

Quid N° 25, pp. 57-68, julio - diciembre 2015, ISSN: 1692-343X, Medellín-Colombia

DESARROLLO Y ESCALADO DE UN PROCESO PARA LA NEUTRALIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES ALCALINAS CON GASES DE CHIMENEA

DEVELOPMENT AND SCALE – UP OF A PROCESS FOR NEUTRALIZATION OF ALKALINE WASTEWATER WITH FLUE GASES

(Recibido el 15-04-2015. Aprobado el 10-06-2015)

PhD. Diego Alfonso Hincapié Upegui Universidad de Antioquia,

Docente de Cátedra, Facultad de Ingeniería, Medellin-Colombia diego.hincapie@udea.edu.co Mg. Wilson Enrique Usme
Duque

IDT Ingenieros, Ingeniero de Proyectos, Medellín-Colombia wusme@idtingenieros.com Mg. Darío Gallego Suárez Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín,

Profesor Asociado, Facultad de Minas, Medellín-Colombia dgallego@unal.edu.co

Resumen. En este trabajo se estudió el proceso de neutralización de aguas residuales industriales alcalinas mediante el uso de gases de chimenea. El estudio experimental se realizó empleando un sistema piloto, compuesto por un eyector vénturi y un tanque de neutralización; las aguas alcalinas y los gases de chimenea empleados fueron simulados. Los experimentos se realizaron siguiendo un diseño central compuesto centrado en las caras, en el cual las variables de entrada fueron la composición del gas (porcentaje de CO₂) con 3 niveles (8, 11 y 14 % de CO₂ V/V) y los flujos de aguas alcalinas alimentados al tanque de neutralización (0.2, 0.3, 0.4, 0.5 y 0.6 litros/minuto), los cuales fueron expresados en términos de la relación flujo de gas/flujo de líquido (G/L) en el diseño experimental. Se obtuvo neutralización para los flujos de 0.2, 0.3 y 0.4 l/min con todas las concentraciones de CO₂. El flujo de 0.5 l/min sólo neutralizó con una concentración de CO₂ del 14%. Para un flujo de 0.6 l/min de agua básica, no se presentó neutralidad con ninguna de las concentraciones analizadas. Se construyó un modelo el cual fue utilizado posteriormente en el escalado a nivel industrial del sistema de neutralización propuesto. Se encontró que el proceso de neutralización de aguas básicas con gases de chimenea es técnicamente factible, inclusive para gases con baja concentración de CO₂ (8%). El mejor pH de salida se logra con una relación de flujos gas – líquido de 8.74 (flujo de agua alcalina = 0.2 l/min) y una concentración de CO₂ del 14% v/v.

Palabras clave: pH, flujo de agua alcalina, escalado, relación gas – líquido, modelo.

Abstract. In this work, neutralization process of alkaline industrial wastewater using flue gases was studied. Experiments were performed using a pilot system consisting of a venturi ejector and neutralization tank; alkaline waters and flue gases used were simulated. Experiments were performed following a central composite face – centered design, where the input variables were the gas composition (CO_2 v/v percentage) with 3 levels (8, 11 and 14% CO2 v/v) and flows of alkaline water fed to neutralization tank (0.2, 0.3, 0.4, 0.5 and 0.6 liters/minute), which were expressed in terms of ratio of gas flow to liquid flow (G/L) in experimental design. Neutralization was obtained for flows of 0.2, 0.3 and 0.4 L/min for all CO_2 concentrations. The flow rate of 0.5 l/min only neutralized with a CO_2 concentration of 14%. For a basic water flow of 0.6 L/ min, neutrality was not achieved with any of CO_2 concentrations tested. A mode,l which was used later for scaling - up the proposed neutralization system was built. It was found that neutralization process of alkaline waters using flue gas was technically feasible, even for gases with low concentration of CO_2 (8% v/v). The best pH output is achieved with a CO_2 concentration of 8.74 (alkaline water flow = 0.2 L/min) and a CO_2 concentration of 14% v/v.

Keywords: pH, alkaline water flow, scale – up, G/L ratio, model.

1. INTRODUCCIÓN

En varios sectores industriales, como el textil, es común encontrar efluentes líquidos alcalinos, los cuales deben ser neutralizados para cumplir con requisitos legales y con unas condiciones adecuadas para tratamientos posteriores (Ramalho, 1996). Uno de los métodos más comunes para la neutralización de aguas básicas es el uso de CO₂ comprimido (Gibanel, 1987; Kucka, Kenia, & Górak, 2002).

