidades por medios de bombas.

Agua de planta: Proveniente del agua recuperada, es utilizada para servicios y limpiezas.

Agua destinada a la generación de vapor: La cual se usa en calderas y reboiler, siendo tratada previamente para evitar depósitos o incrustaciones cálcicas y magnésicas en los tubos de las calderas y turbinas. La misión de la planta de tratamiento de este tipo de agua es reducir prácticamente a cero dichas sales, al mismo tiempo que se reducen las alcalinidades a un valor aceptable.

Agua empleada en procesos: La cual proviene tanto del condensado del vapor de stripping, como del consorcio de aguas. Para el tratamiento y control de las aguas que provienen de los procesos de refino resulta indispensable la planta depuradora de aguas de la refinería.

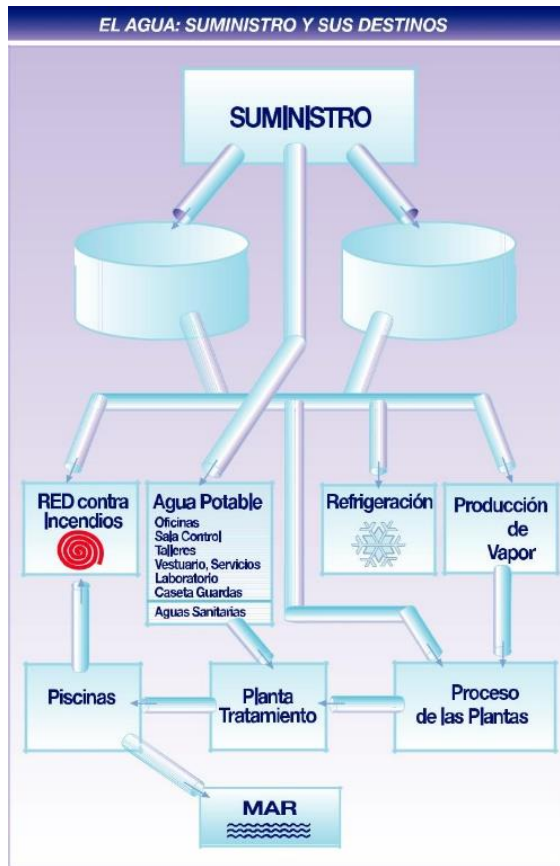


Ilustración 1-1 El agua: Suministro y sus destinos

A día de hoy se intenta reutilizar el máximo de agua posible dentro de la refinería para así minimizar los costes de estar aportando agua 100% nueva. También es para sacarle la mayor rentabilidad al agua que ya se había aportado por primera vez y reducir el impacto medio ambiental que esto conlleva.

Por tanto el ciclo del agua lo podemos resumir a grosso modo en el siguiente esquema.

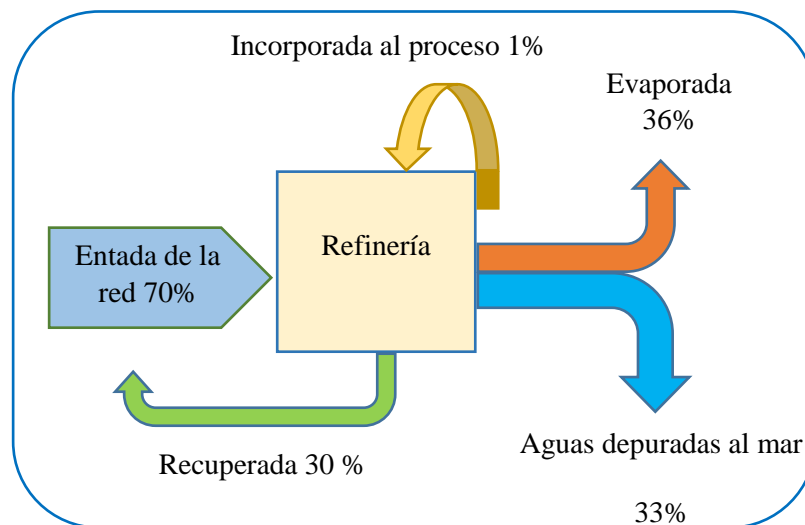


Ilustración 1-2 Utilización prevista del agua en la refinería

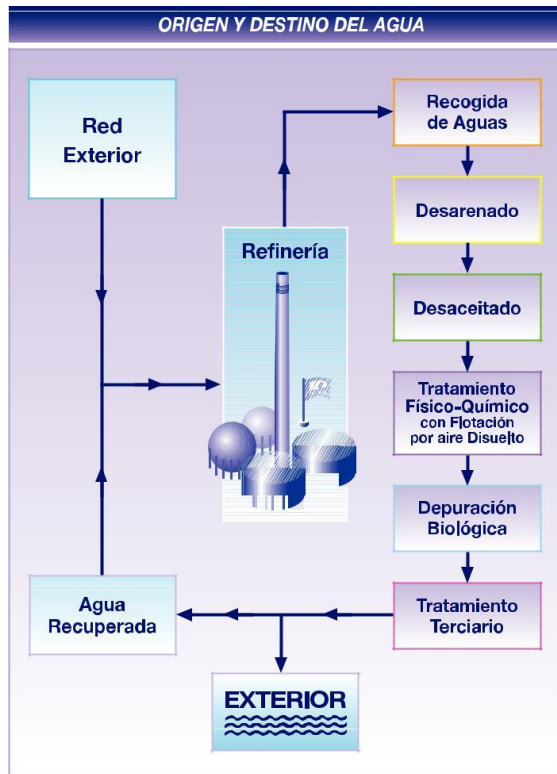


Ilustración 1-3 Origen y destinos del agua

En el resto de capítulos nos vamos a centrar en las aguas de refrigeración y en las aguas que pasan por la planta de tratamiento de aguas residuales desde la cual se obtiene el 30 % de agua recuperada y el otro 33% de agua que se vierte al medio que en nuestro caso será el mar. Vamos a ver a que controles se ven sometidas dichas aguas, los métodos analíticos que se usan para determinar sus propiedades. Los límites máximos a los que pueden llegar las especies presentes en dichas aguas. Y se hablara sobre medidas que se podrán tomar para mejorar la calidad de dichas aguas.

2.Descripción de los métodos analíticos utilizados en el control de columnas de refrigeración y en la planta de tratamiento de aguas residuales.

En este capítulo se dará una descripción de los métodos analíticos usados en el laboratorio e información teórica de las especies a analizar.

2.1.PH.

El pH mide la acidez relativa del agua, la cual es una propiedad muy importante para controlar la calidad de un agua. La definición más común de pH es “el logaritmo negativo de la concentración del ión H^+ en el agua” Un pH de 7 se considera neutro ($[H^+] = 10^{-7}$ mol/L). Un agua con $pH > 7$ se considera alcalina, mientras que con un $pH < 7$ se considera ácida. Agua con un pH bajo tiende a ser más corrosiva, mientras que el agua con un pH alto tiene una tendencia a formar depósitos de minerales (incrustaciones). Además la mayoría de tratamientos químicos están diseñados para trabajar en un determinado rango de pH.

Se da en el mercado una gran variedad de tipos de medidores de pH, que van desde dispositivos de mano muy baratos hasta complejos modelos de laboratorio.

Los medidores de pH más comunes incorporan un sensor de vidrio y un tubo de referencia. La sonda de pH mide la actividad de los iones de hidrógeno mediante la generación de una pequeña cantidad de tensión en el sensor y el tubo de referencia. A continuación el medidor de voltaje convierte a un valor de pH y la muestra en la pantalla digital, permitiendo así la cómoda medición de cualquier líquido o suelo.

Por otro lado hay otra función que tienen algunos medidores de pH digitales que se denomina: compensación automática de temperatura. Éstos medidores tienen un termómetro incorporado que automáticamente se ajusta para cualquier discrepancia de la línea de base de $25^\circ C$.

2.2. Conductividad.

Al determinar la conductividad se evalúa la capacidad del agua para conducir la corriente eléctrica, es una medida indirecta de la cantidad de iones en solución (fundamentalmente cloruro, nitrato, sulfato, fosfato, sodio, magnesio y calcio). La conductividad en los cuerpos de agua dulce se encuentra primariamente determinada por la geología del área a través de la cual fluye el agua. Por ejemplo, aguas que corren en sustrato graníticos tienden a tener menor conductividad, ya que ese sustrato está compuesto por materiales que no se ionizan. Descargas de aguas residuales suelen aumentar la conductividad debido al aumento de la concentración de Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} , u otros iones. Debe tenerse en cuenta que derrames de hidrocarburos (aceites, petróleo), compuestos orgánicos como fenoles, alcohol, azúcar y otros compuestos no ionizables (aunque contaminantes), no modifican mayormente la conductividad.

La unidad básica para medir la conductividad es el $\mu\text{Siemens}$ por centímetro. El agua destilada tiene una conductividad en el rango de 0,5 a 3 $\mu\text{Siemens/cm}$. La conductividad de nuestros sistemas continentales generalmente es baja, variando entre 50 y 1500 $\mu\text{S/cm}$. En ecosistemas de agua dulce, conductividades por fuera de este rango pueden indicar que el agua no es adecuada para la vida de ciertas especies de peces o invertebrados. Algunos efluentes industriales pueden llegar a tener más de 10000 $\mu\text{S/cm}$.

Es por esto que la conductividad es una medida generalmente útil como indicador de la calidad de las aguas dulces. Cada cuerpo de agua tiene un rango relativamente constante de conductividad, que una vez conocido, puede ser utilizado como línea de base para comparaciones con tras determinaciones puntuales. Cambios significativos pueden ser indicadores de eventos puntuales de contaminación.

Las medidas de conductividad se realizan en el conductímetro, instrumento que puede ser tan simple como un vaso (célula) en el que se introducen dos electrodos de platino platinado de cierta área y separados una distancia fija. Estos electrodos van integrados dentro de una célula de conductividad. Consisten en un tubo de vidrio que contiene en su extremo dos placas de platino (los electrodos) de 1 cm^2 de superficie cada uno, separados 1 cm.

Las medidas conviene hacerlas dentro de un termostato porque la conductividad presenta una fuerte dependencia de la temperatura.

La célula se conecta a una fuente de corriente alterna (unos 6 voltios y entre 300 y 4000 Hz de frecuencia) y se introduce en la disolución cuya conductividad se quiere medir. (Otra opción es emplear corrientes de frecuencias muy altas (hasta 30 MHz) y dejar los electrodos fuera de la disolución; la técnica se denomina entonces conductimetría de alta frecuencia u oscilometría.) También puede realizarse el experimento con corriente continua, pero la ventaja de la alterna es que como la polaridad de los electrodos cambia sin cesar (es decir, el positivo se convierte en negativo y viceversa cíclicamente, en milésimas de segundo o menos) no da tiempo a que se

acumulen cargas en torno a los electrodos y se evita que disminuya la conductancia con el tiempo por polarización por concentración. Además, se minimiza la electrolisis.

2.3. Espectrofotometría.

Este método se usó para determinar Sílices, Fe, PO_4^{3-} , sulfatos, DQO, nitrógeno total, NH_3 , NO_3 , NO_2 y Aceites.

La espectrofotometría es la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema químico en función de la longitud de onda; es el método de análisis óptico más usado en las investigaciones bioquímicas y síntesis químicas.

Cuando la radiación electromagnética atraviesa una capa de sólido, líquido o gas se observa que algunas de las frecuencias incidentes son eliminadas del haz incidente como consecuencia del proceso de absorción que ha tenido lugar. La energía electromagnética eliminada del haz es transferida a los átomos, moléculas e iones de la muestra irradiada, provocando una transferencia desde los estados energéticos fundamentales a los estados energéticos superiores o excitados. En moléculas la energía incidente se emplea para pasar de un estado energético fundamental a otro excitado, que dependerá de la intensidad de la radiación incidente. Si la radiación incidente es de la zona del infrarrojo, es decir, de baja energía. Las únicas transiciones posibles están dentro del mismo estado energético, serán transiciones vibracionales y rotacionales. Si la radiación es de la zona del visible (*nuestro caso*) o ultravioleta, es decir, radiaciones más energéticas, las transiciones se producirán desde un estado fundamental (E_0) a estados excitados E_1 o E_2 . Una vez que los átomos, moléculas e iones están en estado excitado vuelven al estado fundamental emitiendo calor o radiación.

La absorción de ultravioleta visible por una especie M se puede considerar como un proceso en dos etapas. En la primera etapa se produce una excitación electrónica como consecuencia de la reacción entre M y el fotón de energía, generándose una especie excitada M^* . En una segunda etapa se produce la relajación de esta especie. La forma más común para la relajación es la conversión de la energía de excitación en calor. Esta relajación también puede ocurrir por otras vías, con la propia descomposición de la especie excitada o la reemisión de fluorescencia o fosforescencia.

En general todos los compuestos orgánicos son capaces de absorber radiaciones electromagnéticas, porque todos ellos contienen electrones que pueden ser excitados a niveles de energía superiores. Estos electrones son los que constituyen el enlace o bien los que están localizados en átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre. De este modo se denomina cromóforo aquellas especies que poseen grupos funcionales responsables del proceso de absorción. Por tanto sería principalmente dobles enlaces y os sustituyentes constituidos por oxígeno, azufre y nitrógeno. Por otro lado se definen auxocromos como aquellos constituyentes presentes en la molécula y que sin ser cromóforos modifican o alteran las propiedades de los grupos cromóforos, bien produciendo desplazamientos del

máximo de absorción a longitudes de onda mayores o menores, denominándose desplazamientos batocrómicos o hipsocrómicos respectivamente. También pueden modificar la intensidad de absorción, produciendo desplazamiento hipocrómico e hipercrómico.

Otro grupo son las especies absorbentes con electrones d y f. En este grupo de especies absorbentes están los iones de los metales de transición que absorben en la región del ultravioleta o visible. En estas especies inorgánicas los procesos de absorción son el resultado de las transiciones electrónicas de los electrones 4f y 5f en los compuestos lantánidos y actínidos, y de los electrones 3d y 4d en los metales de transición.

Por otro lado también podemos tener absorción por transferencia de carga. Las especies que presentan absorción por transferencia de carga son altamente interesantes desde un punto de vista analítico al proporcionar medios de alta sensibilidad para detección y determinación de especie absorbentes. Suelen tratarse de complejos inorgánicos, complejos de transferencia de carga que se caracterizan por que uno de los componentes del complejo tiene un carácter dador de electrones y el otro tiene propiedades de aceptor de electrones. Un ejemplo son los complejos que forma el hierro con el tiozanato.

Básicamente la espectrofotometría se basa en la ley de Lambert-Beer

$$A = C * \epsilon * L \quad (1)$$

Donde:

A = Absorbancia

C = Concentración del cromóforo

L = Longitud del paso óptico que contiene la muestra

ϵ = Absorbancia molar. Depende del cromóforo en sí mismo, de la λ y de las condiciones de medida (pH, T...). Ya que la absorbancia es adimensional las unidades son concentración⁻¹ longitud⁻¹.

La absorbancia se define como:

$$A = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2)$$

Donde:

I = es la intensidad de la luz con una longitud de onda específica tras haber atravesado una muestra (intensidad de la luz transmitida)

I₀ = es la intensidad de la luz antes de entrar a la muestra (intensidad de la luz incidente)

Los instrumentos para medir la absorción de la radiación del ultravioleta visible están constituidos de forma general de los siguientes componentes: Fuente emisora, selector de longitud de onda, recipiente para la muestra y sistemas de detección.

Las fuentes son emisoras de radiación electromagnética continuas que emiten en amplias zonas del espectro electromagnético. Debe considerarse que la potencia de la fuente no cambie bruscamente en un intervalo considerable de longitudes de onda. En la zona del visible se usan lámparas de filamentos de Wolframio, para la región del Uv se usan lámparas de Hidrogeno de deuterio (lámparas de descarga de gases).

Es un dispositivo capaz de seleccionar una longitud de onda o un pequeño intervalo de longitudes de onda de toda la radiación emitida por la fuente. En la espectrometría del ultravioleta visible el selector de longitudes de onda se sitúa entre la fuente y la muestra, ya que al ser una radiación muy energética la incidencia de toda la radiación podría dañar toda la muestra. En otras espectrometrías como la del infrarrojo, el selector de longitudes de onda se sitúa entre la muestra y el detector.

Existen dos tipos de selectores de longitudes de onda. En primer lugar tenemos los filtros, que seleccionan varias longitudes de onda a la vez y no permiten realizar barridos. Por tanto, se encuentran de forma exclusiva en los fotómetros. Existen los filtros de interferencia, que se basan en la eliminación de una serie de longitudes de onda de la fuente emisora mediante interferencias destructivas y los filtros de absorción. Vidrios que llevan depositados un determinado componente que absorbe una determinada zona del espectro, que será aquella que no queremos que llegue a la muestra. Este tipo de filtros solo se usan en la zona del visible.

Por otro lado tenemos los monocromadores, que permiten seleccionar una determinada longitud de onda y al poder ser desplazados permiten realizar barridos de longitudes de onda, es decir, registrar espectros. Por tanto, forman parte de los espectrofotómetros. Dentro de los monocromadores tenemos dos tipos: Los basados en prismas y los basados en rejillas de reflexión. En ambos casos los monocromadores constan de una ranura o rendija de entrada, sistema de lente, elemento dispersante y una ranura o rendija de salida. El elemento dispersante es la parte esencial de monocromador, ya que permite descomponer la radiación incidente en sus longitudes de onda constituyentes, pudiendo así seleccionar la longitud de onda determinada mediante la rendija de salida.

En nuestro caso se utilizó un monocromador para efectuar la mayoría de analíticas.

Consiste en medir una serie de soluciones de concentración conocida de la sustancia de la muestra incógnita. Se grafican esos puntos y se emplea dicho gráfico para calcular la concentración de la muestra problema.

Los pasos para realizar una curva de calibración son:

1. Medir la absorbancia de las soluciones de concentración conocida.
2. Medir la absorbancia de la muestra problema.
3. Graficar Absorbancia Vs. Concentración

Si la sustancia cumple con la Ley de Lambert y Beer, el gráfico será una recta y será posible sacar un factor ya que la pendiente de la recta será la misma en todos los puntos. Así se podrá calcular la concentración de la muestra problema.

Si la sustancia no cumple la Ley, el gráfico será una curva y se extrapolará dentro de un rango apropiado para calcular el valor de la muestra problema.

En nuestro caso, las curvas de calibrado ya venían dentro del programa del colorímetro¹.

¹ Todos los análisis realizados por espectrofotometría fueron efectuados con el DR 2800 de Hach.

2.4. Turbidez.

Se entiende por turbidez o turbiedad a la medida del grado de transparencia que pierde el agua o algún otro líquido incoloro por la presencia de partículas en suspensión. Cuanto mayor sea la cantidad de sólidos suspendidos en el líquido, mayor será el grado de turbidez. En potabilización del agua y tratamiento de aguas residuales, la turbiedad es considerada como un buen parámetro para determinar la calidad del agua, a mayor turbidez menor calidad.

Hoy en día, es todavía usual para la determinación de turbidez utilizar un disco opaco hecho de bronce. Dicho disco se sumergirá en el agua mediante una cuerda hasta su desaparición. La turbidez se calcula según la profundidad de inmersión de dicho disco.

El fenómeno de la turbidez se mide hoy en día por medio de aparatos opto-electrónicos. La prueba es iluminada por luz artificial emitida por una fuente luminosa con intensidad conocida y las partículas suspendidas dispersan o absorben la luz. La luz dispersa es analizada por un foto detector. La luz dispersa se suele analizar en un ángulo de 90°.

A este principio se le llama Nefelometría. Un nefelómetro es por tanto un turbidímetro que mide la luz dispersa en un ángulo de 90°. Los resultados se recogen en NTU (Nephelometric Turbidity Unit). Para obtener resultados definidos y reproducibles, los turbidímetros se calibran y ajustan por medio de una solución de formacina (estándar de referencia).

2.5.DQO.

La DQO o Demanda Química de Oxígeno es la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar toda la materia orgánica y oxidable presente en un agua residual. Es por tanto una medida representativa de la contaminación orgánica de un efluente siendo un parámetro a controlar dentro de las distintas normativas de vertidos y que nos da una idea muy real del grado de toxicidad del vertido.

El método colorimétrico se basa en la oxidación fuerte como el dicromato, el cromo Cr+6 de color naranja presente en la solución de análisis se reduce a Cr+3 de color verde, la reducción del cromo depende directamente de su reacción con la materia orgánica total existente en la muestra, lo que permite cuantificar la materia orgánica presente en la muestra por medio del método colorimétrico que mide la absorbancia de Cr+3 a 600 nm.

Las sustancias orgánicas e inorgánicas oxidables presentes en la muestra, se oxidan mediante reflujo cerrado en solución fuertemente ácida (H₂SO₄) con un exceso conocido de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) en presencia de sulfato de plata que actúa como agente catalizador, y de sulfato de mercurio (HgSO₄) adicionando para remover la interferencia de los cloruros. Después de la digestión, el oxígeno consumido se determina mediante lectura espectrofotométrica a una longitud de onda de 600 nm contra estándares.

El método de reflujo cerrado es más económico en el uso de reactivos de sales metálicas, pero para obtener resultados reproducibles requiere la homogenización de muestras que contengan sólidos suspendidos. Este método es aplicable para valores de DQO mayores de 50 mg/L, pero según la validación realizada, el límite se puede bajar a 20 mg/L.

Este método se aplica para aguas potables, subterráneas, superficiales, llovias, lavado de fruta y residuales.

Los compuestos alifáticos volátiles de cadena lineal no se oxidan en cantidad apreciable, en parte debido a que están presentes en la fase de vapor y no entran en contacto con el líquido oxidante; tales compuestos se oxidan más efectivamente cuando se agrega Ag₂SO₄ como catalizador. Sin embargo, este reacciona con los iones cloruro, bromuro y yoduro produciendo precipitados que son oxidados parcialmente. Las dificultades causadas por las presencias de los haluros pueden superarse en buena parte, aunque no completamente, por acomplejamiento antes del proceso de reflujo con sulfato de mercurio (HgSO₄), que forma el haluro mercuríco correspondiente, muy poco soluble en medio acuoso. Si bien se especifica 1 g de HgSO₄ para 50 ml de muestra, se puede usar una menor cantidad cuando la concentración de cloruro sea mejor de 2000 mg/L, mientras se mantenga una relación de HgSO₄:Cl⁻ de 10:1.

La técnica no se debe usar para muestras que contengan más de 2000 mg/L de Cl⁻.

Las especies inorgánicas reducidas, tales como ion ferroso, sulfuro manganeso, etc..., se oxidan cuantitativamente bajo las condiciones de la prueba; para concentraciones altas de estas especies, se pueden hacer las correcciones al valor de DQO obtenido según los cálculos estequiométricos en caso de conocer su concentración inicial.

2.6. Nitrógeno en aguas.

El nitrógeno es un elemento importante en las aguas residuales ya que es necesario para el crecimiento de los microorganismos. Si el agua residual no contiene suficiente nitrógeno pueden ocurrir problemas por deficiencia de nutrientes durante el tratamiento secundario. Pero también el nitrógeno es un contribuyente especial para el agotamiento del oxígeno y la eutrofización de las aguas cuando se encuentra en elevadas concentraciones.

En las aguas residuales el nitrógeno se encuentra en 4 formas básicas: nitrógeno orgánico, amonio, nitrito y nitrato. Si las aguas residuales son frescas, el nitrógeno se encuentra en forma de urea y compuestos proteínicos, pasando posteriormente a forma amoniacal por descomposición bacteriana.

A medida que el agua se estabiliza, por oxidación bacteriana en medio aerobio se generan nitritos y posteriormente nitratos. El predominio de la forma de nitrato en un agua residual es un fiel indicador de que el residuo se ha estabilizado con respecto a la demanda de oxígeno.

En el laboratorio se determinaron las concentraciones de dichas especies por espectrofotometría.

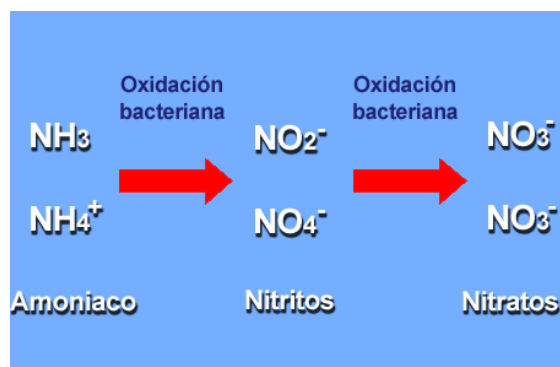


Ilustración 2-1 Nitrógeno y sus especies

2.7. Determinación de dureza.

En química el agua calcárea o agua dura, es aquella que contiene un alto niveles de minerales, en particular sales de magnesio y calcio. A veces se da como límite para denominar a un agua como dura una dureza superior a 120 ppm de CaCO_3 .

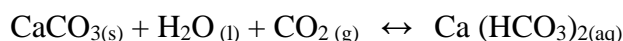
En la dureza ^[3] total del agua se puede hacer una distinción entre dureza temporal (o de carbonatos) y dureza permanente (o de no-carbonatos) generalmente de sulfatos y cloruros.

2.7.1. Dureza temporal

La dureza que se debe a los bicarbonatos y carbonatos de calcio y magnesio se denomina dureza temporal y puede eliminarse por ebullición, que al mismo tiempo esteriliza el agua.

Otra forma de explicarlo, cuando la dureza es numéricamente mayor que la suma de las alcalinidades de carbonatos y bicarbonatos, la cantidad de dureza que es su equivalente a esta suma se le llama dureza carbonatada, también llamada temporal, ya que al elevarse la temperatura del agua hasta el punto de ebullición, el calcio y el magnesio se precipitan en forma de carbonato de calcio e hidróxido de magnesio respectivamente.

La dureza temporal también puede ser eliminada por la adición del hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).



El carbonato de calcio es menos soluble en agua caliente que en agua fría, así que al hervir (que contribuye a la formación de carbonato) se precipitará el bicarbonato de calcio fuera de la solución, dejando el agua menos dura.

Los carbonatos pueden precipitar cuando la concentración de ácido carbónico disminuye, con lo que la dureza temporal disminuye, y si el ácido carbónico aumenta puede aumentar la solubilidad de fuentes de carbonatos, como piedras calizas, con lo que la dureza temporal aumenta. Todo esto está en relación con el pH de equilibrio de la calcita y con la alcalinidad de los carbonatos. Este proceso de disolución y precipitación es el que provoca las formaciones de estalagmitas y estalactitas.

2.7.2. Dureza permanente.

La dureza residual se conoce como dureza no carbónica o permanente. La dureza permanente no puede ser eliminada al hervir el agua, es usualmente causada por la presencia del sulfato de calcio y magnesio y/o cloruros en el agua, que son más solubles mientras sube la temperatura hasta cierto valor, luego la solubilidad disminuye conforme aumenta la temperatura. Puede ser eliminada utilizando el método SODA (sulfato de sodio).

Otra explicación es que la cantidad de dureza en exceso de la carbonatada se le llama dureza de no carbonatos y se distingue como permanente, es decir, no puede eliminarse por agitación térmica, sino que son necesarios procesos químicos para eliminarla del agua.

Las aguas que poseen esta dureza pueden ablandarse añadiendo carbonato de sodio y cal, o filtrándolas a través de zeolitas naturales o artificiales que absorben los iones metálicos que producen la dureza, y liberan iones sodio en el agua. Los detergentes contienen ciertos agentes separadores que inactivan las sustancias causantes de la dureza del agua.

El hierro, que produce un sabor desagradable en el agua potable, puede extraerse por medio de la ventilación y sedimentación, o pasando el agua a través de filtros de zeolita. También se puede estabilizar el hierro añadiendo ciertas sales, como los polifosfatos. El agua que se utiliza en los laboratorios, se destila o se desmineraliza pasándola a través de compuestos que absorben los iones.

Existen grados de dureza del agua americanos, franceses, alemanes e ingleses que a continuación se mencionan con sus equivalencias en mg CaCO₃/l de agua.

- Grado americano (°a): Equivale a 17,2 mg CaCO₃/l de agua.
- Grado francés (°f): Equivale a 10,0 mg CaCO₃/l de agua.
- Grado alemán (Deutsche Härte, °dH): Equivale a 17,9 mg CaCO₃/l de agua.
- Grado inglés (°e) o grado Clark: Equivale a 14,3 mg CaCO₃/l de agua.

La clasificación de la dureza del agua según los diferentes grados hidrotimétricos y su equivalencia en mg CaCO₃/l de agua: Grado americano (a°), Grado francés (°f), Grado alemán (Deutsche Härte, °dH) y Grado inglés (°e) o grado Clark; es la siguiente:

Tipos de agua	a°	°f	°dH	°e
Agua blanda	≤17	≤1,7	≤1,95	≤1,19
Agua levemente dura	≤60	≤6,0	≤3,35	≤4,20
Agua moderadamente dura	<120	≤12,0	≤6,70	≤8,39
Agua dura	≤180	≤18,0	≤10,05	≤12,59
Agua muy dura	>180	>18	>10,05	>12,59

Tabla 2-1 Clasificación del agua por grados de dureza

En muchos países se clasifica la dureza del agua en mg/l CaCO₃ según los siguientes valores:

Dureza (ppm CaCO ₃)	Tipos de agua
0-75	Agua blanda
75-150	Agua semi-dura
150-300	Agua dura
Más de 300	Agua muy dura

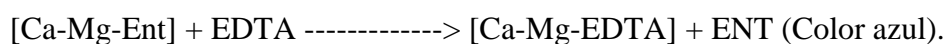
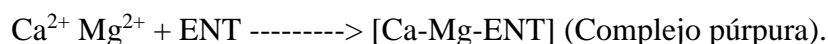
Tabla 2-2 Clasificación del agua según su dureza en ppm de CaCO₃

La organización Mundial de la Salud, OMS, ha adoptado como concentración máxima deseable 100 mg/l de CaCO₃ y como concentración máxima admisible 500 ppm.

2.7.3. Análisis de la Dureza Total del agua mediante valoración con EDTA.

Este método está basado en la cuantificación de los iones calcio y magnesio por titulación con el EDTA y su posterior conversión a Dureza Total expresada como CaCO₃.

La muestra de agua que contiene los iones calcio y magnesio se le añade el buffer de pH 10, posteriormente, se le agrega el indicador eriocromo negro T(ENT), que hace que se forme un complejo de color púrpura, enseguida se procede a valorar con EDTA (sal disódica) hasta la aparición de un color azul.



En la tabla se encuentran la mayor parte las sustancias que interfieren. Sí existen más de una sustancia que interfiere, los límites dados en la tabla pueden variar. La turbidez se elimina por filtración.

Interferencias	Condición máxima sin interferir
Aluminio	20 ppm
Cadmio	*
Cobalto	100 ppm
Cobre	50 ppm
Hierro (+3)	50 ppm
Hierro(+2)	50 ppm
Plomo	*
Manganeso	1 ppm
Níquel	100 ppm
Zinc	*
Polifosfatos	10 ppm
Aclaración: * Si están presentes son titulados como dureza	

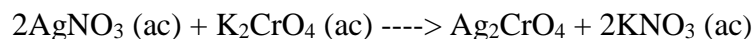
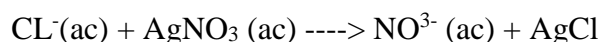
Tabla 2-3 Concentración especies que producen interferencias a la hora de determinar dureza

2.8.Determinación de ión cloruro (Cl⁻).

El método más usado para determinar la concentración de iones cloruro en las aguas que se usan en torres de refrigeración es el Método de Mohr. En honor a su inventor (Karl Friedrich Mohr).

Se usará una solución patrón de AgNO₃ (nitrato de plata) de concentración conocida y como indicador K₂CrO₄ (cromato de potasio) que comunica a la solución en el punto inicial una coloración amarilla y forma en el punto final un precipitado de color rojo ladrillo de Ag₂CrO₄ (cromato de plata) observable a simple vista.

La solución problema (contenida en el Erlenmeyer) debe tener un pH neutro o cercano a la neutralidad, ya que si el pH << 7 se disolvería el Ag₂CrO₄ y dificultaría la detección del punto final de la valoración. Por el contrario un pH >> 7 provocaría la precipitación del catión Ag⁺ como de AgOH (hidróxido de plata) de color pardo y cometeríamos error.



Como la solubilidad del Ag₂CrO₄(s) es mayor que la del AgCl(s), este último precipita primero. Frente al primer exceso de AgNO₃ añadido, el catión Ag⁺ reacciona con el K₂CrO₄ (no hay Cl⁻ libre en solución) precipitando el Ag₂CrO₄ y marcando el punto final de la valoración por la aparición del precipitado de color rojo ladrillo producido por él.

2.9. Alcalinidad.

La estricta definición de la alcalinidad es la capacidad del agua para neutralizar ácidos o aceptar protones. En general, la alcalinidad es una medida del carbonato, bicarbonato, e iones hidróxido en el agua. La alcalinidad tiene una gran influencia en la tendencia del agua a la hora de precipitar minerales. Aguas con una baja alcalinidad tienden a ser más corrosivas, mientras que aguas con una alta alcalinidad tienen una gran tendencia a precipitar minerales. Bastantes tratamientos químicos están diseñados para trabajar en un determinado rango de alcalinidad.

La alcalinidad de un agua se debe, principalmente a la presencia de iones bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}) e hidróxido (OH^-), y que constituye su capacidad para neutralizar ácidos.

La medida de la alcalinidad se efectúa con una solución valorada con un ácido estándar en presencia de indicador fenolftaleína (alcalinidad P) y de indicador de naranja de metilo (alcalinidad M).

- Determinación del punto P.
 - Coger x ml de la muestra problema.
 - Añadir 3 o 4 gotas de fenolftaleína. Se pondrá de color rosa. En caso contrario el punto P será nulo, lo cual sucede en general para las aguas naturales cuyo pH es inferior a 8,3.
 - Valórese, añadiendo gota a gota el ácido de concentración conocida, sobre un fondo de color blanco hasta conseguir una decoloración completa de la solución. Anótese los ml de ácido utilizados para obtener la decoloración.

- Determinación del punto M.
 - Utilizar la muestra trata anteriormente. Añadir 8 gotas de solución indicadora de naranja de metilo. Se tornará de un color azul
 - Titular de nuevo con el ácido de concentración conocida hasta observar un cambio de color a gris. Anotar los mililitros de ácido empleados desde el inicio de la valoración.

2.9.1. Cálculo.

Las fórmulas para calcular la alcalinidad son:

$$\text{Alcalinidad P } \left(\text{mg} \frac{\text{CaCO}_3}{\text{L}} \right) = A * N * \frac{50000}{\text{ml de muestra}}$$

$$\text{Alcalinidad M } \left(\text{mg} \frac{\text{CaCO}_3}{\text{L}} \right) = B * N * \frac{50000}{\text{ml de muestra}}$$

Donde:

A= ml utilizados de ácido estándar para el punto P

B= Consumo total de ácido

N = normalidad del ácido estándar.

Los resultados obtenidos a partir de las determinaciones de alcalinidad P y M ofrecen un medio de clasificación estequiometría de las tres formas principales de alcalinidad presentes en muchas aguas. La clasificación adscribe la alcalinidad total a bicarbonato, carbonato e hidróxido.

- La alcalinidad de carbonatos (CO_3^{2-}) se presenta cuando la de fenolftaleína es menor que la total, pero mayor que 0.
- La alcalinidad de hidróxidos (OH^-) se presenta si la de fenolftaleína supera la mitad de la total.
- La alcalinidad de bicarbonatos (HCO_3^-) se presenta si la de la fenolftaleína es menor que la mitad del total.

Estas relaciones pueden calcularse mediante el siguiente esquema.

Resultado de la valoración.	Alcalinidad de hidróxidos como CaCO_3	Alcalinidad de carbonatos como CaCO_3	Alcalinidad de bicarbonatos como CaCO_3
P=0	0	0	M
P<1/2 M	0	2p	M-2P
P=1/2 M	0	2p	0
P>1/2M	2M-T	2(M-P)	0
P=M	M	0	0

Tabla 2-4 Alcalinidad según P&M

3. Monitorización en torres de refrigeración y rangos de control.

3.1.Introducción.

La mayoría de procesos industriales necesitan torres de refrigeración para operar de una forma eficiente, segura y así controlar la temperatura de los equipos. Refinerías, plantas productoras de productos químicos, acerías...etc. Las torres de refrigeración controlan estas temperaturas transfiriendo el calor desde estos procesos hacia el fluido más frío que arrastra el calor con él. Por tanto la temperatura del fluido de las torres se ve incrementado y por tanto debe ser enfriado a través de ellas para su uso posterior. Si no se enfriara el fluido, las temperaturas de los equipos se irían incrementando haciendo que estos empezaran a fallar. Normalmente se usa agua como fluido refrigerante.

Las torres de refrigeración tendrás pérdidas de agua debido a evaporación, fugas y purga. Por tanto se deberá de aportar más agua al sistema. Una consecuencia de esto es que la concentración de las especies del agua se verá incrementada. Para evitar que la concentración de dichas especies aumente sin cesar se deberá de habilitar una purga en el sistema.

El esquema general de una torre de refrigeración es el siguiente:

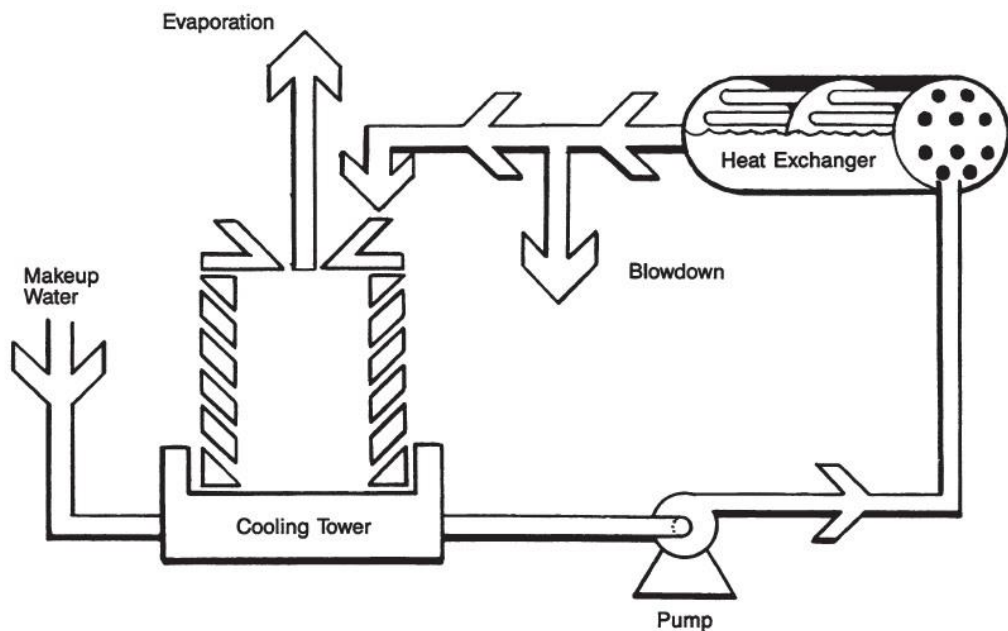


Ilustración 3-1 Esquema funcionamiento torre

3.2.El agua en las torres de refrigeración.

El agua se utiliza como medio refrigerante, no sólo por ser un excelente fluido para este propósito, sino también porque es relativamente barata. Sin embargo, el agua natural contiene sólidos disueltos, gases y materias en suspensión en cantidades variables, que pueden ser origen de problemas de operación. Los bicarbonatos y sulfatos de calcio, sodio y hierro son los sólidos en disolución más corrientes, dependiendo la cantidad de cada uno de ellos de su abundancia de donde procede el agua. El dióxido de carbono es el más común y las mayores concentraciones se encuentran en aguas de pozos poco profundos y lagos, debido a los procesos de putrefacción. Los sólidos en suspensión pueden ser limo o partículas transportadas por el aire. En el transcurso del funcionamiento todos los sistemas de agua desarrollan algas y organismos.

Por otra parte, el agua disponible puede estar afectada por vertidos industriales, que en la mayor parte de los casos le dan un carácter ácido. Si el equipo de tratamiento es defectuoso, se puede introducir una gran variedad de contaminantes como aceites, ácidos, álcalis e hidrocarburos, directamente en el sistema de refrigeración. Partículas contaminantes transportadas por el aire, como vapores ácidos o cenizas procedentes de la combustión del carbón, pueden introducirse en la torre y disolverse en el agua. La presencia de cualquiera de estas sustancias, si no se dispone del debido control, puede conducir a la corrosión de las partes metálicas, el deterioro de la madera o la pérdida en rendimiento de la torre.

En el caso de pequeñas torres de refrigeración ^[4], el tratamiento puede ser relativamente simple, consistiendo solamente en una purga, o en una combinación de purga y tratamiento químico. En torres de tamaño industrial donde las características del agua de abastecimiento pueden variar considerablemente, el tratamiento debe estar basado en los resultados de un análisis iónico completo en el laboratorio.

3.3.Problemas de las torres de refrigeración relacionados con la calidad del agua.

- Erosión de los materiales por la caída del agua.
- Formación de incrustaciones que conducen a distribución irregular, posible bloqueo de los conductos de aire y/o agua y posibles fallos estructurales.
- Taponamientos de los canales del relleno por acumulación de suciedad.
- Ataques de hongos; el riesgo por este concepto puede aumentar por humedecimiento y secado alternativo del material.
- Ataques por termitas y otros insectos.
- Degradación química.
- Corrosión de las partes metálicas. La naturaleza del enfriamiento por evaporación hace que el agua esté saturada de oxígeno debido a un íntimo contacto con el aire; el agua en estas condiciones tiene propiedades altamente corrosivas.
- El rendimiento puede verse afectado por colonias orgánicas que proliferan en los conductos llegando a bloquearlos, aunque no por eso se produzcan daños en los

materiales. El mismo problema puede producirse a consecuencias del humo procedente de motores diésel.

En definitiva podemos aunar todos estos problemas en cuatro tipos fundamentales: Incrustaciones, corrosión, crecimiento de organismos y fangos.

3.3.1. Incrustaciones.

El principal agente causante de incrustaciones en los sistemas de refrigeración es el carbonato cálcico, que tiene una solubilidad de aproximadamente 15 ppm y se origina por descomposición del bicarbonato cálcico. La máxima cantidad de carbonato calcio que puede ser mantenida en solución depende de la temperatura y del anhídrido carbónico libre que contenga el agua. Si en una situación de equilibrio se aumenta la temperatura o se reduce el dióxido de carbono libre, se produce el depósito.

La actuación más corriente en grandes torres de refrigeración es transformar una parte del bicarbonato cálcico en sulfato cálcico, añadiendo ácido sulfúrico al agua de recirculación. La concentración de sulfato cálcico no debería de exceder de 1200 ppm en forma de CO_3Ca con objeto de prevenir la formación de depósitos de sulfato, que son muy densos y difíciles de eliminar.

La ecuación de Langelier puede utilizarse para determinar la estabilidad del carbonato o las propiedades corrosivas un agua de refrigeración para una temperatura específica, cuando los contenidos de sólidos disueltos, calcio total, alcalinidad total y valores de pH son conocidos. El índice de saturación obtenido a partir de estos valores es la diferencia entre el valor del pH_a medido y el valor pH_s calculado para el agua en la saturación de CO_3Ca .

$$I_s = \text{pH}_a - \text{pH}_s$$

Cuando el I_s es cero, el agua está en equilibrio con el CO_3Ca sólido a esa temperatura; cuando es positivo, el agua está sobresaturada con CO_3Ca y puede depositarse una capa en el sistema; cuando es negativo, el agua disolverá el CO_3Ca y puede ser corrosiva.

El pH se calcula con la siguiente ecuación:

$$\text{pH} = (9,3 + A + B) - (C + D)$$

Donde:

$$A = (\log (\text{Total de sólidos disueltos en ppm}) - 1) / 10$$

$$B = -13,12 * \log (\text{Temperatura en Kelvin}) + 34,55$$

$$C = \log (\text{Concentración de ión calcio expresada como carbonato cálcico}) - 0,4$$

$D = \log$ (alcalinidad expresada como carbonato cálcico)

3.3.2. Corrosión.

La corrosión es un proceso electroquímico por el cual los materiales férricos se disuelven en el agua o el aire húmedo. El fenómeno tiene lugar en zonas de la superficie expuestas a la acción del agua, en las cuales se liberan electrones (anódicas) que, para mantener el carácter neutro del metal, fluyen hacia las zonas de carácter eléctricamente contrario (catódicas).

Los problemas de corrosión suelen considerarse conjuntamente con los de incrustación, ya que ambos están muy relacionados, produciéndose, en muchos casos, simultáneamente. El método más extendido de control de la corrosión consiste en la utilización de inhibidores químicos que interfieran las reacciones causantes de la corrosión. A los inhibidores que tan sólo impiden reacciones anódicas o las catódicas se les denomina de acción local, mientras que a los que impiden ambas se les denomina de acción total. Los inhibidores forman una capa protectora de espesor molecular en las superficies metálicas.

Los inhibidores de acción local presentan el inconveniente de que se requieren grandes concentraciones para conseguir resultados aceptables, sobre todo si el contenido de iones ácidos en disolución es elevado.

Los compuestos de acción total más adecuados se basan en el ión Zn^{++} como inhibidor catódico, mezclado con iones cromatos, fosfatos o compuestos orgánicos biodegradables. La concentración requerida es unas diez veces inferior a la necesaria con inhibidores locales, lo que hace su empleo mucho más aconsejable y económico.

Los inhibidores orgánicos, que presenta la ventaja de ser biodegradables, están especialmente recomendados cuando se desean valores altos de pH, números de concentración altos o evitar la formación de lodos por los fosfatos.

3.3.3. Crecimientos orgánicos.

Los organismos que se encuentran típicamente en la torre de refrigeración pertenecen a unos de estos tres grupos: hongos, algas y bacterias.

➤ Hongos

Las colonias de hongos, localizadas principalmente sobre la madera y las paredes de la balsa, causan deterioros, atacando los constituyentes de la madera.

Normalmente la madera se encuentra impregnada con sales tóxicas que inhiben el crecimiento de los hongos. El exceso de sal debe ser retirado, pues de otro modo se depositaría sobre las superficies metálicas, originando corrosión. Por ejemplo, en ocasiones se utilizan sales cuprosas que corroen el acero dulce y el aluminio.

También pueden controlarse los hongos mediante aplicaciones periódicas de fungicidas como sales de petaclorofenol o compuestos de tributilo. El cloro no es efectivo contra estos organismos.

➤ Algas

Las algas, como los hongos, son organismos relativamente grandes. Generalmente tienen un color verde-azulado, debido a la presencia de clorofila; necesitan luz para el crecimiento. Suelen producir, en las torres de refrigeración, unos depósitos viscosos en los lugares mojados e iluminados. Los depósitos de algas muertas proveen comida para las bacterias y los hongos, ya que actúan como un filtro para retener otros organismos.

El control de las algas puede llevarse a cabo cubriendo las bocas de salida de las torres para impedir que la luz del sol alcance el agua, o mediante compuestos químicos como cloro, compuestos de amonio y sales de cobre.

➤ Bacterias

Las bacterias sólo son visibles cuando existen grandes colonias. Cada una tiene una acción específica y suele hacer referencia a ella de acuerdo con sus efectos sobre los materiales.

Las bacterias formadoras de fangos no causan corrosión directamente, pero resguardan al metal de la acción de los inhibidores, con lo cual favorecen la corrosión.

Las bacterias que se depositan sobre el hierro originan corrosión directa, produciendo óxido de hierro como subproducto de su metabolismo. Pueden controlarse fácilmente con cloro y muchos biocidas no oxidantes como los compuestos de amonio.

Las bacterias sulfato-reductoras generan productos químicos que corroen directamente los metales. Convierten los compuestos de azufre solubles en el agua en sulfuro de hidrógeno, que es ácido y ataca con fuerza los metales, principalmente al acero dulce, pero también al acero inoxidable y a las aleaciones de cobre. Aún con inhibidores de corrosión a base de cromo-cinc y un buen control de pH en el agua de circulación, estos organismos pueden penetrar en los metales rápidamente. El cloro no es efectivo para su control porque están cubiertos por masas gelatinosas que impiden su paso y, además, el sulfuro de hidrógeno reacciona con el cloro, formando cloruros que impiden actuar al cloro. Son, en cambio, efectivas las aminas de cadena larga y otros biocidas no oxidantes como compuestos orgánicos sulfurosos.

Existen también bacterias productoras de ácido nítrico a partir del amoníaco de la atmósfera o de las fugas de equipos. Generalmente el amoníaco origina un aumento del pH, pero si estas bacterias están presentes el pH baja debido a la producción de ácido nítrico. Esto produce corrosión, principalmente en el acero dulce y también en el cobre y el aluminio. Su presencia puede ser detectada en pruebas bacteriológicas que no suelen ser efectuadas en las pruebas rutinarias de las torres. Tanto el cloro como muchos compuestos orgánicos no oxidantes son frecuentemente efectivos en el control de estos organismos.

El último grupo de bacterias corrosivas es el que convierte los compuestos de azufre solubles, en ácido sulfúrico. Pueden actuar intensamente sobre los metales, incluso con buen control del pH y usando inhibidores. El cloro y los biocidas no oxidantes sirven para controlar su actuación.

➤ **Aplicación del tratamiento.**

El método más efectivo para combatir el crecimiento bacteriológico consiste en introducir fuertes concentraciones a intervalos regulares (dosis de choque) de biocida. Este método disminuye el riesgo de que las bacterias se hagan resistentes al tratamiento. En las adiciones de choque, la periodicidad se refuerza alternando diferentes productos biocidas con espectros de acción complementaria.

Con el tratamiento bactericida no se pretende llegar a la total eliminación de las bacterias, lo cual es prácticamente imposible, sino mantener su concentración a unos niveles aceptables.

3.3.4. Fangos.

Los fangos son depósitos formados a partir de los elementos extraños (cenizas, arena, polvo, etc.), que pasan al circuito a través de las partes abiertas de la torre o que son arrastrados directamente con el agua de aportación. Todos estos elementos insolubles se acumulan en zonas con velocidad pequeña del agua, por lo que es necesario recurrir a limpiezas mecánicas o químicas.

Antes de ser aspirada, el agua de la balsa se filtra a través de una rejilla, para retener las partículas de mayor tamaño y a través de lechos de arena o conductos filtrantes, que pueden limpiarse o renovarse periódicamente, para las impurezas de menor tamaño.

La limpieza química se basa en la acción de dispersantes, que actúan por absorción de las partículas materiales extrañas y secuestradores, que producen un conglomerado de materia con densidad próxima a la del agua, impidiendo la aparición de depósitos duros.

3.4. Muestro analítico.

Durante el tiempo que se estuvo en el laboratorio se analizaron muestras de 3 torres de refrigeración diferentes.

- Torre 3
- Torre 5
- Torre 7

Para cada torre de refrigeración se analizaron sus aportes y el agua que retornaba a la torre proveniente de los intercambiadores de calor. Los aportes pueden provenir de fuentes diversas como es el caso de agua de red a la que llamaremos taibilla o D4. Provenientes del decantador secundario de la planta de tratamiento de aguas residuales a la que llamaremos a partir de ahora efluentes. Provenientes de la planta de tratamiento de agua a calderas, de aquí recibimos 2 muestras diferentes, el permeado y el rechazo que se produce a través de la osmosis inversa.

Las muestras que se analizaron son las siguiente.

Torre 3	<ul style="list-style-type: none">● Aporte agua de red● Aporte efluentes● Aporte rechazo de Osmosis inversa.● Retorno a torre 3
Torre 5	<ul style="list-style-type: none">● Aporte agua de red● Aporte efluentes● Retorno a torre 5
Torre 7	<ul style="list-style-type: none">● Aporte agua de red● Aporte permeado osmosis inversa.● Retorno a torre 7

Tabla 3-1 Muestras recogidas

A estas muestras se le hicieron diferentes análisis para llevar un control de las propiedades del agua (pH, conductividad, turbidez) y de las especies presentes en el agua (por ejemplo: hierro, fosfatos...etc.). Dichas propiedades y especies se deberán de mantener en unos determinados rangos para asegurar el correcto funcionamiento de la torre.

Entre los análisis que se efectuaron están los siguientes.

- pH
- Conductividad
- Turbidez
- Hierro
- Fosfatos

- Sílices
- Dureza total
- Cloruros
- DQO
- Aerobios
- Alcalinidad

A continuación se dará una explicación de porque se deben controlar dichos parámetros y se mostrarán los resultados experimentales reales del periodo en el que se estuvo en el laboratorio.

3.4.1. pH.

El pH es importante controlarlo para evitar problemas de incrustaciones o de corrosión.

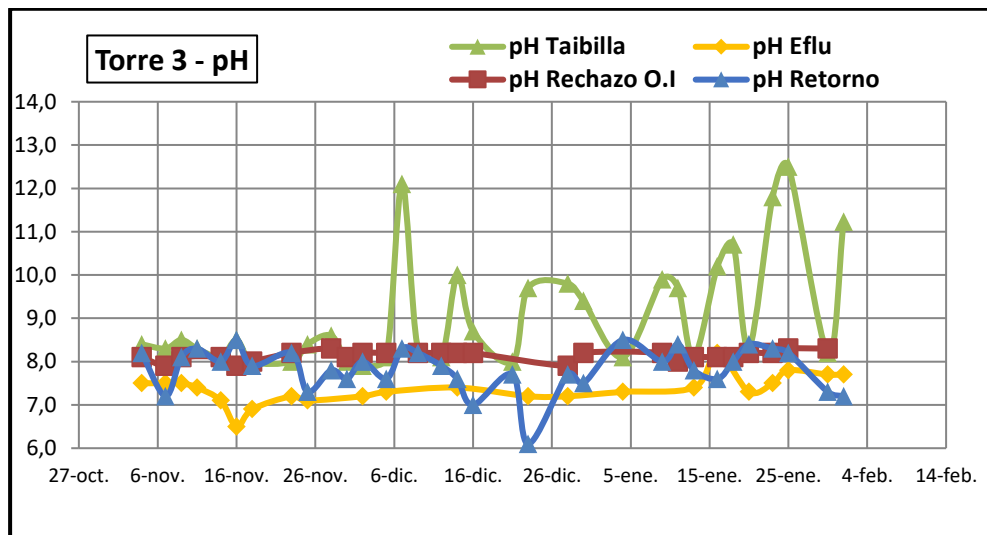


Figure 3-1 pH torre 3 vs tiempo

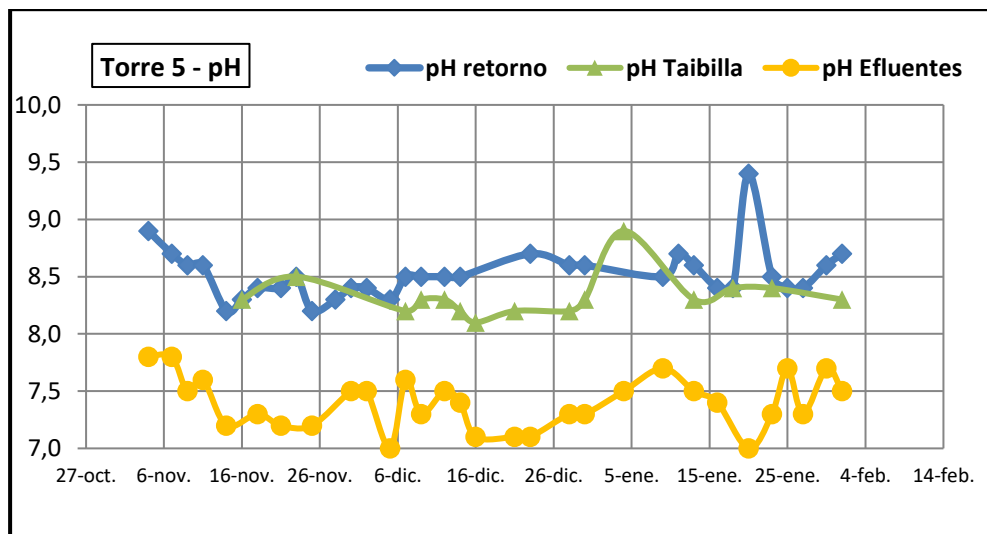


Figure 3-2 pH torre 5 vs tiempo

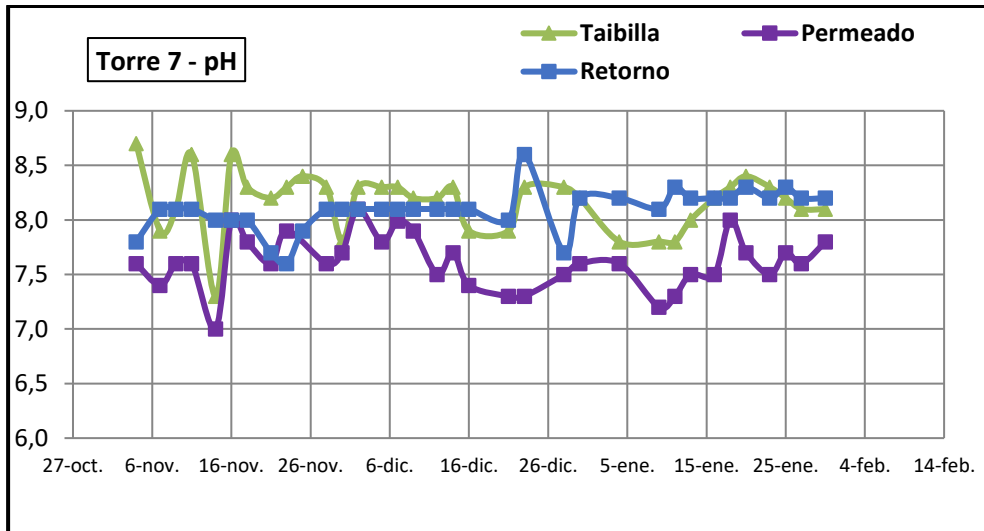


Figure 3-3 pH torre 7 vs tiempo

Como se puede apreciar los pH se mantienen normalmente comprendidos entre 7 y 8. Llama la atención que el pH de las muestras de taibilla debería de ser igual para la muestra de cada torre, pero se puede apreciar que no es así. Se puede apreciar claramente que hay días que la muestra del taibilla de la torre 3 puede llegar a tener un pH de 12. A esto le podemos dar la explicación de que el agua de taibilla antes de llegar a las torres está almacenada en unos tanques. Un tanque para cada taibilla. Con esto se podría explicar el porque los pH no son iguales para cada muestra. El alto pH que presenta la muestra de taibilla puede deberse al vertido de Sosa en gran cantidad.

3.4.2. Conductividad.

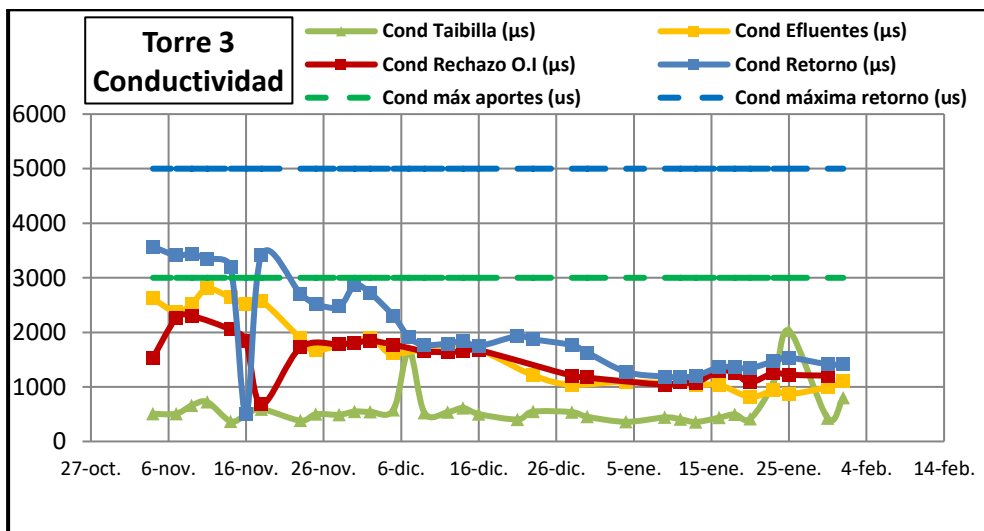


Figure 3-4 Conductividad torre 3 vs tiempo

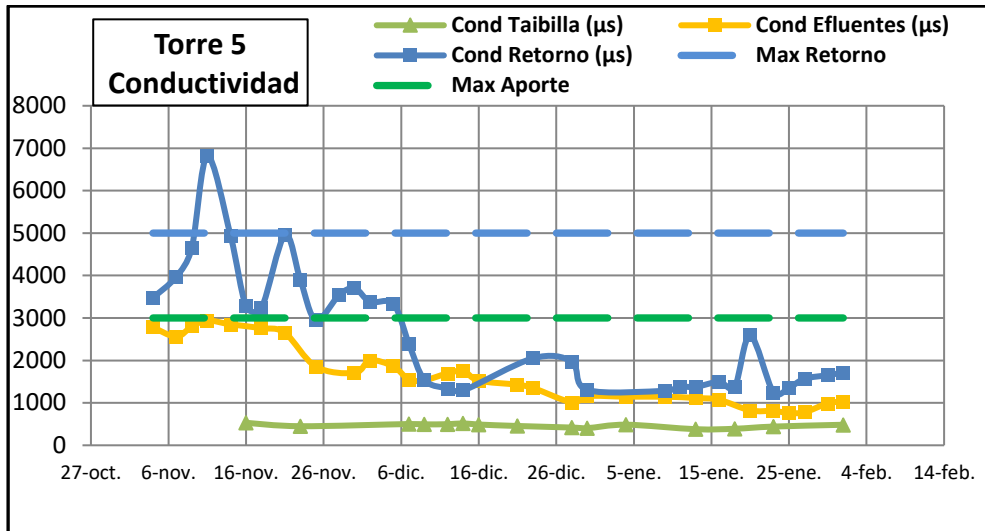


Figure 3-5 Conductividad torre 5 vs tiempo

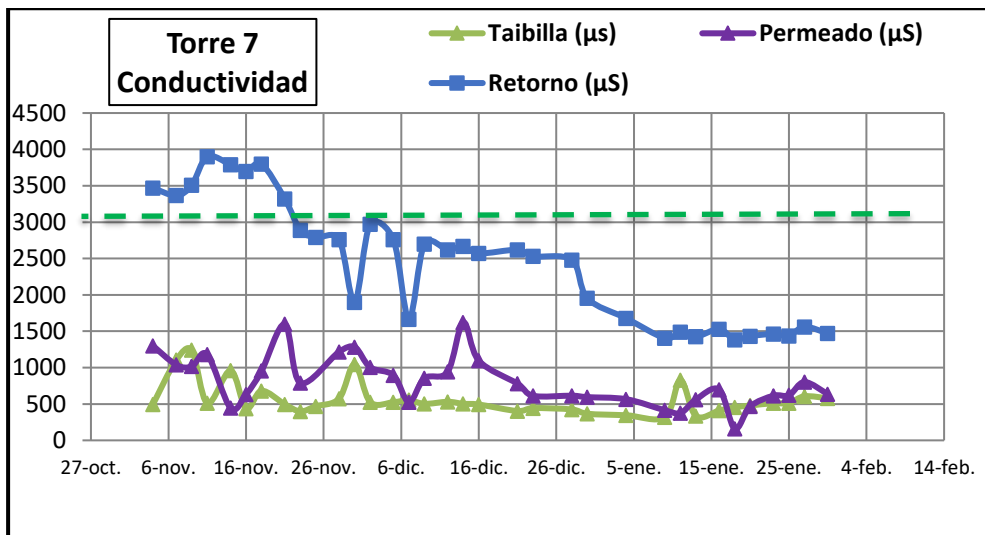


Figure 3-6 Conductividad torre 7 vs tiempo

Cómo vemos la conductividad se mantiene normalmente por debajo de los valores límites estipulados. Los cuales son 3000 μS para los aportes y 5000 μS para el retorno.

3.4.3. Turbidez.

La turbidez se debe de controlar porque esta no debe de estar nunca por encima de 15 NTU en el retorno y se recomienda que para los aportes se mantenga por debajo de 2 NTU . Una turbidez elevada es indicador de una concentración de sólidos disueltos elevada, lo cual no es beneficioso para el funcionamiento de la torre.

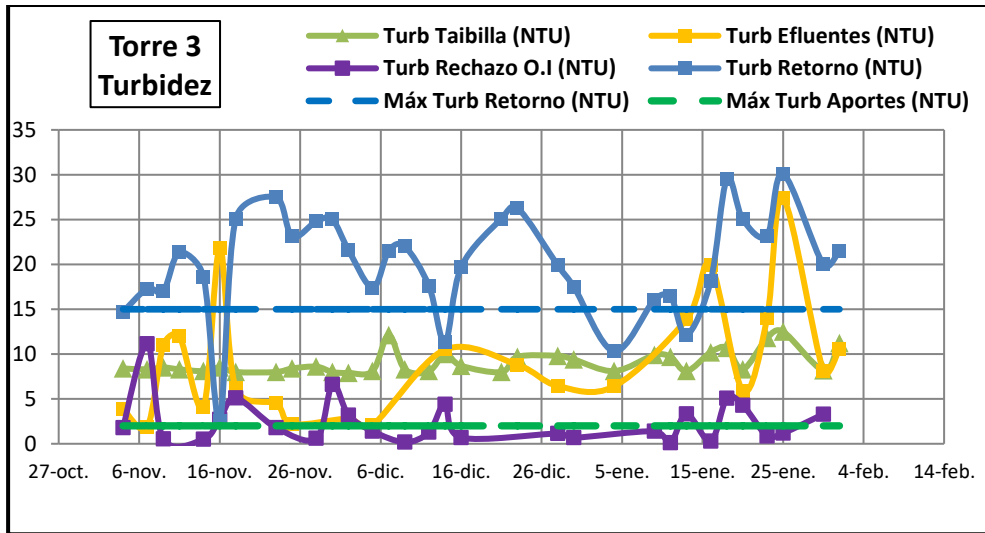


Figure 3-7 Turbidez torre 3 vs tiempo

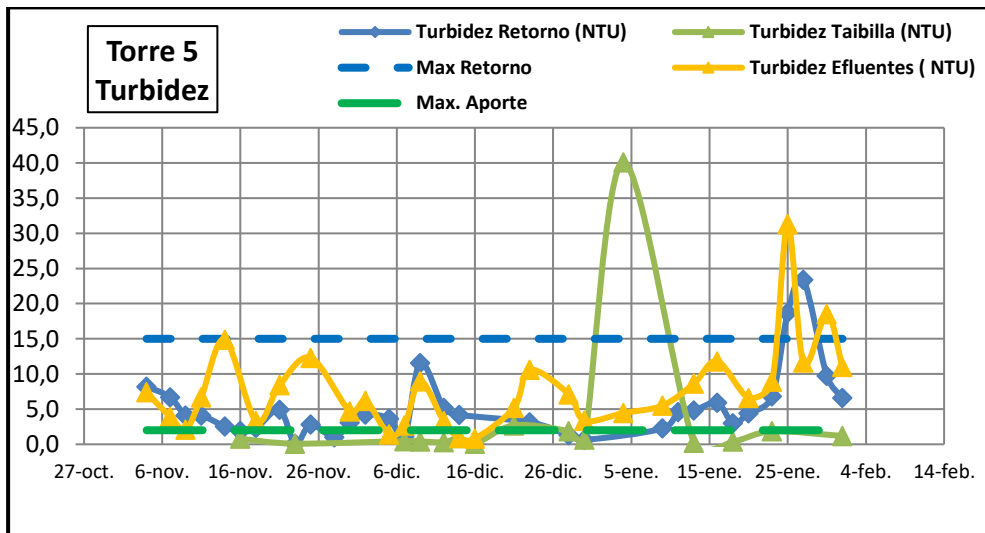


Figure 3-8 Turbidez torre 5 vs tiempo

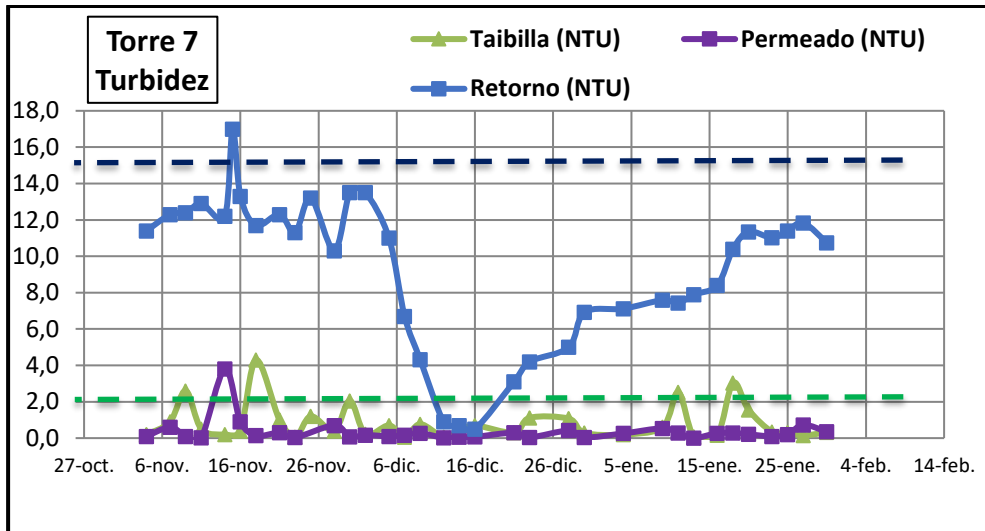


Figure 3-9 Turbidez torre 7 vs tiempo

Como se puede apreciar la turbidez en las muestras de la torre 5 y 7 se mantiene por debajo de especificación la mayor parte del tiempo. Por el contrario en la muestra del retorno de la torre 3 esto no se ha visto cumplido.

3.4.4. Concentración de Fe.

Método Hach 8146
Scope and Application: For water, wastewater, and seawater
Adaptado del libro Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 15th ed. 201 (1980)

La concentración de hierro disuelto en agua es un indicador de que hay corrosión en el sistema. Ya que se ven aumentadas las células de corrosión.

Como valor límite de hierro se aceptan 2 ppm. Si este valor se ve sobrepasado se deberá aumentar la purga del sistema para que la concentración de la especie disminuya. Para los aportes se recomienda que el hierro sea inferior a (0,5 ppm).

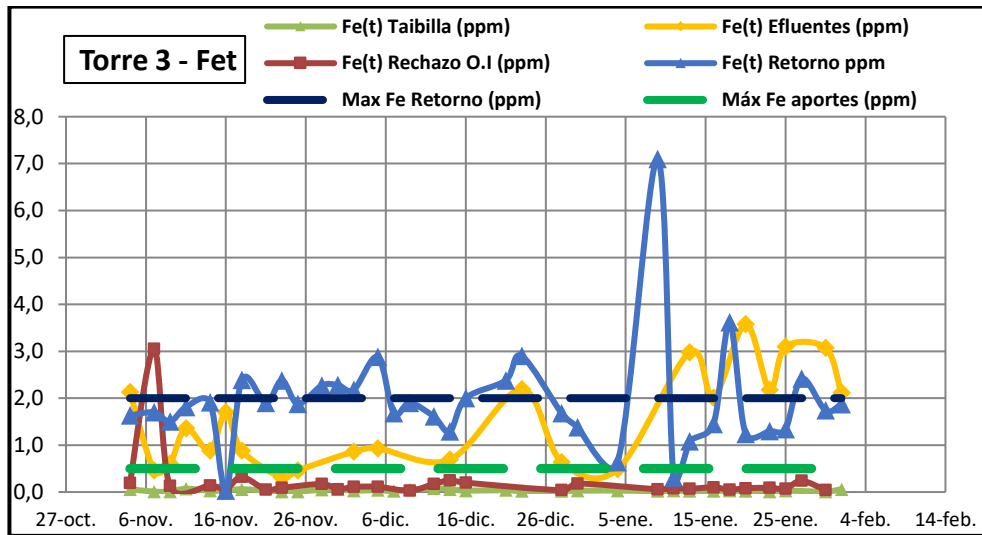


Figura 3-10 : Concentración de Fe Torre 3 vs tiempo

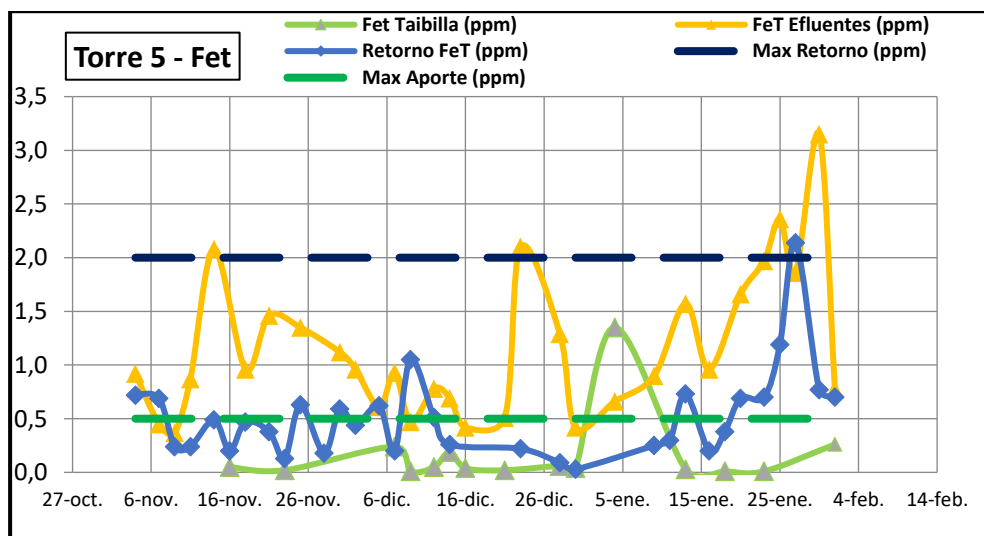


Figura 3-11 Concentración Fe torre 5 vs tiempo

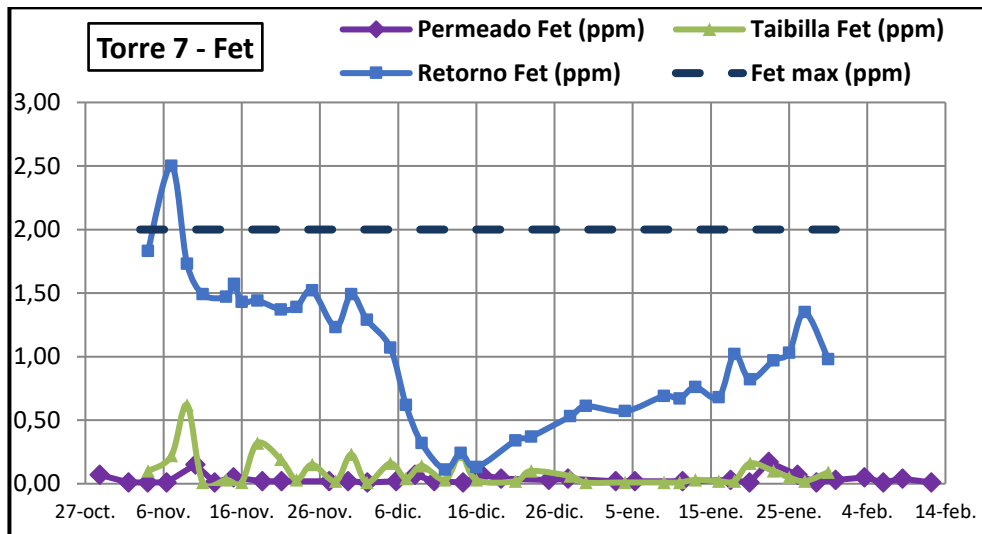


Figura 3-12 Concentración Fe torre 7 vs tiempo

Como se ha podido apreciar los valores de hierros se han mantenido bajo especificación la mayor parte del tiempo en la torre 5 y 7. Por el contrario en la torre 3 se aprecia que la cantidad de hierro en la muestra del retorno es superior a 2 ppm la mayor parte del tiempo. No lo sobrepasa por mucho pero es un indicador de que el agua de la torre presenta una ligera tendencia corrosiva.

3.4.5. Concentración de fosfatos.

Método Hach 8048
Scope and Application: For water, wastewater, and seawater; USEPA accepted for reporting wastewater analysis
Procedure is equivalent to USEPA Method 365.2 and Standard Method 4500-P E for wastewater.

Para combatir la corrosión en las torres de refrigeración se usa un inhibidor de corrosión con base de fosfatos. La concentración de fosfato se expresará en forma de ortofosfatos (PO_4^{3-}). En nuestro caso una concentración de ortofosfatos² entre 4 y 6 ppm es un indicador del buen funcionamiento del inhibidor.

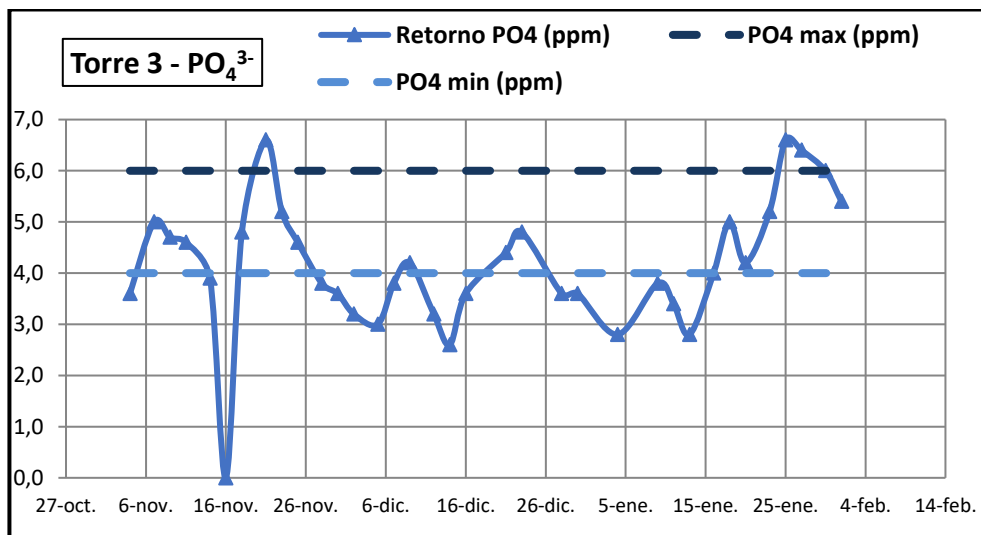


Figura 3-13 Concentración Ortofosfato torre 3 vs tiempo

² Ortofosfato: Son los fosfatos más avanzados (Con el prefijo de "orto" se suelen denominar los ácidos más hidratados). Contienen el anión PO_4^{3-} .

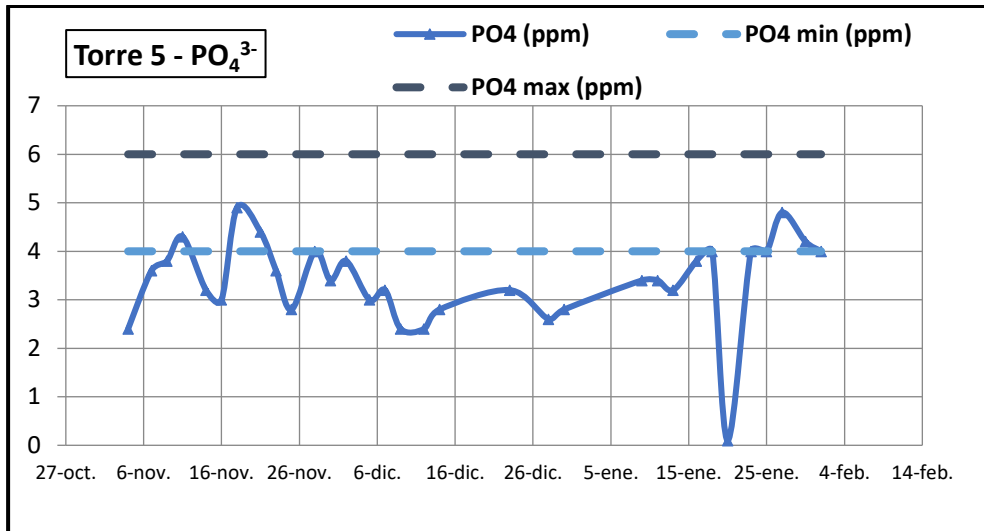


Figura 3-14 Concentración ortofosfato torre 5 vs tiempo

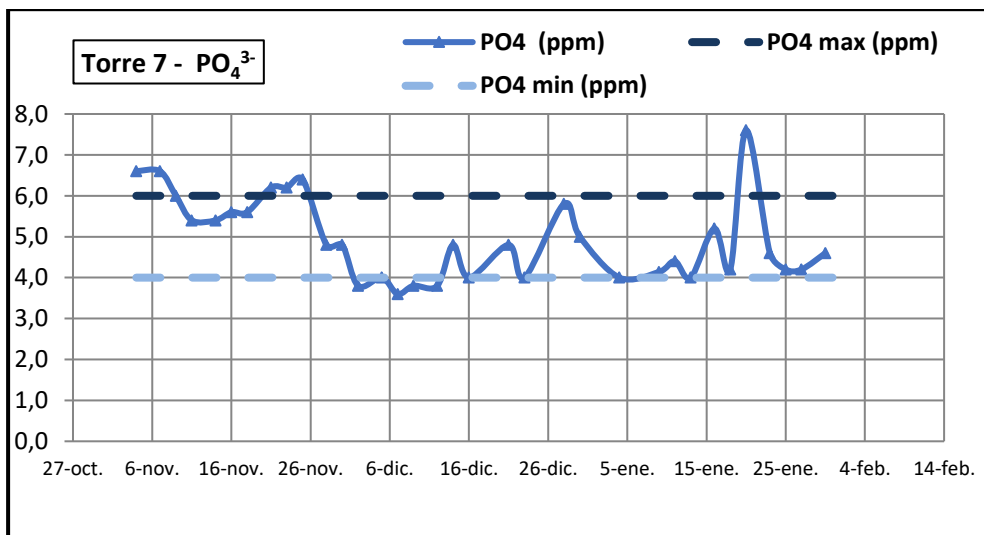


Figura 3-15 Concentración ortofosfato torre 7 vs tiempo

Como se puede apreciar nunca trabajamos con una concentración constante de PO_4^{3-} debido a que no siempre tenemos un mismo caudal de purga y aporte y las pérdidas por evaporación tampoco se pueden controlar.

3.4.6. Concentración de sílices.

Method Hach 8185

Scope and Application: For water and seawater

La principal razón por la que se determina sílices es para calcular los ciclos de concentración en las torres de refrigeración, ya que no se aportan sílices mediante ningún aditivo y por tanto es muy fácil ver como se concentra debido a pérdidas de evaporación. Con el resultado de las sílices y sabiendo los caudales de las líneas (que se saben accediendo al servidor de la refinería) se calcula los ciclos de concentración.

Ciclos de concentración elevados no son beneficiosos para las torres debido a que incrementan la cantidad de iones en el sistema y por tanto esto favorece problemas por incrustación.

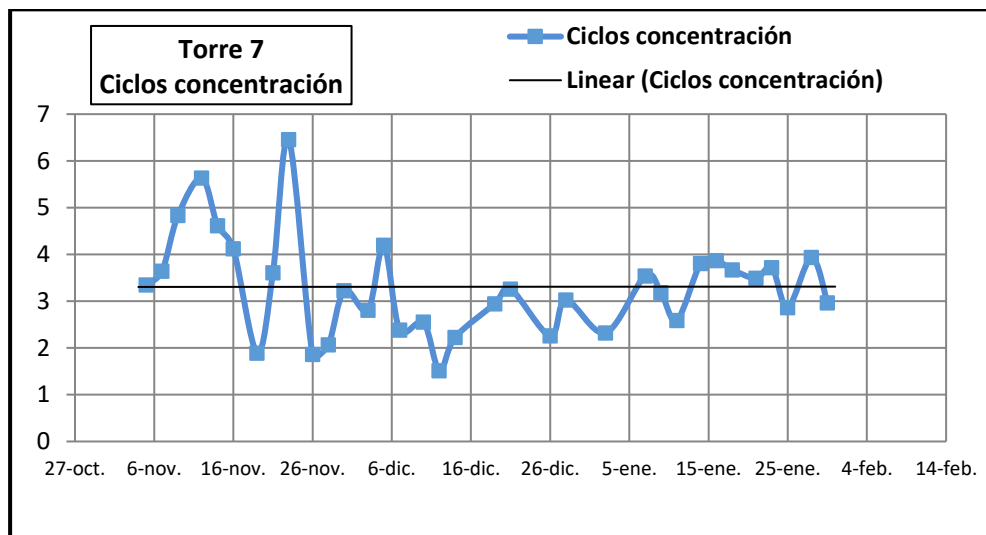


Figura 3-16 Ciclos de concentración torre 7 vs tiempo

Lo normal es que las torres de refrigeración de refinerías trabajen en torno 3 -7 ciclos de concentración y como se puede ver se puede apreciar la torre trabaja dentro de ese rango.

No se han podido calcular los ciclos de concentración de la torre 3 y 5 debido a que no se disponía de los datos de caudales de los aportes y la recirculación.

3.4.7. Dureza total.

Valoración con EDTA

La dureza es un parámetro que hay que controlar debido a que si sus valores se incrementan demasiado pueden provocar problemas de incrustaciones. Por tanto hay que llevar un control del agua de la balsa y de todos sus aportes para ver cómo va evolucionando su concentración.

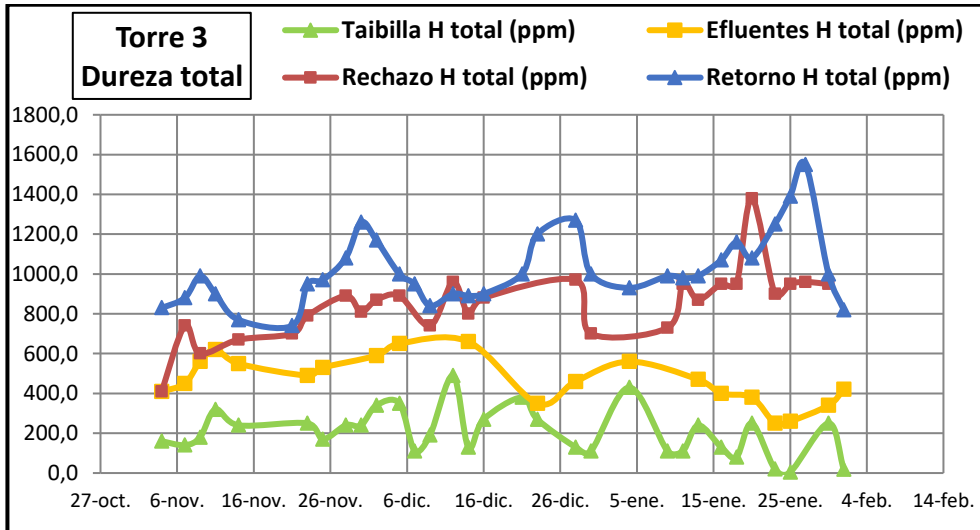


Figura 3-17 Dureza total torre 7 vs tiempo

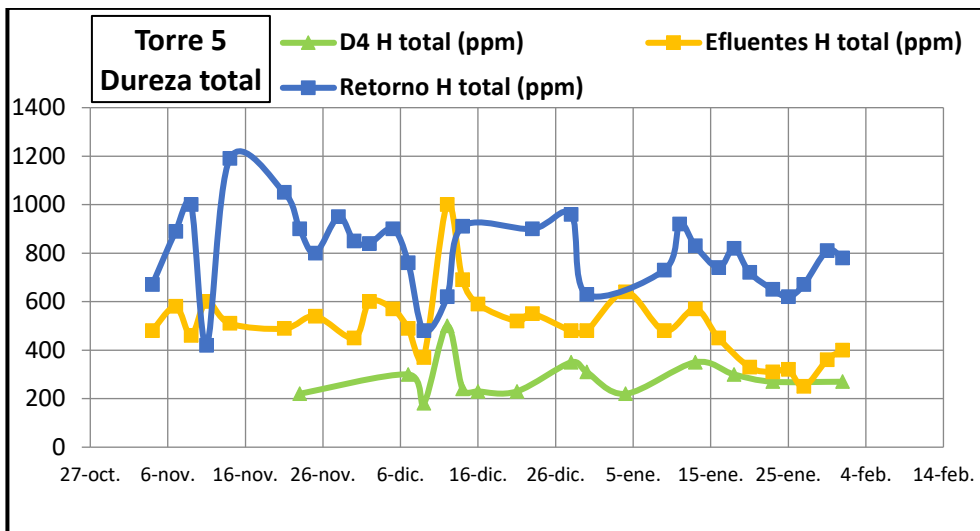


Figura 3-18 Dureza total torre 5 vs tiempo

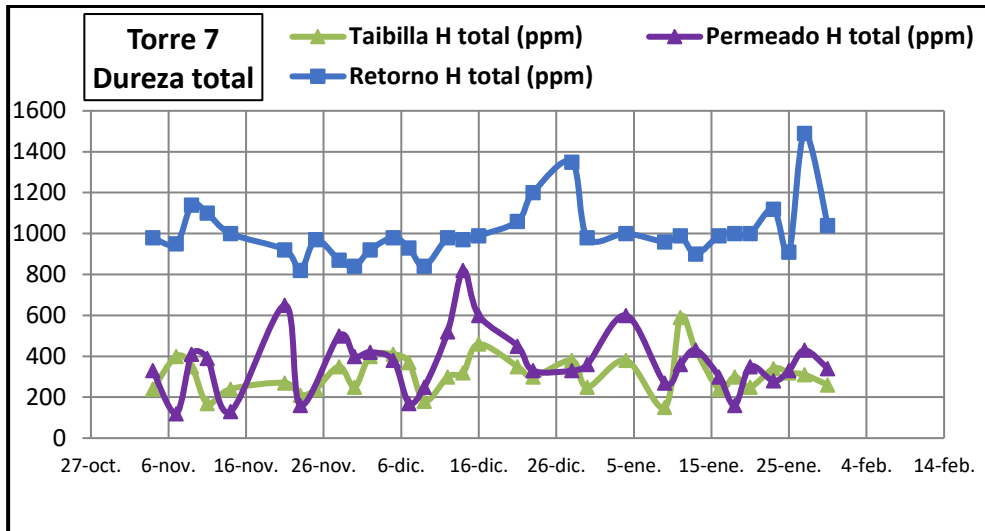


Figura 3-19 Dureza total torre 7 vs tiempo

Se puede apreciar que el retorno presenta una concentración más elevada de dureza que los aportes debido a los ciclos de concentración.

3.4.8. Cl⁻.

Valoración con Nitrato de plata

Es importante llevar un control de los valores de cloruros en el sistema ya que si estos se incrementan pueden producir problemas por corrosión.

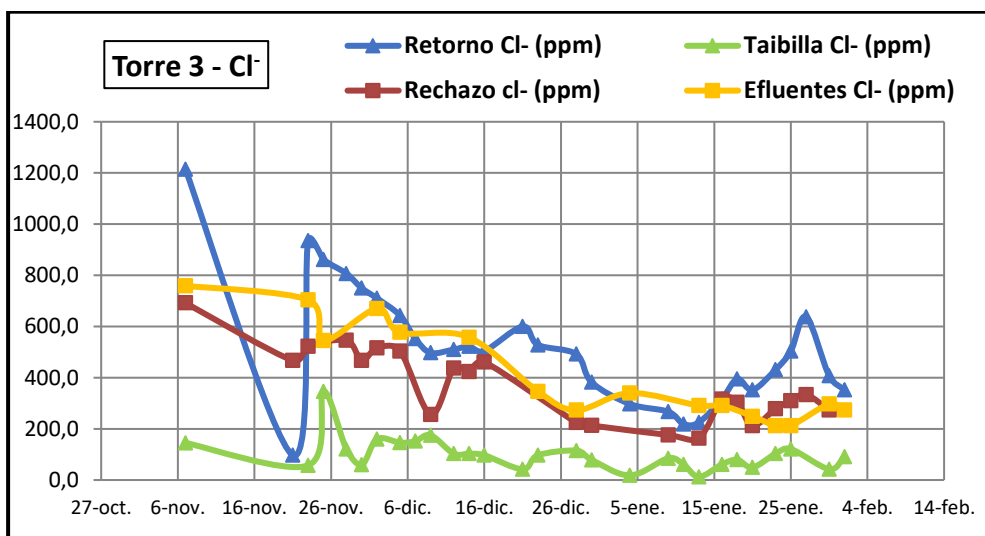


Figura 3-20 Cloruros torre 3 vs tiempo

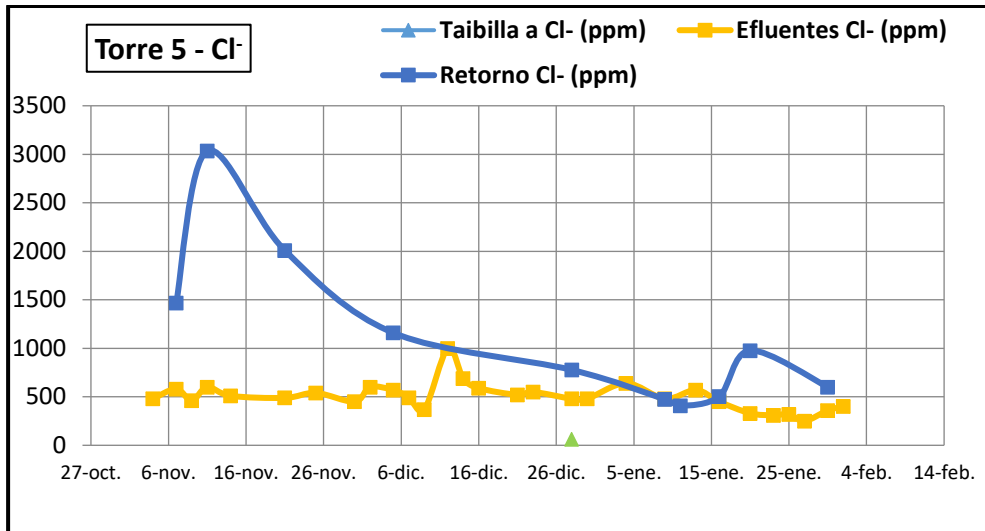


Figura 3-21 Cloruros torre 5 vs tiempo

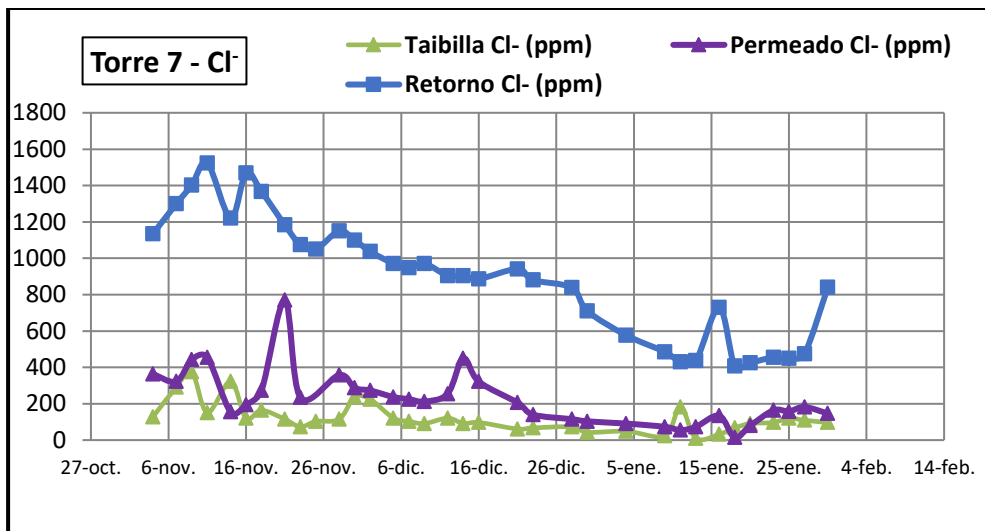


Figura 3-22 Cloruros torre 7 vs tiempo

Como se puede apreciar, los valores de ión cloruro en el retorno son superiores que en los aportes debido a los ciclos de concentración de la torre.

3.4.9. DQO.

Método Hach 8000
Scope and Application: For water, wastewater; digestion is required;
3–150 mg/L and 20– 1500 mg/L COD ranges are USEPA approved for
wastewater analyses

La DQO es una medida representativa de la contaminación química de un efluente siendo un parámetro a controlar dentro de las distintas normativas de vertidos y que nos da una idea muy real del grado de toxicidad.

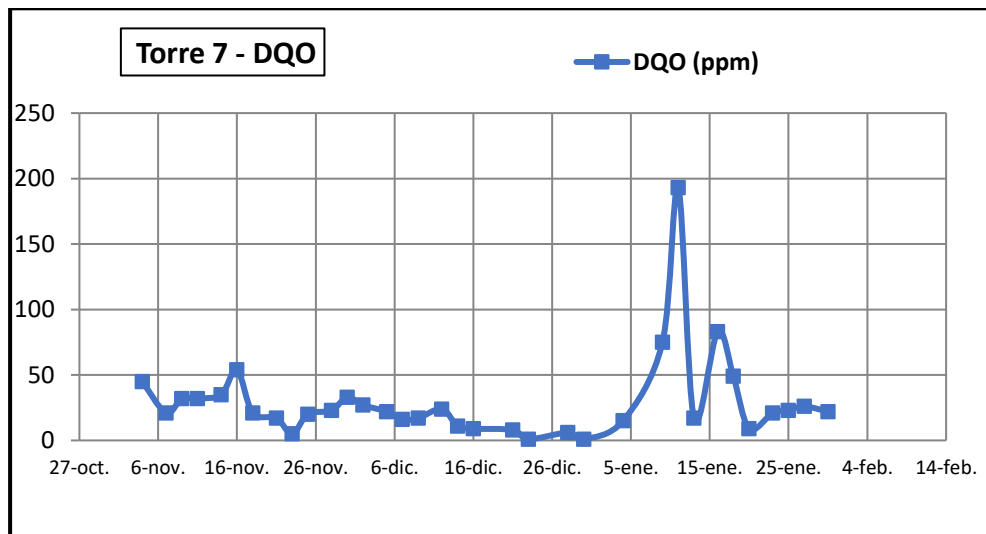


Figura 3-23 DQO torre 7 vs tiempo

Como se puede apreciar los valores de DQO analizados en la muestra del retorno a la torre 7 se mantienen bastante bajos, indicando la baja contaminación de la muestra, durante el periodo de muestreo. Salvo en un determinado periodo de 10 días que se dieron valores más altos de lo normal. El día que se obtuvo una concentración cercana a las 200 ppm se observó que los residuales de cloro libre en el circuito (0,61 ppm en retorno y 1,18 ppm en impulsión) eran adecuados y el valor de potencial redox en el autómatas 3DTRasar³ (280-300 mV). Era también adecuado, por tanto se recomendó tomar una muestra para contrastar el valor de DQO en el sistema.

³ El sistema 3D TRASAR detecta alteraciones que proceden de las incrustaciones, de la corrosión y da la respuesta química adecuada. Los beneficios clave que ofrece son: menos mantenimientos, dosificación exacta de químicos (ni más, ni menos) y menos costos operativos.

3.4.10. Aerobios y cloro libre.

Al agua del retorno se le hace un análisis semanal para estimar el número de unidades formadoras de colonias de bacterias aeróbicas. Dicho valor debe ser siempre lo más bajo posible, ya que un contenido alto de bacterias puede generar procesos de corrosión y pérdidas en la eficiencia en el intercambio de calor.

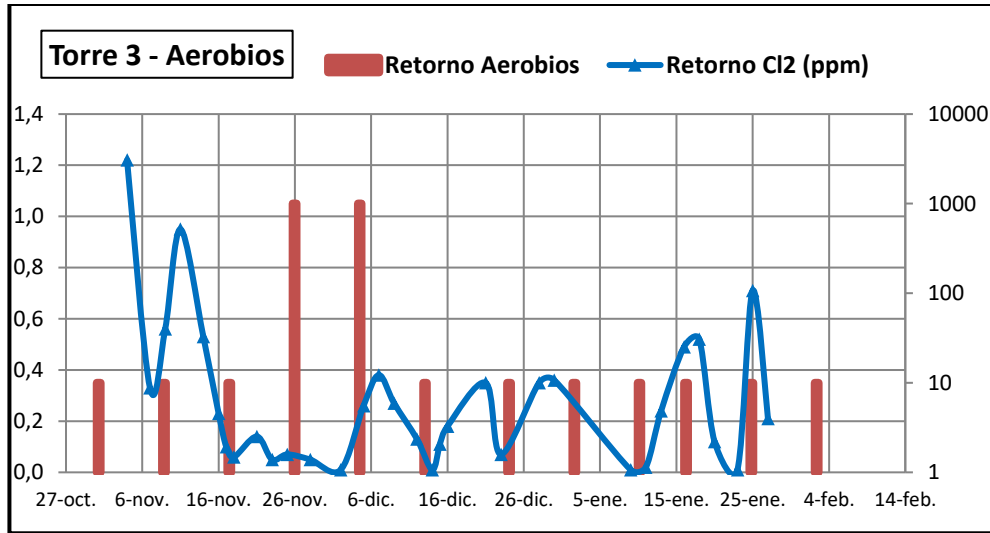


Figura 3-24 Aerobios y cloro libre torre 3 vs tiempo

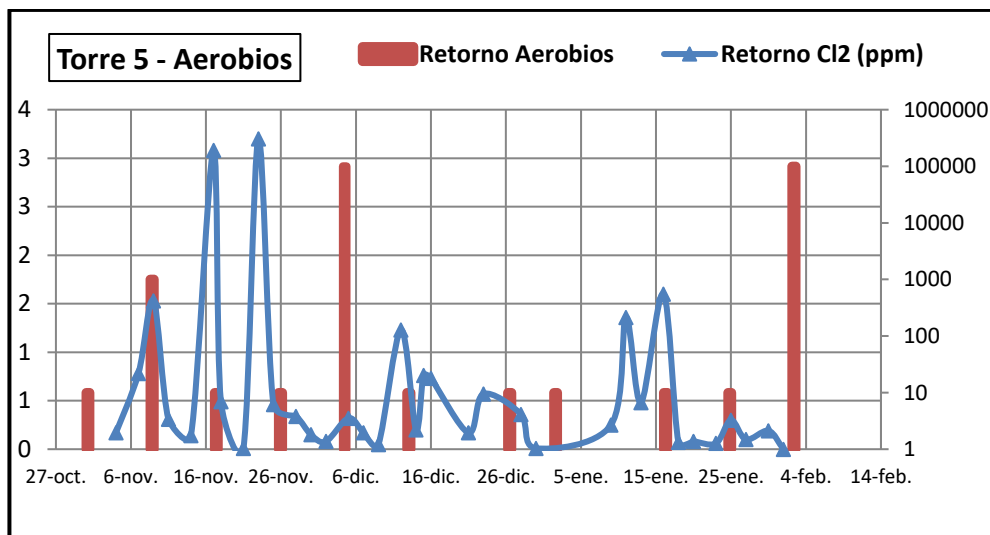


Figura 3-25 Aerobios y cloro libre torre 5 vs tiempo

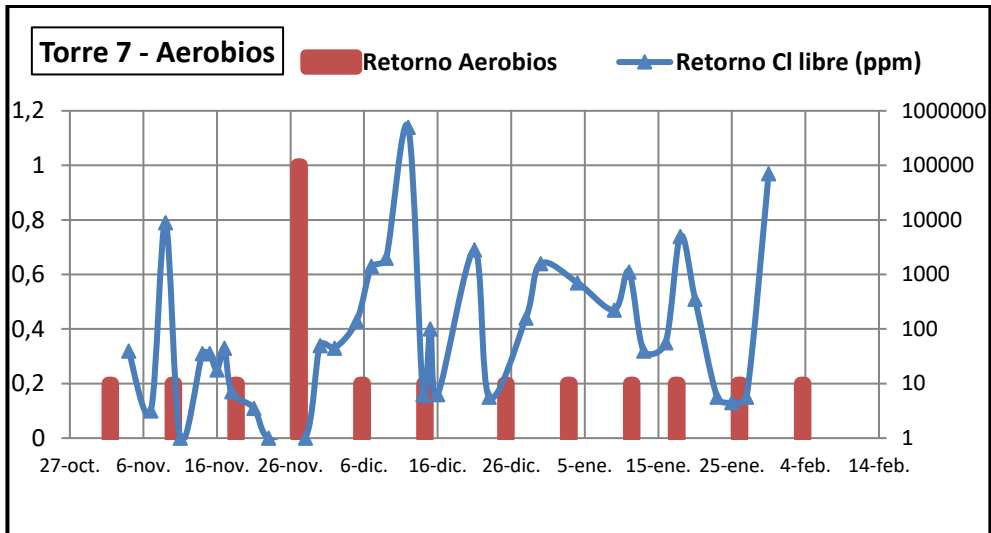


Figura 3-26 Aerobios y cloro libre torre 5 vs tiempo

Se ha comparado en nivel de aerobios con el valor de cl libre en la muestras y se puede apreciar que cuando la concentración de cloro libre, proveniente del hipoclorito, disminuye se produce un aumento bacteriológico.

3.4.11. Alcalinidad.

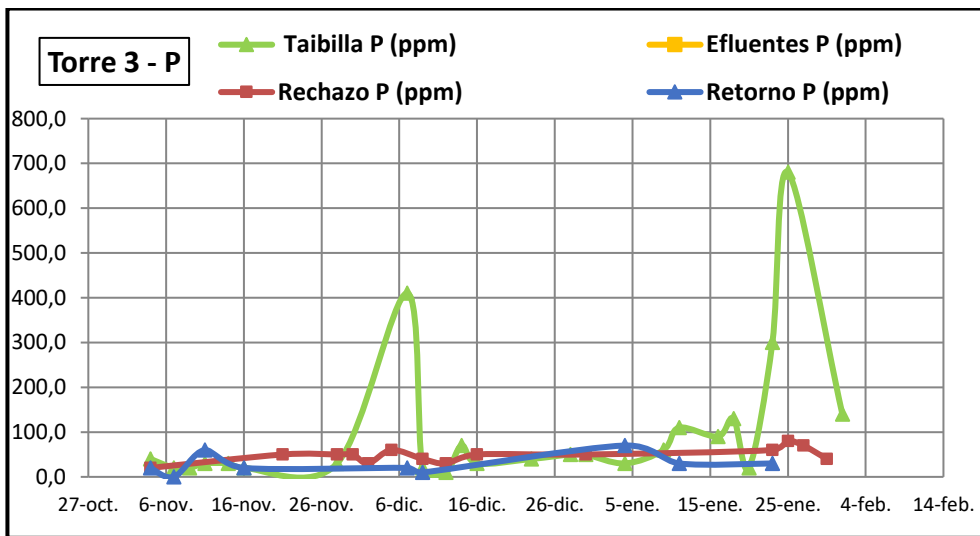


Figura 3-27 Punto P torre 3 vs tiempo

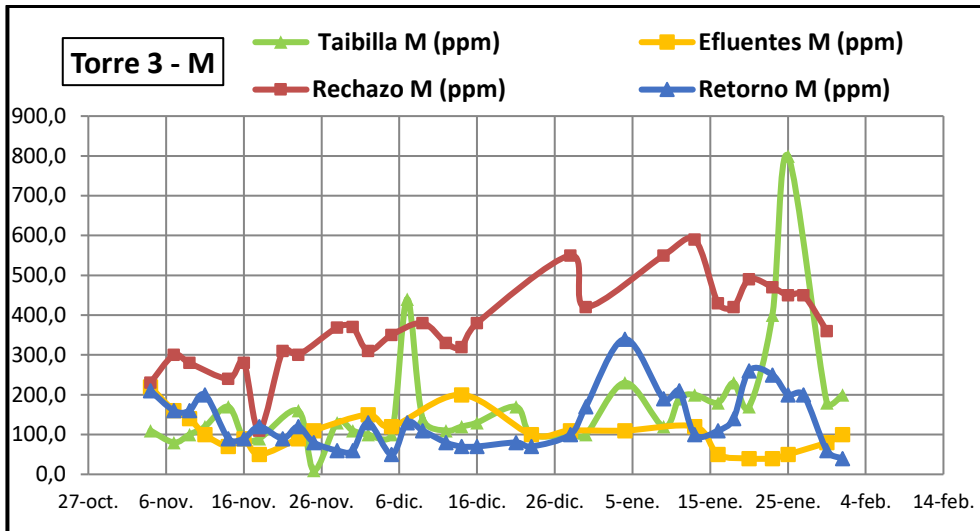


Figura 3-28 Punto M torre 3 vs tiempo

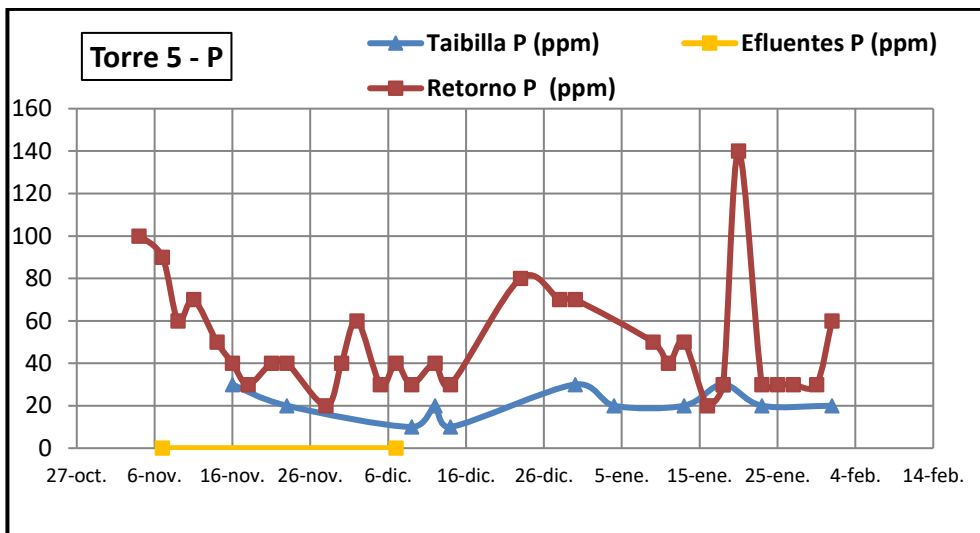


Figura 3-29 Punto P torre 5 vs tiempo

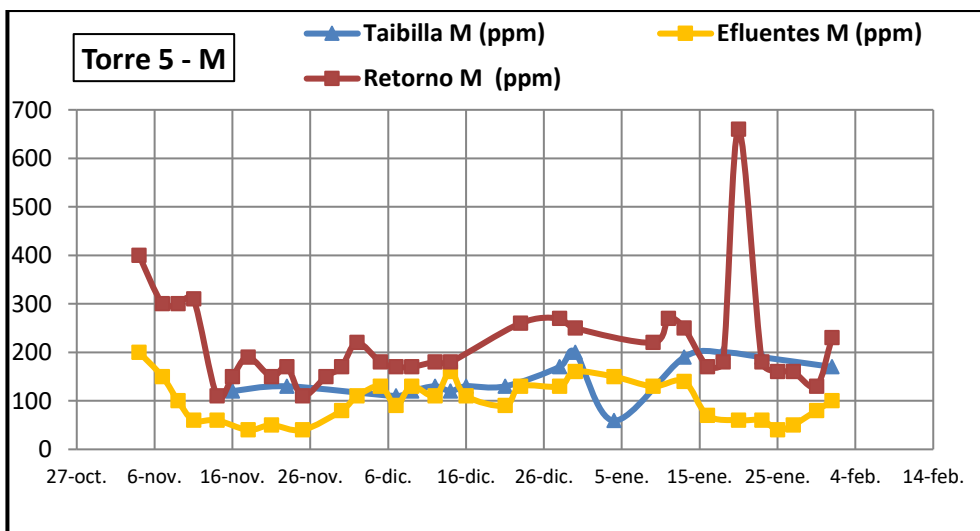


Figura 3-30 Punto M torre 5 vs tiempo

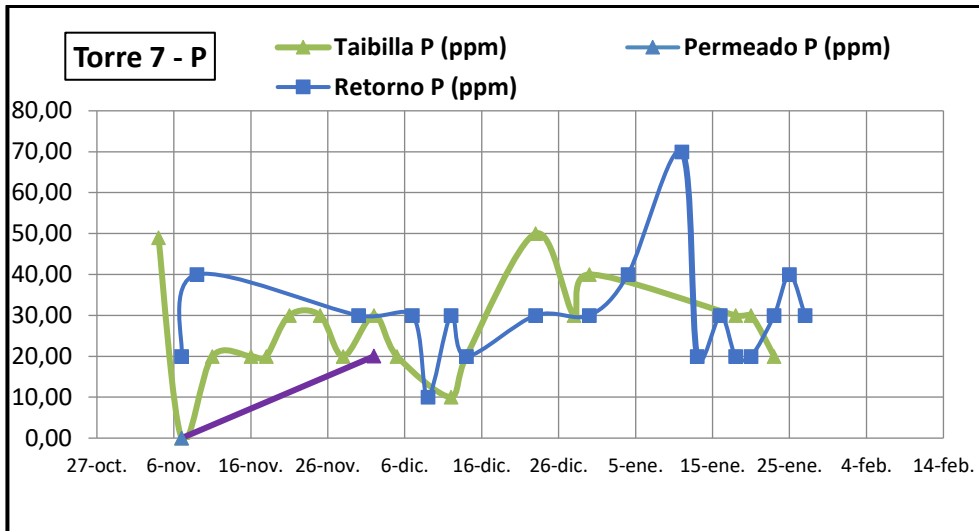


Figura 3-31 Punto P torre 7 vs tiempo

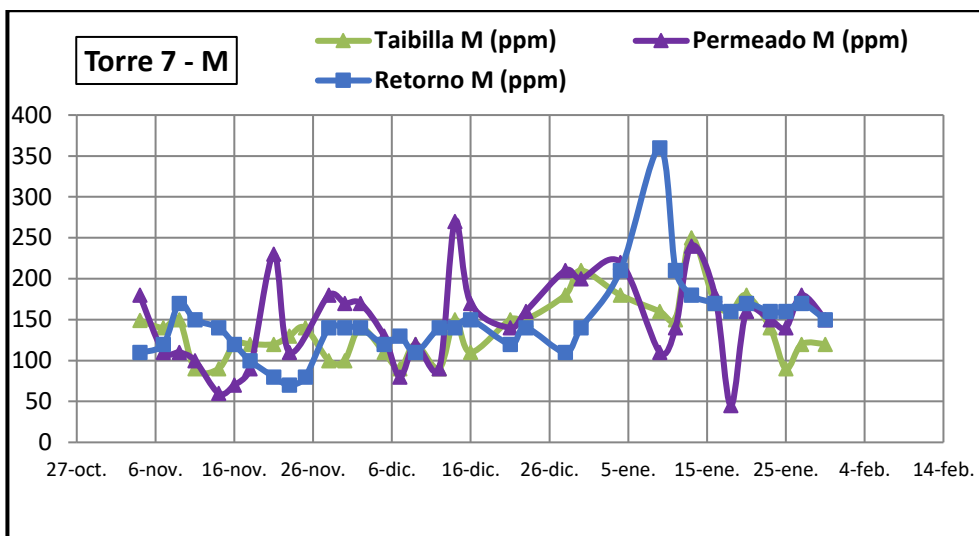


Figura 3-32 Punto M torre 7 vs tiempo

Como a simple vista el visualizar como ha variado el punto P y M no nos deja nada claro. Vamos a verlo mejor visualizando la cantidad de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos en el agua del retorno a las torres. Ya que la muestra del retorno nos dará un valor representativo de las cantidades de estas especies dentro de las torres. Nos ayudaremos con la tabla del capítulo anterior, expresando la concentración de las especies en forma de CaCO_3 .

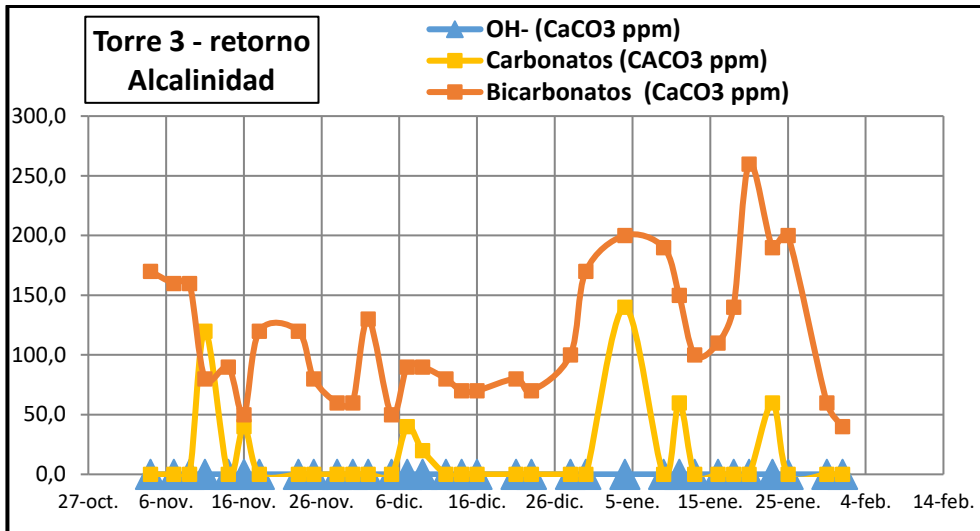


Figura 3-33 Alcalinidad torre 3 vs tiempo

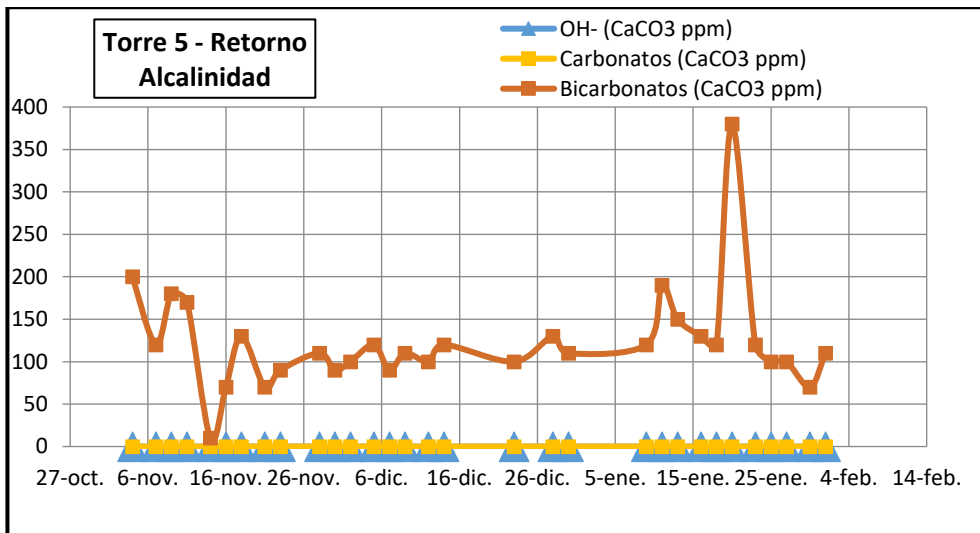


Figura 3-34 Alcalinidad torre 5 vs tiempo

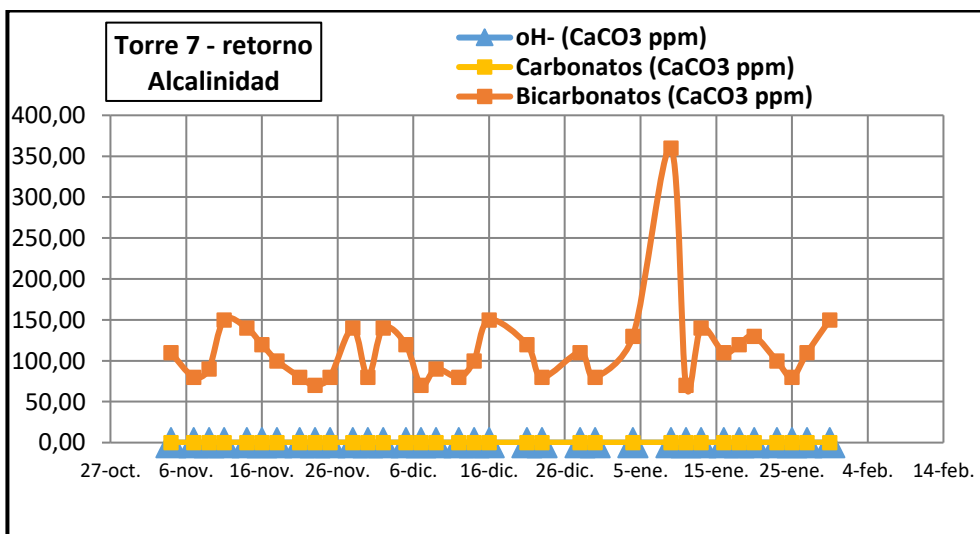


Figura 3-35 Alcalinidad torre 7 vs tiempo

Como se puede apreciar la especie predominante encargada de aportar alcalinidad al agua del retorno de las torres es el bicarbonato.

3.5. Rangos de control y medidas a tomar para mantener la concentración de las especies en dichos umbrales.

Para modificar la concentración de las especies básicamente es cuestión de ir jugando con los caudales de alimentación y purga del sistema. Otras especies como el cloro libre o la cantidad de ortofosfatos se podrán regular con la dosis de hipoclorito y de inhibidor de corrosión. A modo aclaratorio se adjunta una tabla.

Espece	Límites	Medida correctora
pH	7-8 [H3O+]	Si el pH es demasiado bajo se adicionará sosa, si por el contrario es demasiado alto se adicionará ácido.
Dureza	<800 ppm	Si la dureza del sistema supera el límite se deberá aumentar la purga del sistema para desconcentrarlo.
Hierro	<2 ppm	Se aumentará la purga del sistema y se añadirá más aporte con un nivel de hierro inferior a la especificación.
Sílice	<150 ppm	Se aumentará la purga del sistema
Cloruros	<800ppm	Se aumentará la purga del sistema y se añadirá más aporte con un nivel de cloruros inferior a la especificación.
Cloro libre	<0,6 ppm	Se reducirá la dosificación de hipoclorito.
Fosfatos	4-6 ppm	Si la medida de fosfatos es inferior a la deseada se añadirá más inhibidor de corrosión. Si supera el límite se reducirá sus dosis.

Tabla 3-2 Rangos de control y medidas correctoras

4. Tratamientos químicos aplicados a las torres de refrigeración.

En este capítulo se describirán una serie de tratamientos ^[5] químicos para asegurar el correcto funcionamiento de las torres.

El Tratamiento Químico del agua de refrigeración incluye por una parte la protección contra la corrosión y el ensuciamiento inorgánico (incrustaciones de sales disueltas y dispersión de sólidos en suspensión) llamado Tratamiento de Estabilización, y por otra el control del desarrollo microbiológico (bacterias, limo, algas, hongos, etc.) que se produce en las condiciones de operación del circuito de refrigeración, llamado Tratamiento Microbiológico.

4.1. Tratamiento de estabilización.

Se basa en la utilización de dispersantes específicos capaces de mantener en solución niveles suficientes de Zn y Ortofosfato para controlar la corrosión, sin riesgo de precipitación incontrolada de sus sales. Dichos tratamientos trabajan con niveles de dureza cálcica entre 50 y 1250 ppm (como CaCO_3) y soporta temperaturas de pared superiores a los 70°C . Además del ortofosfato como inhibidor anódico y el zinc como inhibidor catódico incorporan el PSO, un fosfonato que refuerza la protección catódica además de actuar como inhibidor de incrustación del carbonato cálcico.

La protección anódica de la corrosión se hace mediante:

- Ortofosfato (O- PO_4) - El ortofosfato tiene dos mecanismos para inhibir anódicamente la corrosión en el acero al carbono: 1- ayuda a oxidar la superficie formando una capa protectora de óxido de hierro y 2- como inhibidor obstaculizante formando una capa de fosfato de hierro sobre el ánodo.

La protección catódica de la corrosión se hace mediante:

- Zinc – El Zinc precipita de forma controlada (por el polímero) en forma de Hidróxido de Zinc formando una capa protectora sobre el cátodo, debido al alto pH que se da localmente en el cátodo. El fosfato de zinc, aunque en menor medida, también se comporta de forma semejante al hidróxido de zinc.
- PSO, Oligómero Fosfino-Succinico. El PSO actúa como inhibidor catódico precipitando como una capa de Ca-PSO o Fe-PSO sobre el cátodo. Esta capa se forma sobre el cátodo debido al alto pH desarrollado localmente con la reducción del oxígeno. Esta es una capa no conductiva eliminando la reacción del oxígeno en el agua con electrones procedentes de la reacción de disolución de hierro en el ánodo.
- Una mínima cantidad del fosfato cálcico que se mantiene disperso gracias al polímero también precipita de forma controlada sobre el cátodo protegiéndolo debido al alto pH localizado en el cátodo.

- Protección contra la incrustación y el ensuciamiento inorgánico.
 - THSP Tagged High Stress Polymer. El polímero etiquetado para condiciones de alta severidad THSP, se usa para controlar la incrustación del fosfato y el zinc, el control del hierro y la dispersión de sólidos suspendidos. El THSP funciona como inhibidor de crecimiento para la incrustación del fosfato evitando que las partículas muy pequeñas (<0.2micras) de fosfato cálcico y fosfato de hierro se aglomeren formando partículas más grandes que deriven en incrustaciones. También ayuda a evitar la aglomeración de sólidos en suspensión para que estos no ensucien el sistema en los puntos de menor velocidad de paso. Por último, el polímero THSP funciona manteniendo la solubilidad del ortofosfato que se usa para la protección contra la corrosión en acero al carbono.
 - PSO, Oligómero Fosfino-Succinico. A altos pH el PSO opera como inhibidor de incrustación de CaCO₃ y mantiene su funcionalidad como inhibidor de la corrosión. El PSO es un principio muy robusto. Tiene una alta tolerancia al carbonato cálcico, de forma similar al PBTC, y tolera los halógenos.

4.2.Tratamiento químico microbiológico

El objetivo del tratamiento microbiológico es mantener limpias las superficies de intercambio, así como la torre de refrigeración de algas, limo, bacterias y hongos que en conjunto forman el “biofouling”

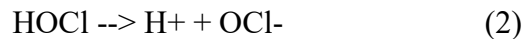
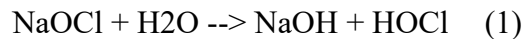
El control microbiológico es muy importante en el tratamiento de los Circuitos de Refrigeración por tres razones fundamentales:

- Los microorganismos (bacterias, algas, hongos, etc.) pueden disminuir la transferencia de calor por acumulación de materia orgánica en las zonas de intercambio (biofouling).
- La formación de biofilm en las superficies de intercambio puede favorecer la formación y crecimiento de la bacteria Legionella con el consiguiente peligro para la salud.
- El ensuciamiento microbiológico interfiere en la acción de los inhibidores de corrosión incluso puede originar problemas directos como ocurre con las bacterias sulfato reductoras (Desulfovibrio).

Se recomienda la adición de un biocida oxidante en continuo mediante bomba dosificadora en la balsa, en la aspiración de las bombas de la torre de refrigeración.

Mecanismo de actuación: El Hipoclorito no actúa por sí solo. Al adicionarse al agua se produce una reacción que consiste en la formación de Sosa y ácido hipocloroso. Posteriormente el ácido hipocloroso se disocia dando ión hipoclorito con un poder biocida

mucho menor que el ácido hipocloroso.



El ácido hipocloroso y el ión hipoclorito son los responsables de las reacciones de oxidación con el citoplasma de los microorganismos, tras su difusión a través de la membrana celular. El ácido hipocloroso y el ión hipoclorito impiden la producción de ATP (adenosín trifosfato), un componente esencial para la respiración de los microorganismos. Las bacterias que están presentes en el agua morirán como consecuencia de problemas respiratorios originados por la acción del cloro. La cantidad de cloro que debe añadirse al agua para el control de los microorganismos depende del pH del agua. A mayor pH, más cloro se necesita para matar las bacterias en un sistema de agua.

El valor de cloro libre residual recomendado es entre 0,5 – 1.0ppm. Se ha elegido este valor porque en varios estudios realizados en torres piloto valores de 0,5 ppm son suficientes para que en el sistema no se produzca crecimiento microbiológico que pueda servir para crear el escenario donde la Legionella pueda reproducirse y ser un riesgo para la salud.

Según un estudio realizado en torre piloto durante 75 días se varían condiciones en el sistema observándose efectos en las variables del sistema.

Condiciones constantes:

pH = 8,4 y número de ciclos = 2,5

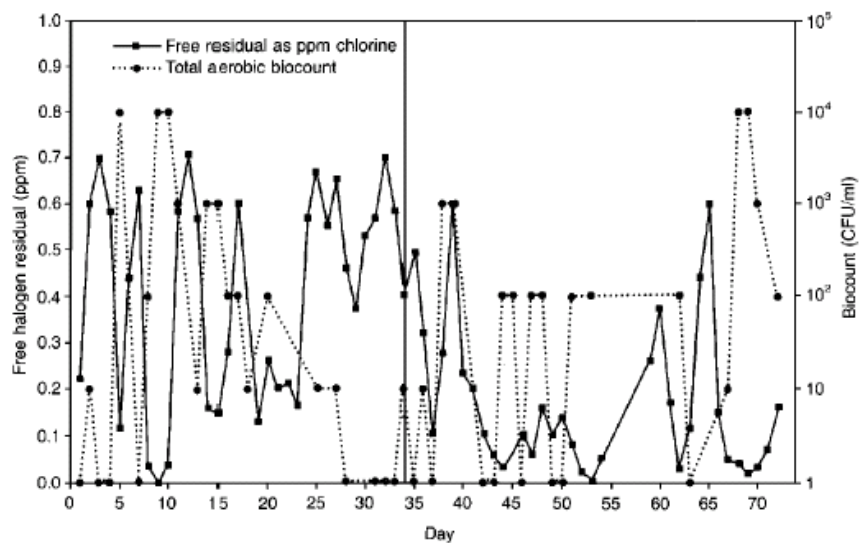


Ilustración 4-1 Residual de cloro libre-Microorganismos vs. Tiempo

Del estudio expuesto en la gráfica anterior se pueden obtener varias conclusiones:

- $\text{Cl}_2 < 0,1$ ppm el valor de bacterias aumenta en un solo día a 104 UFC/ml.
- $\text{Cl}_2 > 0,6$ ppm el valor de bacterias disminuye en un solo día a 1 UFC/ml

Control de pH: Se recomienda reducir el pH hasta 7,5 para aumentar la disociación del hipoclorito sódico hacia el ácido hipocloroso (HClO) en vez de hacia el ión hipoclorito (ClO^-). A los ciclos de concentración del tratamiento el pH llegaría a valores por encima de 8,4.

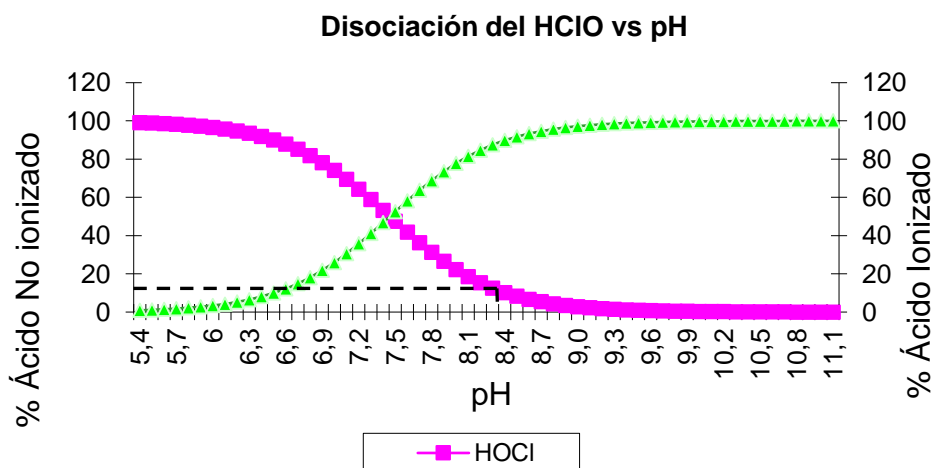


Ilustración 4-2 Disociación del HClO vs pH

Como se observa en el gráfico superior a $\text{pH}=8,4$ el 15% pertenece a HClO mientras que el 85% es del ión hipoclorito.

4.3. Tratamiento preventivo contra la legionella.

Este tratamiento de limpieza y desinfección se realizará como mínimo dos veces al año (primavera y otoño).

Podría repetirse en las situaciones siguientes:

- Puesta en marcha después de un periodo de parada prolongada del circuito.
- Siempre que en la operación normal los conteos microbiológicos superen los límites establecidos.

El procedimiento de actuación contra la Legionella se basa básicamente en el norma UNE 1000-030-94, guía para la prevención de la legionelosis en instalaciones.

Secuencia del Procedimiento

1. Ajuste de pH.

Se ajusta el pH del circuito a 7.0-7.5 con objeto de que la cloración sea efectiva y la especie HClO, de mayor poder bactericida esté presente.

2. Adición de ClONa, biodetergente y biocida no oxidante.

Adicionar hipoclorito sódico comercial en el agua de la balsa de la torre, suficiente para mantener 5 ppm máximo de cloro libre residual.

Igualmente adicionar 5 ppm de biodetergente capaz de actuar sobre los “biofilms” y permitir el ataque del cloro en el interior de los mismos manteniendo la materia en suspensión y evitando su nueva deposición al ser purgada del sistema.

Adicionar biocida no oxidante a una dosis de choque de 25 ppm.

3. Recirculación.

Recircular por espacio de 4 horas, manteniendo los niveles de cloro recomendados y realizando análisis del mismo cada hora, para asegurar el contenido de cloro residual previsto.

4. Renovación de agua.

Una vez terminada la operación de limpieza, se renovará toda el agua posible del circuito, abriendo la purga lo máximo posible que permita mantener el nivel de la balsa, con el objetivo de renovar el mayor volumen de agua del circuito en un periodo razonable. Normalmente este paso es de difícil aplicación en sistemas con volúmenes elevados, por lo que se traslada a la última fase del proceso.

5. Descripción planta de tratamientos de aguas residuales.

El objetivo de una planta de tratamiento de aguas residuales ^{[5] [6]}, es reducir la contaminación de las mismas, para hacer admisible su vertido al medio acuático natural (río, mar, lago, embalse o al terreno) o para hacer su reutilización en la agricultura, industria u otros fines. Como producto secundario se obtendrán una serie de lodos que se les podrá dar un uso como abonos.

El esquema a grosso modo de una planta de tratamiento de aguas residuales es el siguiente.

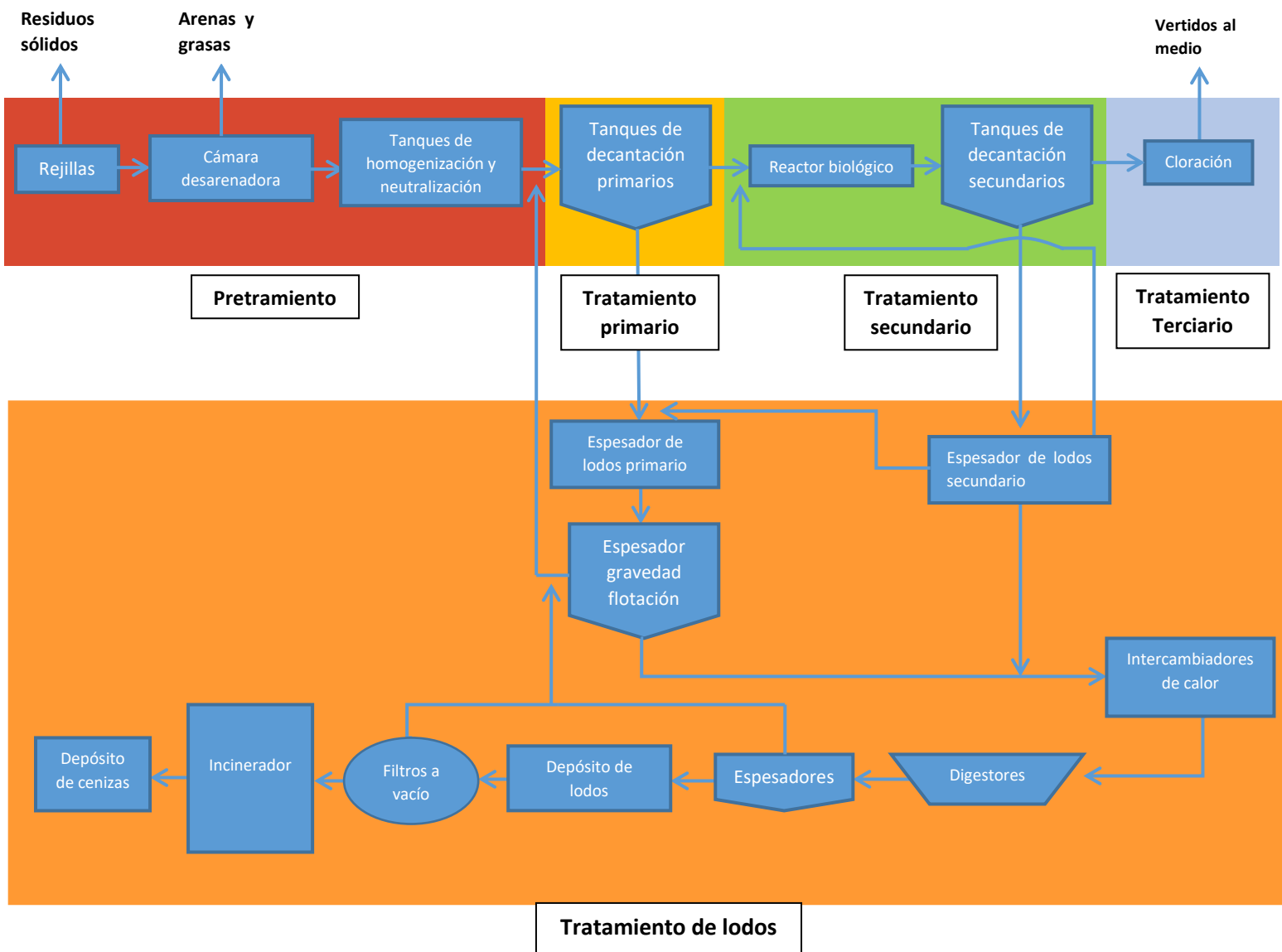


Ilustración 5-1 Esquema planta de tratamiento de aguas residuales

El agua principalmente pasará por una serie de etapas [9] las cuales vamos a describir brevemente.

- Pretratamiento
- Tratamiento Primario
- Tratamiento secundario
- Tratamiento terciario

5.1.Pretratamiento

Se define como el proceso de eliminación de los constituyentes de las aguas residuales cuya presencia pueda provocar problemas de mantenimiento y funcionamiento de los diferentes procesos, operaciones y sistemas auxiliares.

Con el pretratamiento básicamente se pretende eliminar los siguientes elementos:

- Residuos sólidos
- Partículas discretas
- Grasas, flotantes y espumas

El pretratamiento en la mayoría de los casos comprende las siguientes operaciones unitarias: desbaste, desarenado y desengrasado, aunque dependiendo del tipo de industria, también puede incluir preaireación, tamizado y un depósito de homogeneización de cargas y/ o caudales, donde también se puede proceder a la neutralización del vertido.

Vamos a destacar la técnica de flotación – desengrasado, ya que una de las muestras que vamos a analizar proviene de esta etapa.

5.1.1. Homogenización de caudales.

La homogenización de caudales se usa en el tratamiento de aguas residuales para superar problemas causado por la variación de los distintos caudales, para mejorar el rendimiento de los procesos posteriores, y para reducir el tamaño y costo de los equipos. Además de amortiguar los picos hidráulicos, la homogenización se usa para distribuir los contaminantes de una forma más uniforme. En caso de variaciones de pH, la homogenización puede eliminar la necesidad de aportar ácidos o bases. También cuando se adicionan compuestos tóxicos, sirve para proteger el sistema biológico del choque.

5.1.2. Clarificación por flotación.

Flotación por aire disuelto (FAD) aunque comúnmente conocido por Dissolved air flotation (DAF) es un proceso de clarificado del agua usado para separar sólidos o líquidos de una fase líquida por flotación. El aglomerado asciende hasta la superficie del líquido, donde se elimina mecánicamente a través de una espumadera flotante.

Principalmente se usa para eliminar sólidos en suspensión livianos, grasas, aceites o grasas que son difíciles de eliminar por sedimentación. También es usado para concentrar fangos biológicos y para eliminar algas del tanque.

El proceso de flotación consiste en agregar finas burbujas de gas (10 – 100 μm) para suspender el material, produciendo una reducción de la gravedad específica (introducir anotación). Las burbujas pequeñas son producidas al disolver gas en el agua residual a una elevada presión, seguido de la reducción a presión atmosférica. Cuando la presión se ve reducida el gas disuelto es lanzado en forma de pequeñas burbujas. Normalmente se usa aire como gas disuelto pero otros gases como el nitrógeno también se usan, dependiendo de las condiciones de operación. El nitrógeno es un gas insoluble a diferencia del aire y por tanto se usa en operaciones donde existe la posibilidad de fuego o explosión, como en las refinerías.

Normalmente, se suelen añadir determinados compuestos químicos para facilitar el proceso de flotación. En su mayor parte, estos reactivos químicos funcionan de manera que crean una superficie o una estructura que permite absorber o atrapar fácilmente las burbujas de aire.

Los reactivos químicos inorgánicos (sales de hierro o de aluminio, sílice activada), se emplean para agregar las partículas sólidas, de manera que se cree una estructura que facilite la absorción de las burbujas de aire. También se pueden emplear diversos polímeros orgánicos para modificar la naturaleza de las interfaces aire-líquido, sólido-líquido, o de ambas a la vez.

5.2. Tratamiento primario: Decantación, depuración físico-química.

El principal objetivo del tratamiento primario es la clarificación del agua por la reducción de los sólidos en suspensión del agua residual. Dentro de estos sólidos en suspensión quedan incluidos los sólidos sedimentables (sólidos que sedimentan al mantener el agua residual en reposo durante 1 hora); los flotables y parte de los coloides (tamaño entre 10-3 y 10 micras). Como parte de los sólidos en suspensión están constituidos por materia orgánica, el tratamiento primario va a suponer una reducción de la DBO y de la contaminación bacteriológica.

Principalmente se usarán tanques de decantación con flotación de burbujas, ayudados de tratamientos físico-químicos que usen coagulación y floculación. Es el caso de algunas sales como las de cloruro férrico.

Se podrán usar tanques de sedimentación rectangulares, los cuales pueden incorporar sistemas de barrido de rascado de fangos con rascadores accionados por cadenas o puentes de traslación que pueden ser longitudinales o transversales.

Aunque existen múltiples procesos que se pueden considerar incluidos dentro del tratamiento primario (filtración, tamizado, lagunas, tanques Imhoff, etc.), los principales procesos utilizados en la depuración de cierta importancia de las aguas residuales se pueden clasificar como sigue:

- ❖ Procesos de separación sólido-líquido (proceso físico)
 - Sedimentación (decantación primaria).
 - Flotación.
 - Decantación-flotación (proceso mixto).

- ❖ Procesos complementarios de mejora (proceso físico-químico).
 - Coagulación-floculación.

5.2.1. Depuración fisicoquímica.

El proceso consiste en convertir partículas no sedimentables, que permanecerían de forma estable en el agua por tiempo indefinido, en partículas susceptibles de separación por sedimentación.

Las partículas coloidales se caracterizan porque las propiedades superficiales y las cargas eléctricas tienen efectos más importantes que el peso relativo de la partícula en el agua.

Las cargas superficiales electrostáticas, hace que existan fuerzas de repulsión entre ellas y les impide aglomerarse para sedimentar. Estas cargas, son en general negativas para los coloides presentes en el agua residual.

La desestabilización del estado coloidal se consigue mediante el proceso de coagulación-floculación. La coagulación es el proceso de desestabilización de los coloides. La floculación es el fenómeno que consiste en la agregación de partículas coloides desestabilizadas, para formar flóculos de mayor tamaño.

Los floculantes los podemos dividir en naturales y artificiales. Los primeros se han utilizado mucho, siendo ejemplos típicos: la fécula de patata, dextrinas, taninos, goma, alúmina... Los floculantes artificiales son polímeros de alto peso molecular y polielectrolitos, del tipo poliacrilamida. Podemos clasificarlos en: no iónicos, aniónicos y catiónicos.

- No iónicos, son del tipo poliacrilamida con grupos activos que tienden a adherirse a los sólidos y al flocular los sustraen del movimiento.

- Aniónicos, son también del grupo de poliacrilamida con grupos aniónicos, efectivos para disoluciones enútricas o alcalinas o para aquellas que contengan óxidos de metales, di o trivalentes, porque tienden a reducir el valor de su carga eléctrica, aumentando la viscosidad de la disolución en la vecindad de la superficie del sólido.
- Catiónicos, son también del tipo poliacrilamida que contienen grupos catiónicos.

5.3.Tratamiento secundario: Depuración biológica.

La depuración biológica de las aguas residuales, consiste en la eliminación de la contaminación biodegradable por una biocenosis mantenida en un ambiente técnicamente controlable.

El objetivo del tratamiento biológico del agua residual es la coagulación y eliminación de los sólidos coloidales no sedimentables y la estabilización de la materia orgánica. En algunos casos el objetivo puede ser también la reducción del nitrógeno y del fósforo.

Los microorganismos se utilizan para convertir la materia orgánica disuelta y coloidal en tejido celular y gases. Dado que este tejido celular tiene un peso específico superior al del agua, se puede eliminar por decantación (secundaria). Es importante, señalar la importancia de eliminar este tejido celular (naturaleza orgánica), para evitar una demanda elevada de oxígeno en el medio receptor (decantación secundaria).

Existen dos métodos básicos de tratamiento secundario: los lechos bacterianos y los fangos activados. En ambos tipos de tratamiento se emplean cultivos biológicos para conseguir una descomposición aeróbica y oxidación de la materia orgánica, pasando a compuestos más estables. Se obtiene así un mayor rendimiento que el alcanzado por una sedimentación primaria, y por una depuración de tipo químico.

Aunque los lechos bacterianos y los fangos activados se basan en la acción de los organismos aerobios, para llevar a cabo la descomposición, existe entre ellos una diferencia operacional. En los lechos, los organismos están adheridos al medio de fijación y en ellos se recibe el material orgánico a transformar. En cambio, en el proceso de fangos activados son los organismos los que buscan la materia orgánica de las aguas negras. En ambos casos, el éxito de la operación estriba en mantener las condiciones aerobias, que son necesarias para el ciclo vital de los organismos, y en controlar la cantidad de materia orgánica que descompongan. La materia orgánica es el alimento que sustenta a estos organismos, y su deficiencia disminuye tanto por una sobrealimentación, como por una alimentación deficiente o no equilibrada.

Lo que sale de la depuración biológica finalmente va a parar a otro tanque de decantación, denominado tanque de decantación secundaria. En este tanque se quiere obtener el mayor aclarado posible del agua, ya que después suya, el efluente será vertido al medio ambiente.

5.4.Tratamiento terciario

También, podemos contar con un tratamiento terciario, el cual se conoce como tratamiento terciario a todos los tratamientos físico-químicos destinados a afinar algunas características del agua efluente de la depuradora con vistas a su empleo para un determinado uso. Así hay diversos tratamientos según el objetivo, pero el más habitual es el de la higienización, destinada a eliminar la presencia de virus y gérmenes del agua (cloración, rayos UV...).

5.5.Fangos

En todos los tratamientos anteriores se han ido produciendo una serie de lodos/fangos los cuales también deben de ser tratados adecuadamente.

En general, las principales características de los fangos las podemos resumir en las siguientes:

- Contienen materia orgánica.
- Presencia de patógenos
- Poseen nitrógeno y fósforo, que pueden conferirle cierto valor como fertilizante.
- Presentan cierto poder calorífico, que puede hacer posible o interesante la incineración.

Básicamente las etapas a las que se va a someter un fango son las siguientes

- Espesamiento para conseguir una mayor concentración de sólidos.
- Estabilización de los fangos para obtener un producto final lo más aséptico posible. Podremos encontrar una digestión aerobia y una digestión anaerobia, estabilización química y estabilización física.
- Finalmente el fango será deshidratado.

5.6. Resumen tratamientos en una PTAR.

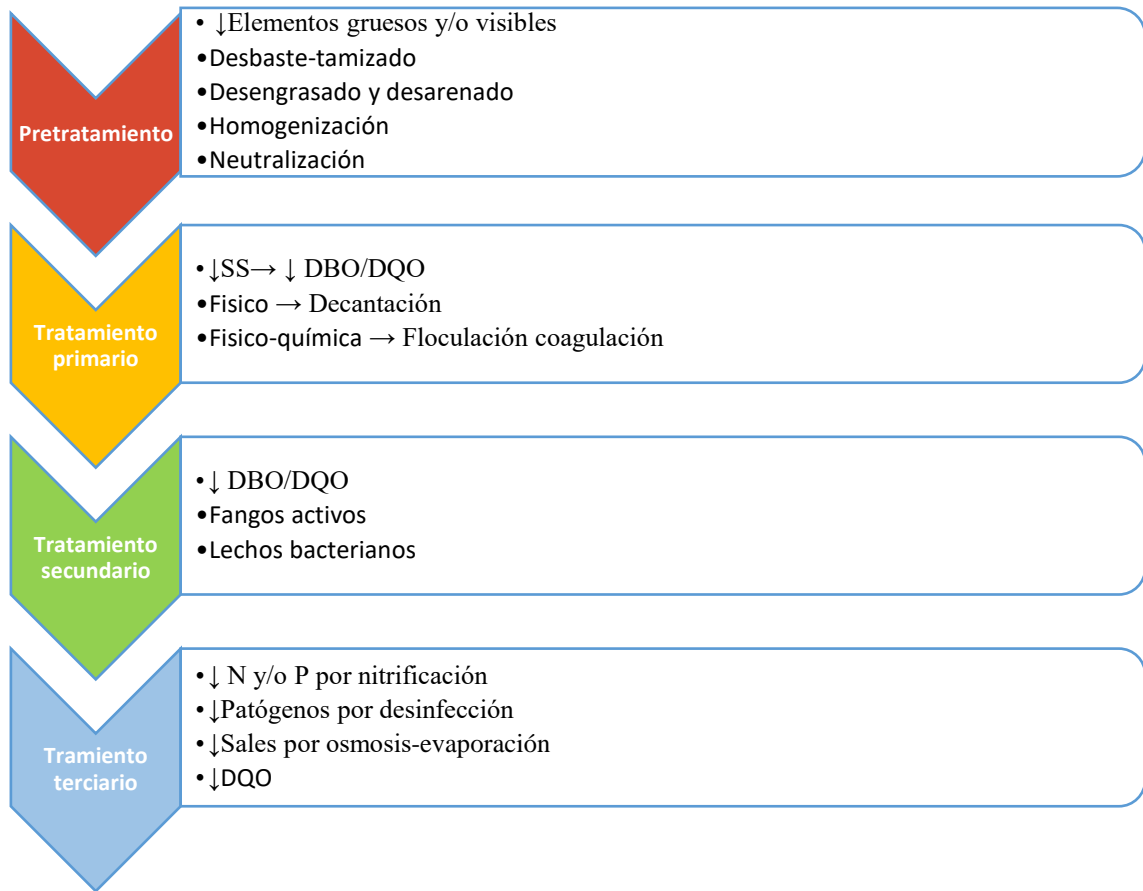


Ilustración 5-2 Resumen principales tratamientos planta tratamiento de aguas residuales

6. Monitorización de las corrientes en Planta de tratamiento de aguas residuales.

Las muestras que se sacaron para analizar en el laboratorio fueron la entrada y las salidas de los DAF, la salida del reactor biológico y la salida del decantador secundario.

Al igual que en las torres de refrigeración a las muestras de la planta de tratamiento de aguas residuales hay que hacerle determinados análisis para llevar un control de sus propiedades y de las especies que hay en ella y ver si está funcionando como debería de funcionar. Dichos parámetros se deberán de mantener en una serie de rangos para asegurar el correcto funcionamiento de la tabla.

Las muestras que se recibieron en laboratorio durante el periodo de muestreo fueron las siguientes.

- Muestra de entrada a los DAF.
- Salida DAF A
- Salida DAF B
- Salida de la etapa biológica
- Salida decantador secundario (emisario).

Hay que aclarar que no son todas las muestras necesarias para el control total de todos los parámetros de la planta. Pero aun así con ellos se pueden controlar ciertas variables y observar la variación de la concentración de las especies a lo largo del proceso de depuración.

A continuación se mostrará porque se hacían los diferentes análisis a las muestras y sus respectivos resultados durante el periodo que se estuvo en el laboratorio.

6.1.PH.

Una vez que todas las corrientes que llegan a la planta de tratamiento de agua residuales estas se mezclan todas en el tanque de homogenización. Por tanto su pH tiende a volverse neutro o lo más cercano a él. En caso de que no se vuelva neutro se adicionará ácido o base según convenga.

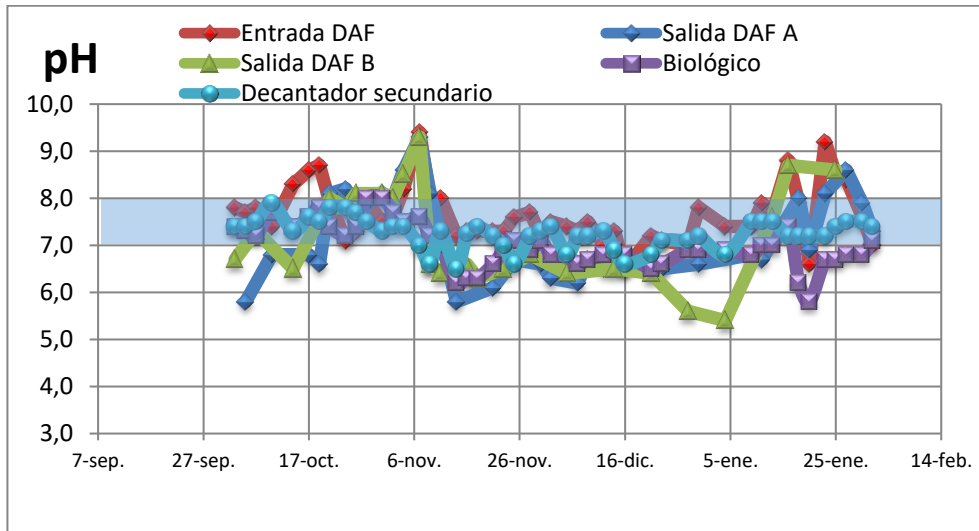


Figura 6-1 pH vs tiempo

Como se puede apreciar el pH de todas las muestras que se han sacado se mantiene dentro de un rango entre 7 y 8. Lo cual es aceptable.

El pH también es importante controlarlo como ya sabemos para evitar problemas de corrosión o de incrustación. Pero también es importante mantenerlo en un rango lo más neutro posible debido a que las bacterias que se encuentran en el reactor biológico suelen vivir en un rango de pH cercano al neutro.

6.2. Conductividad.

La conductividad tan solo se mide en la muestra del decantador secundario que es aquel de donde sale el efluente que se vierte al mar. Se mide la conductividad para llevar un control del efluente.

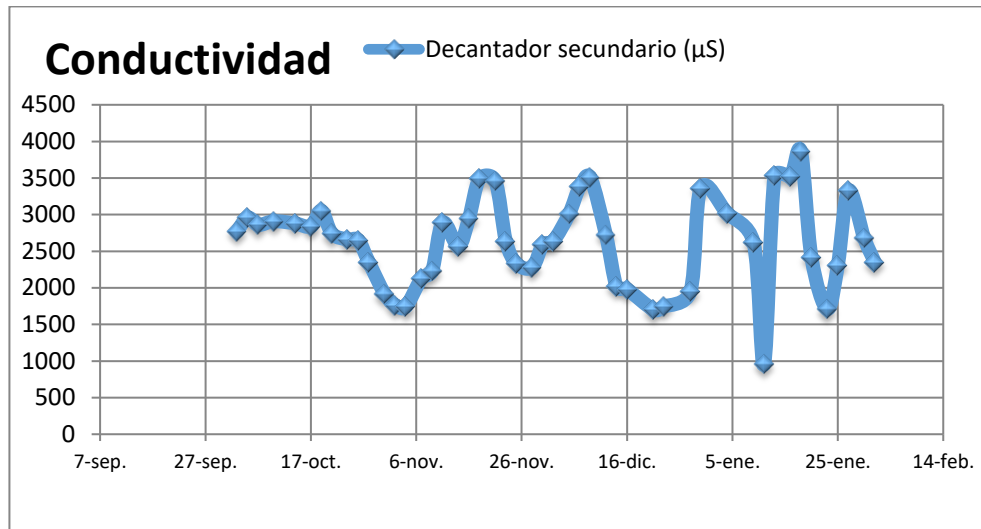


Figura 6-2 Conductividad decantador secundario vs tiempo

6.3. Aceites.

Para la determinación de aceites se usaba un método propio de Nalco, en el que se extraían los aceites primero con xileno y posteriormente se analizaba en el espectrofotómetro.

El análisis de contenido en aceites se hace a la muestra de entrada a los DAF y a las salidas de los respectivos.

En los tanques de flotación a pesar de conseguir una reducción de sólidos en suspensión, también se consigue una reducción de los aceites presentes en las muestras. Los aceites se miden para ver si los DAF están trabajando de forma óptima.

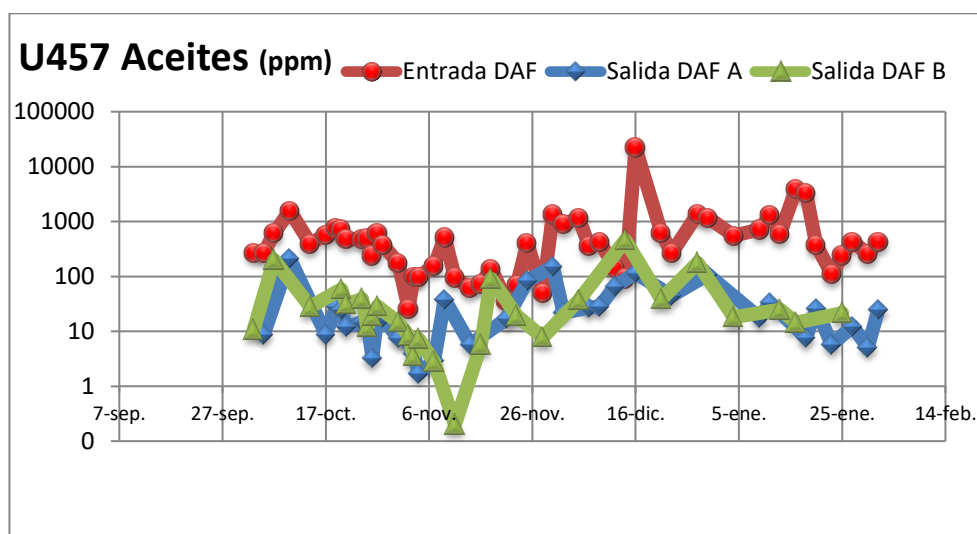


Figura 6-3 Concentración aceites vs tiempo

Como se puede apreciar se produce una disminución significativa en el contenido de aceites en los DAF.

6.3.1. Sólidos en suspensión.

Los sólidos en suspensión se miden a todas las muestras que llegan, principalmente para ver cómo va variando su concentración en cada una de las etapas de la planta.

Vamos a visualizar el contenido en tres gráficas diferentes. Una para la muestra de entrada y salida de los DAF, otra para la muestra de la salida del biológico y otra para los sólidos del decantador secundario.

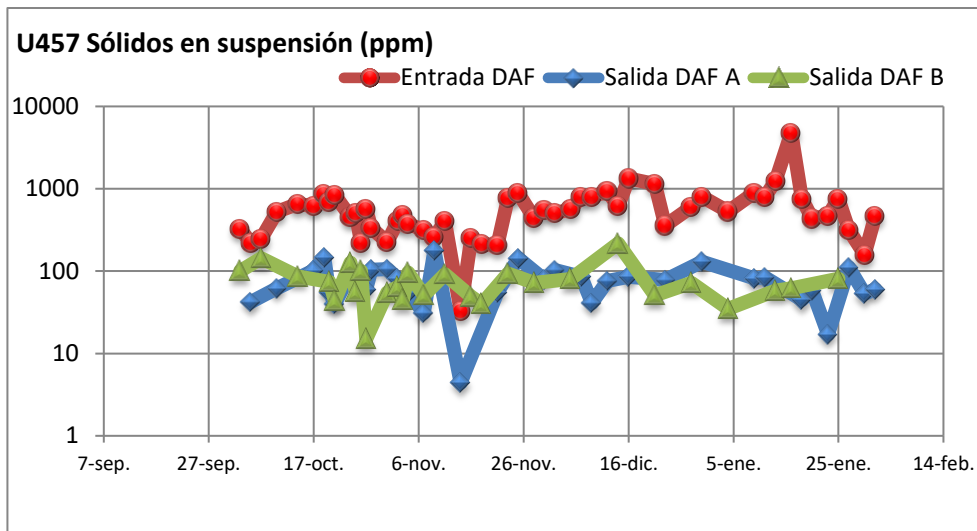


Figura 6-4 Sólidos en suspensión DAFS vs tiempo

Como se puede apreciar hay una disminución significativa en el contenido de sólidos en suspensión. Por tanto se puede decir que los DAF trabajan de forma correcta. De aquí podemos sacar el rendimiento que tiene los DAF a la hora de eliminar sólidos en suspensión.

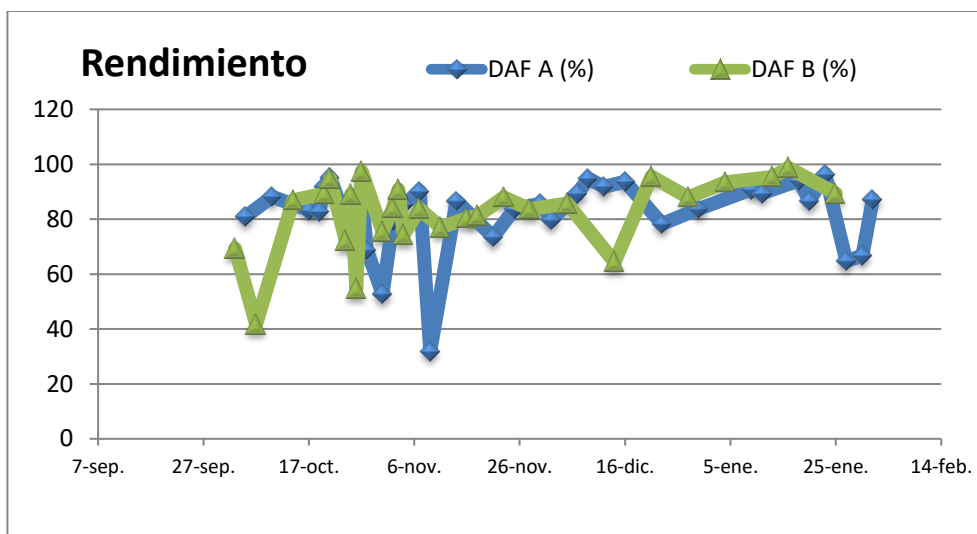


Figura 6-5 Rendimiento DAFS vs tiempo

Se puede apreciar que en los DAF hay una media de rendimiento de eliminación de sólidos del 90 %. Por tanto se puede decir que cumplen con su función de una manera muy buena.

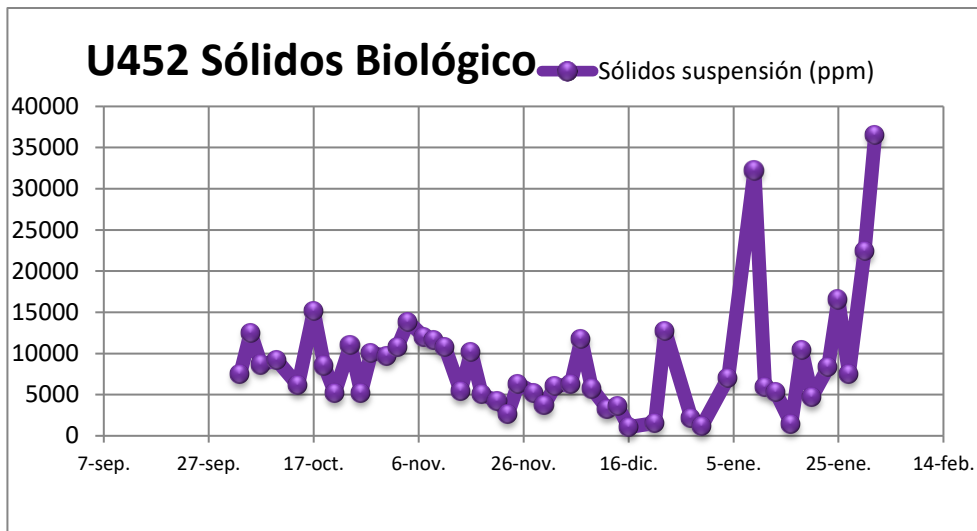


Figura 6-6 Sólidos en suspensión Biológico vs tiempo

Los sólidos en suspensión en la muestra de salida del biológico son tan elevados porque contienen una gran cantidad de microbios.

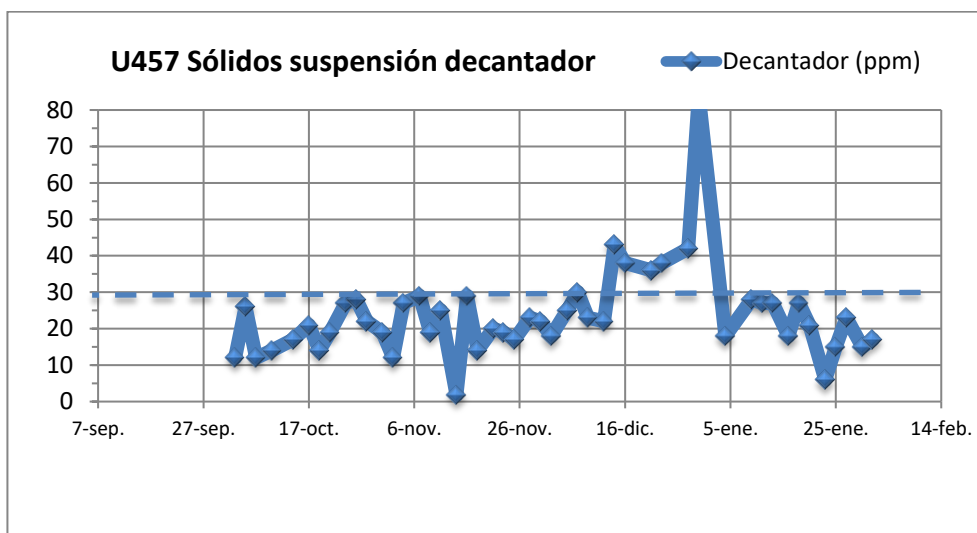


Figura 6-7 Sólidos en suspensión decantador secundario vs tiempo

Se ha estipulado como norma que los sólidos en suspensión en la salida del decantador secundario no deben de superar las 30 ppm. Como se puede apreciar durante el tiempo de muestreo se ha cumplido la mayor parte del tiempo esta norma.

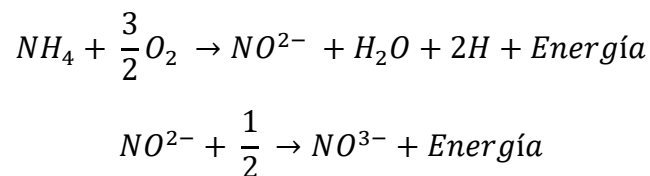
6.4. Nitrógeno y derivados.

Debido a que el efluente del decantador secundario se va a verter al mar, hay que conseguir que todo el amonio se convierta en nitritos y luego a nitratos para que así no hay amonio el cual es perjudicial para la vida marina.

La eliminación biológica del nitrógeno se realiza en dos pasos; la nitrificación y la desnitrificación. [7] [8]

➤ Nitrificación.

El proceso de nitrificación, que se realiza en dos fases, es aquél en el que el amonio se oxida a nitrito primero por la acción de las bacterias amonio – oxidantes y a nitrato después por acción de las bacterias nitrito – oxidantes. En la nitrificación se acidifica el medio y en la desnitrificación se recupera alcalinidad y sube el pH.



El paso de oxidación de amonio a nitrito lo realizan las bacterias amonio – oxidantes (AOB), aunque existen archea amonio-oxidantes (AOA) pertenecientes al dominio Archea.

Las AOB del phylum Proteobacteria que aparecen en EDAR de manera más común son del género Nitrosomonas: N.europaea, N.eutropha, N. mobilis y N. oligotropha. Estas bacterias son sensibles a pH excesivamente alto, a bajas temperaturas y a bajas concentraciones de oxígeno disuelto.

➤ Desnitrificación.

En la eliminación del nitrógeno de manera biológica el segundo paso lo llevan a cabo las bacterias desnitrificantes, que son un grupo mucho más heterogéneo. En PTAR principalmente aparece el género Pseudomonas, aunque hay muchos otros.

A continuación vamos a apreciar la disminución que se produce en la cantidad de nitrógeno cuando pasa el efluente por tratamiento biológico.

También se medirán la cantidad de nitritos, nitratos y amonio para comprobar que la mayor cantidad del nitrógeno se ha convertido en Nitratos y por tanto podemos decir que la carga biológica se ha estabilizado.

Nitrógeno total - Method Hach 10072
Scope and Application: For water and wastewater

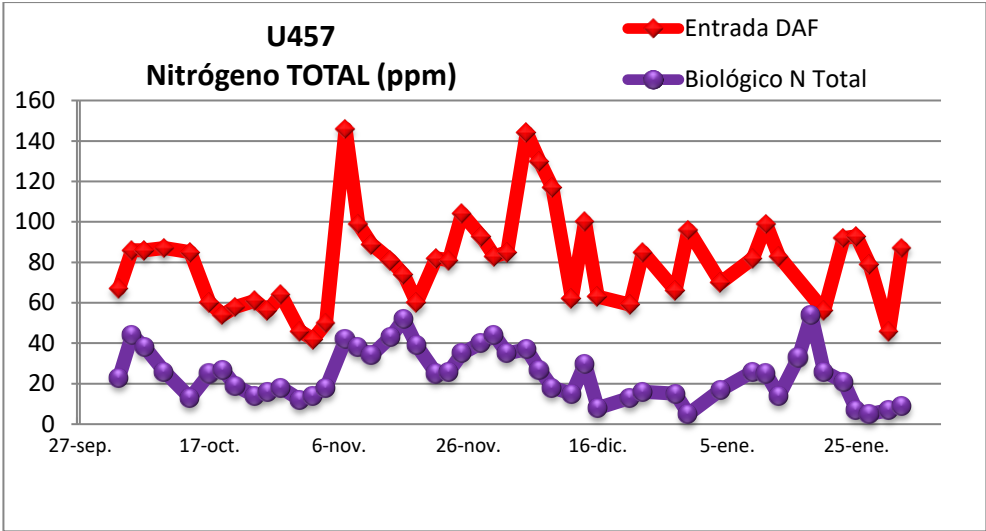


Figura 6-8 Nitrógeno total vs tiempo

Como se puede apreciar hay una disminución significativa en la cantidad de nitrógeno a la salida del biológico.

Nitrógeno , NH3 – Método Hach 8155
Scope and Application: For water and wastewater
Adapted from Clin. Chim. Acta., 14, 403 (1966)

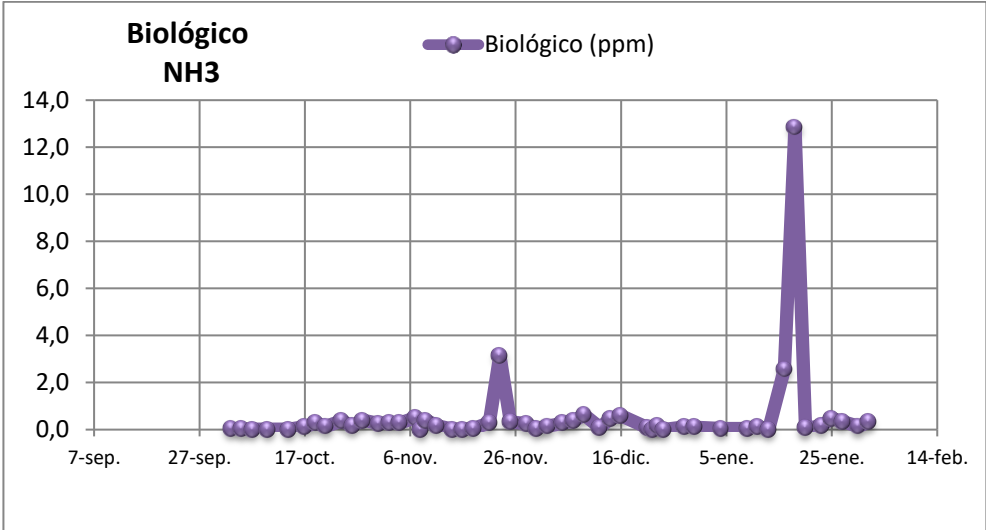


Figura 6-9 Concentración NH3 del Biológico vs tiempo

Nitrógeno NO₃ – Método Hach 8039
Scope and Application: For water and wastewater, and seawater.

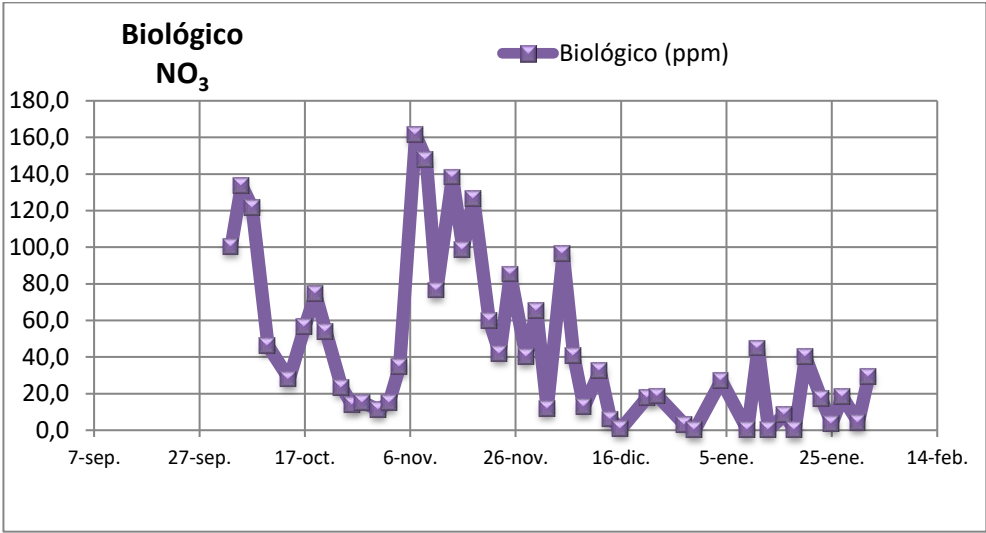


Figura 6-10 Concentración NO₃ del Biológico vs tiempo

Nitrógeno NO₂ – Método Hach 8507
Scope and Application: For water and wastewater and seawater; USEPA approved for wastewater analysis
Federal Register, 44(85), 25505 (May 1, 1979)

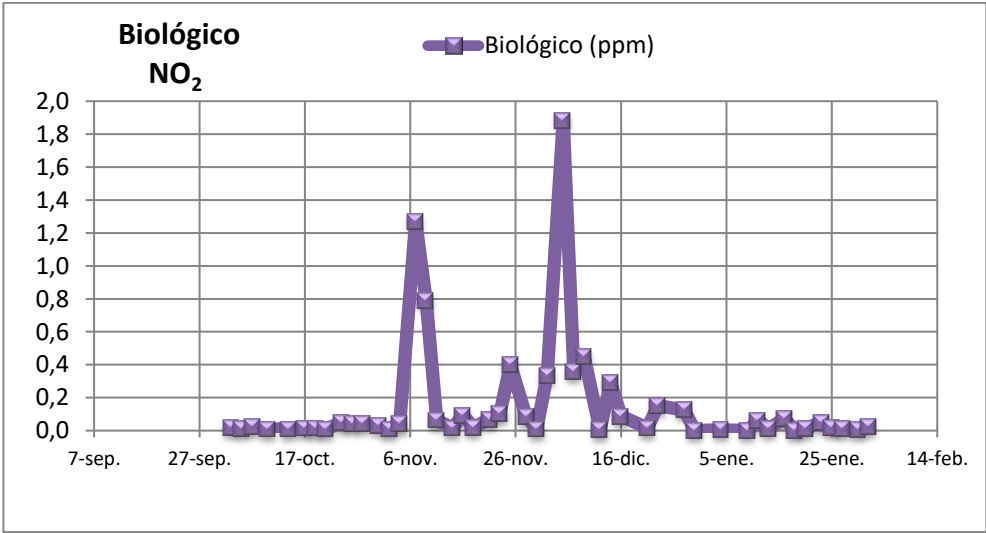


Figura 6-11 Concentración NO₂ del Biológico vs tiempo

Al tener las cantidades de nitrógeno total, nitritos, nitratos y amonio se puede determinar por diferencia el nitrógeno orgánico, que es aquel que está químicamente ligado a moléculas orgánicas tal como proteínas, aminas y aminoácidos. Recordemos que:

$$\text{Nitrógeno total} = \text{N-NH}_4 + \text{N-NO}_3 + \text{N-NO}_2 + \text{Nitrógeno orgánico}$$

Para calcular la cantidad de nitrógeno orgánico tendremos que pasar de antemano las concentraciones de NH₄, NO₂ y NO₃ a su forma amoniacal. Para así obtener su correspondiente concentración de nitrógeno de dicha especie, aplicando factores de conversión con las masas moleculares. Una vez tengamos las concentraciones de las especies en forma de nitrógeno podremos efectuar la diferencia.

$$\text{Nitrógeno orgánico} = \text{Nitrógeno total} - (\text{N-NH}_4 + \text{N-NO}_3 + \text{N-NO}_2)$$

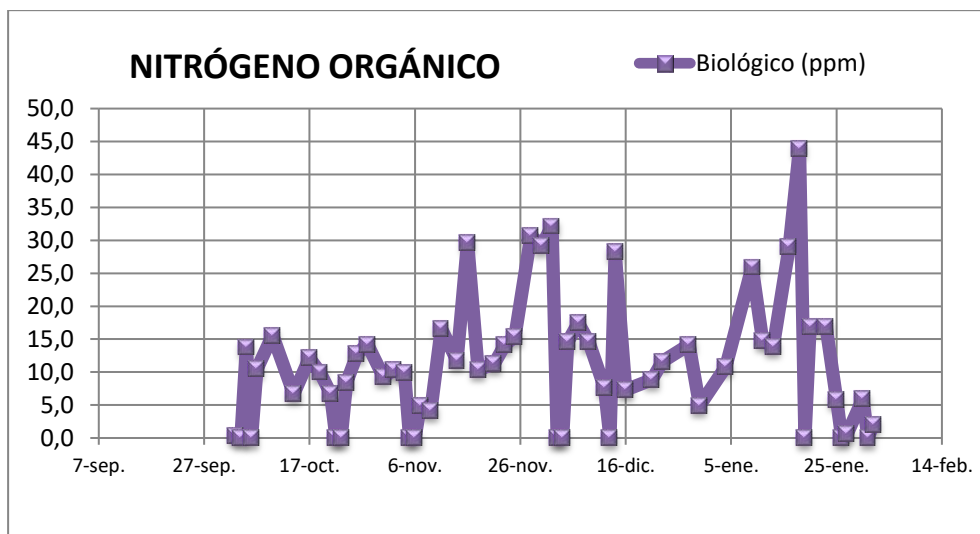


Figura 6-12 Concentración nitrógeno orgánico del Biológico vs tiempo

Los factores de conversión que se aplican son los siguientes.

$$[\text{NH}_3] * \frac{14 \text{ N} - \text{NH}_3}{18 \text{ NH}_4} = [\text{N} - \text{NO}_3]$$

$$[\text{NO}_2] * \frac{14 \text{ N} - \text{NO}_2}{(16 * 2 + 14) \text{ NO}_2} = [\text{N} - \text{NO}_2]$$

$$[\text{NO}_3] * \frac{14 \text{ N} - \text{NO}_3}{(16 * 3 + 14) \text{ NO}_3} = [\text{N} - \text{NO}_3]$$

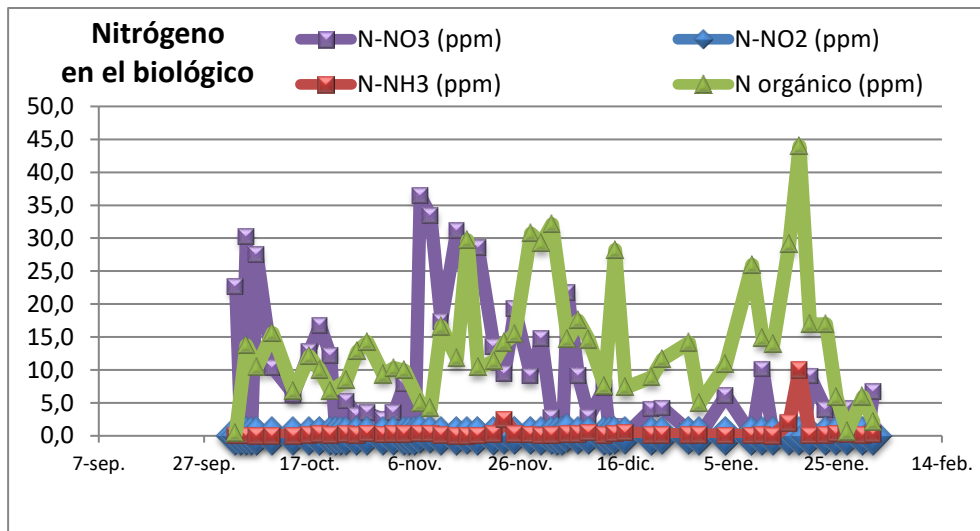


Figura 6-13 Concentración de nitrógeno en diferentes especies vs tiempo

Como se puede apreciar en la muestra de salida del reactor biológico, el contenido de nitrógeno proviene principalmente del NO₃ y del nitrógeno orgánico. El alto contenido de nitrógeno orgánico se puede deber a bacterias provenientes del reactor.

6.5.DQO.

Como sabíamos la DQO es una medida representativa de la contaminación química de un efluente siendo un parámetro a controlar dentro de las distintas normativas de vertidos y que nos da una idea muy real del grado de toxicidad del vertido.

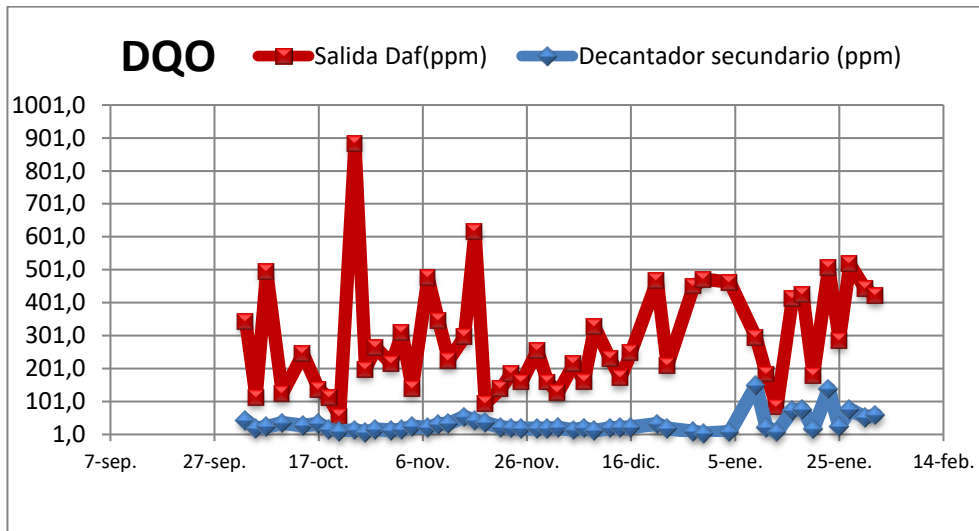


Figura 6-14 DQO vs tiempo

Como se puede apreciar la DQO disminuye en gran medida a través del paso por el biológico y el decantador secundario. Es interesante controlar la DQO a la salida del decantador secundario, ya que esta muestra es la que se vierte al mar.

6.6.Fosfato (PO_4^{3-}).

EL fosfato el cual lo expresamos en ortofosfato se requiere en el tratamiento secundario (biológico) para mantener la biomasa en unas condiciones óptimas para asegurar la reducción de DBO/DQO. Normalmente un valor de 0.5 ppm de fosfato residual es válido para mantener la salud de la biomasa. Aunque este valor este valor está por debajo de los máximos permitidos por la legislación de vertidos al mar, existe una tendencia general en la regulación que requiere valores menores.

Por tanto la eliminación de fosfato se lleva a cabo en el tratamiento terciario, provocando la precipitación de ortofosfato usando sales metálicas como el sulfato de aluminio.

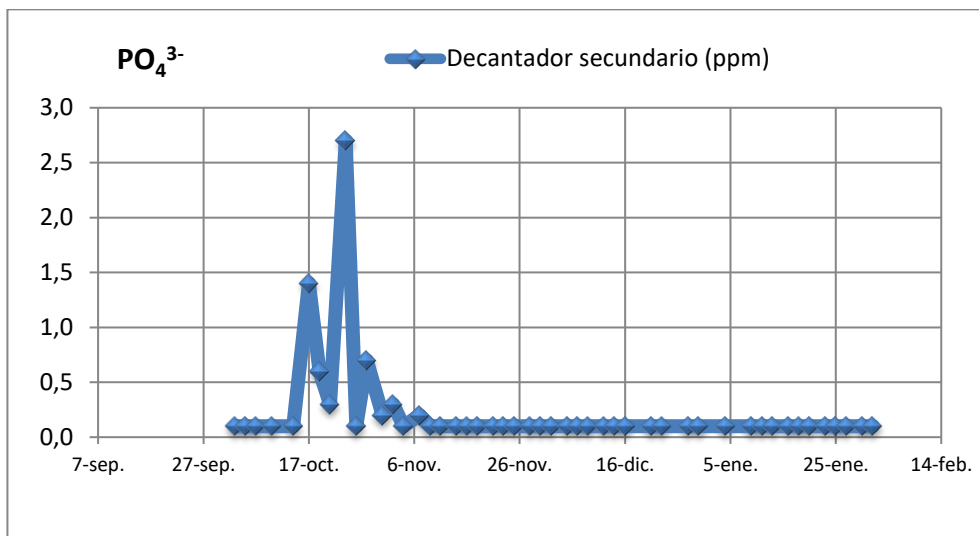


Figura 6-15 Concentración de ortofosfato en decantador secundario vs tiempo

Como se puede apreciar la concentración de ortofosfato a la salida del decantador secundario está normalmente por debajo de 0,5 ppm.

6.7.Sulfato (SO₄²⁻).

Sulfato - Método Hach 8051
Scope and Application: For water and wastewater
Scope and Application: For water, wastewater, and seawater; USEPA accepted for reporting wastewater analyses
- Adapted from Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Procedure is equivalent to USEPA method 375.4 for Wastewater

Como hemos mencionado anteriormente, para la eliminación de ortofosfatos se usan sales de aluminio o de hierro en el decantador secundario. Sulfato de aluminio, sulfato férrico...

Es por eso normal que a la salida del decantador secundario se encuentre un efluente con un alto contenido de sulfatos. También se analiza para controlar la oxidación de todos los compuestos de azufre (sulfhídrico, sulfitos, tiosulfatos, mercaptanos, etc...) que pueden llegar al vertido.

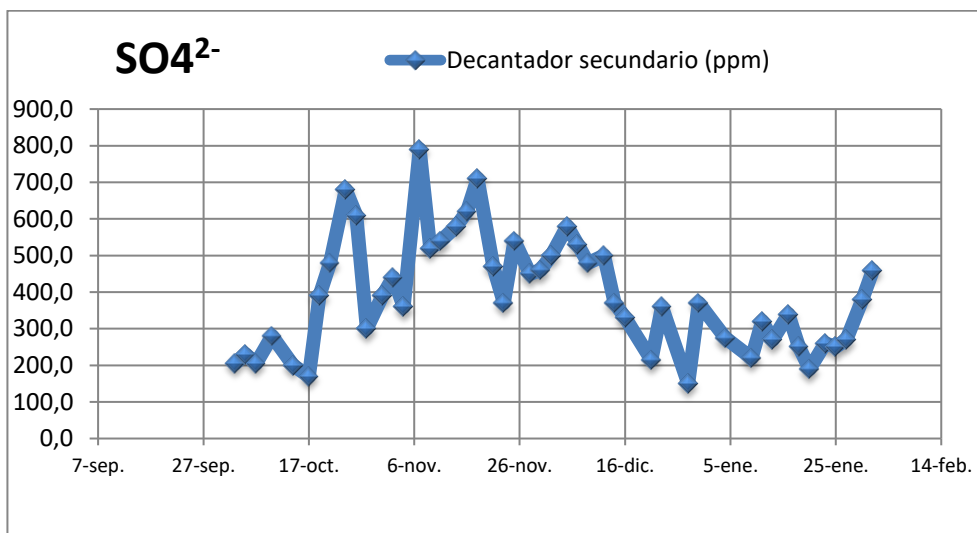


Figura 6-16 Concentración de sulfato en decantador secundario vs tiempo

7. Tratamientos químicos aplicados a la planta de tratamiento de aguas residuales.

Con el objetivo de alcanzar las especificaciones ^[5] de efluente requeridas y para que los equipos funcionen de una forma óptima se usan los siguientes productos químicos.
^[4]

- Coagulante.
- Floculantes.
- Desemulsionante.
- Ácido y base.
- Sulfato de hierro.

En el decantador primario y secundario se usa un coagulante catiónico de alto peso molecular, resistente a la cloración y que puede trabajar en un amplio espectro de valores de pH.

Se usa un floculante orgánico de alto peso molecular formulado en base agua tanto en el decantador primario como en el secundario, lo cual facilita en gran medida la preparación del producto antes de su dosificación.

El desemulsionante se usa principalmente para facilitar la separación agua-aceite que se va a producir en el API (separador de aceites).

El ácido y la base se usarán para corregir el pH en el tanque de homogenización y así volverlo lo más neutro posible.

Como se mencionó en el capítulo anterior el sulfato de hierro o el sulfato de alúmina se añaden al decantador secundario para eliminar la presencia de ortofosfatos.

A continuación se adjunta un esquema especificando los lugares donde se añadirán los diferentes aditivos.

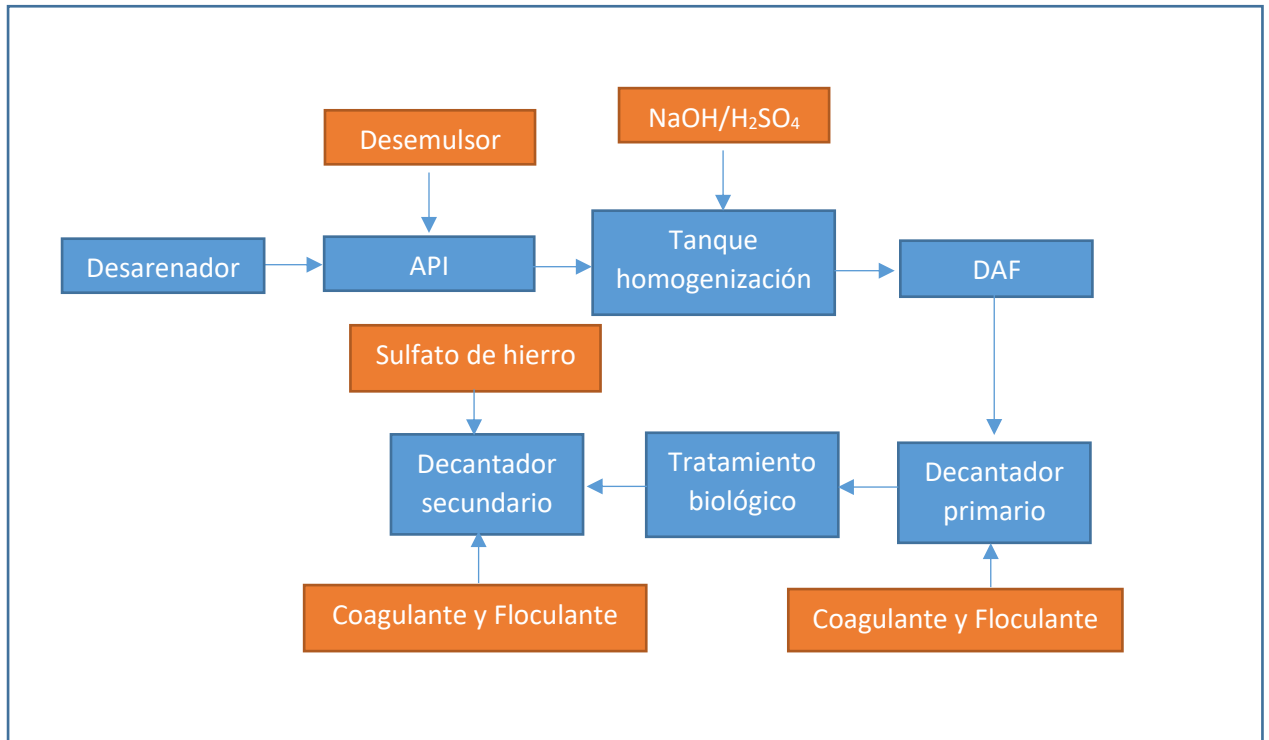


Ilustración 7-1 Adición de aditivos en la planta de tratamiento de aguas residuales

8. Conclusiones.

En este trabajo se ha realizado el estudio de algunos de los procedimientos de gestión integrada de agua de procesos industriales. Concretamente los métodos analíticos utilizados en el control de columnas de refrigeración, así como en el control de sus efluentes y los rangos de control permitidos.

El control de los parámetros relacionados con la calidad del agua utilizada en torres de refrigeración y en plantas de tratamiento de aguas residuales, es un proceso complejo en el que ha de controlarse la evolución temporal de multitud de parámetros. Estos parámetros han de mantenerse en unos rangos controlados y por lo tanto ha de realizarse un seguimiento y monitorización de los mismos, que requiere la determinación analítica de varias propiedades.

El seguimiento temporal de las propiedades del agua que interviene en las torres de refrigeración, está enfocado en mantener el agua en condiciones óptimas para así evitar problemas de corrosión, incrustaciones, pérdidas de transferencia de calor por acumulación de microorganismos, que afecta a la vida útil de las torres.

En la planta de tratamiento de aguas residuales, el seguimiento temporal de las variables que se realiza, está más enfocado hacia la comprobación de que cada etapa funciona correctamente. Es decir, se comprueba que hay eliminación de aceites y sólidos en los DAF, se comprueba que se produce una correcta desnitrificación y que se cumple con la legislación de vertidos en la muestra del decantador secundario.

Los factores más importantes para el correcto funcionamiento de las torres de refrigeración son: el mantenimiento del pH entre 7 y 8, la reducción de la concentración de hierro para que se mantenga lo más baja posible, estabilización de la turbidez de las aguas por debajo de 15 NTU y el mantenimiento de la concentración de ortofosfato entre 4 y 6 ppm. El resto de parámetros se pueden considerar secundarios, aunque no menos importantes, ya que afectan menos al funcionamiento de las torres de refrigeración.

En cambio para las muestras provenientes de la planta de tratamiento de aguas residuales, el proceso de clarificado del agua usado para separar sólidos o líquidos de una fase líquida por flotación (DAF) es el que permite comprobar el funcionamiento de la planta, asegurando que el rendimiento de eliminación de sólidos y grasas es lo más bajo posible. También sirve para comprobar que se produce la desnitrificación y por lo tanto el contenido de amonio a la salida del decantador secundario es lo más bajo posible y que el nitrógeno se encuentre de la forma nitratos.

9. Bibliografía.

- [1] Anon, (2017). [online] Available at: http://petronor.eus/wp-content/uploads/2015/05/Manual_gestion_agua.pdf [Accessed 26 Jun. 2017].
- [2] David González Gómez (2013). Espectroscopia de ultravioleta visible. <https://www.youtube.com/watch?v=K2G6zDisl9s&t=1010s> UNED
- [3] Sergio Alejandro Rodríguez, Dr. Roberto Rodríguez (2010). La Dureza del Agua. Universidad tecnológica nacional
- [4] Torres de refrigeración. ISBN: 9788450092882
- [5] Documentos internos de Nalco
- [6] J. M. Moreno Angosto (2014). Tema 7. Depuración de aguas residuales. Legislación. Universidad Politécnica de Cartagena.
- [7] Rosa Justina Mayo Ríos (2010), Master de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente, Optimización de la estación depuradora de aguas residuales Denia – Ondara – Pedreguer, mediante el uso de herramienta de simulación, Valencia.
- [8] Eenda Works . Eliminación biológica de Nitrógeno y Fósforo en EDAR´s. <http://www.aguasresiduales.info/revista/blog/eliminacion-biologica-de-nitrogeno-y-fosforo-en-edars>
- [9] D.Aurelio Hernández Muñoz (1990) Depuración y desinfección de Aguas Residuales (5ª. Ed.). Madrid.