El dióxido de carbono, en contacto con agua alcalina, toma carácter de ácido débil capaz de reaccionar con los componentes alcalinos, ocasionando su neutralización (Butler, 1991; Gudasz et al., 2010; Manahan, 2004; Roldán Pérez & Ramírez Restrepo, 2008; Snoeyink & Jenkins, 1999; Tranvik et al., 2009)

Una fuente importante de CO₂ son los gases producto de la combustión de combustibles fósiles (Manahan, 2004; Nevers, 2000). Las desventajas presentadas por los ácidos fuertes (Gibanel, 1987) y el alto costo del CO₂ comprimido, hacen pensar en la posibilidad de emplear los gases de chimenea para la neutralización de aguas alcalinas, como alternativa a los métodos tradicionales de neutralización (Brunett & Velebil, 1976; Sánchez & Manzano, 2002).

Los sistemas de neutralización que emplean gases de chimenea y que están basados en el contacto líquido – gas han mostrado ser técnicamente factibles y eficaces en la reducción del pH a nivel piloto, para ciertas concentraciones de CO₂ en humos y ciertas relaciones de flujo entre gas y líquido a neutralizar (Hincapié, Gallego, & Usme, 2009; Sánchez & Manzano, 2002).

En este trabajo (la neutralización de un efluente industrial alcalino empleando una sustancia gaseosa), se estudió el papel de algunas variables consideradas como las más importantes que están involucradas en este tipo de proceso, como la concentración del CO₂ en la corriente gaseosa y las relaciones gas - líquido requeridas.

Para realizar el ensayo, se simularon las condiciones de los efluentes líquido y gaseoso en el laboratorio, partiendo de la caracterización de las aguas básicas y los gases de chimenea de una empresa textil colombiana. Ambas corrientes simuladas fueron luego puestas en contacto en un sistema piloto diseñado según los requerimientos del proceso de neutralización. Se siguió un protocolo experimental (diseño factorial multinivel) el cual permitió examinar el papel de cada uno de los factores

estudiados en la respuesta final del sistema. Se consideró como variable de respuesta el pH del efluente. Los resultados arrojados por la experimentación en el sistema piloto fueron utilizados, finalmente, para el escalado a nivel industrial.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Caracterización de efluentes

Los datos de pH, alcalinidad, temperatura y concentraciones de gases de chimenea, tomados en una industria del sector textil, sirvieron de base para planear la experimentación.

2.1.1. Alcalinidad

Las pruebas de alcalinidad fueron realizadas según método estándar (APHA-AWWA-WEF, 2012). La alcalinidad total puntual del efluente industrial, medida cuando el valor medido de pH fue el mayor (pH = 11,20), fue de 1049.6 mg CaCO₃/L.

2.1.2. Condiciones de pH y temperatura del efluente industrial

Las condiciones de pH máximo y mínimo fueron de 11.20 y 7.50 y la temperatura del efluente industrial máxima y mínima según los datos históricos de la empresa textil ejemplo fueron 53.70 °C y 34.20 °C, respectivamente(Hincapié et al., 2009).

2.1.3.Condiciones del gas de chimenea de la empresa textil ejemplo

La caracterización del gas de chimenea mediante análisis isocinético entregó los siguientes resultados:

Peso molecular del gas seco: 29.79 g/gmol

Porcentajes en volumen

8.28 % CO₂

 $11.6\% O_2$

0.03 % CO

80.09 % N,

Caudal en las condiciones de la chimenea: 315.02 m³/min (506.45 K, 634.88 mmHg).

Caudal en condiciones estándar: 152.01 m³/min (20°C y 760 mmHg).

Con los datos anteriores se calculó la proporción en la cual debían introducirse los gases al sistema para la simulación.

2.2. Sistema piloto de neutralización

El sistema piloto de neutralización es mostrado en la Figura 1 y consistió básicamente en un sistema eyector - tanque de neutralización, conocido como reactor eyector de recirculación (Cramers & Beenackers, 2001; Gamisans, Sarrà, & Lafuente, 2004; Havelka, Linek, Sinkule, Zahradník, & Fialova, 1997; Zehner & Kraume, 2000) que ya había sido descrito en un trabajo anterior (Hincapié et al., 2009).

Las dimensiones del eyector se presentan en la Figura 2. La corriente de recirculación del líquido fue el fluido de servicio del eyector, cuyo caudal se mantuvo constante a lo largo de todos los ensayos, garantizando así un flujo constante de gas (Zehner & Kraume, 2000).

Se usó un tanque cilíndrico de 100 litros, con descarga por la parte inferior y con lazo de recirculación. El volumen efectivo del tanque durante la experimentación fue de 88 litros. La descarga del eyector al tanque se realizó mediante manguera con perforaciones, cuyo extremo final se encontraba sumergido en el fondo del tanque. Esta manguera favorece la transferencia de momento en el reactor (Zehner & Kraume, 2000), asegurando así un mejor contacto líquido-gas y una buena agitación en el tanque de neutralización, gracias al burbujeo de gases desde el fondo del mismo.

Además, el montaje contó con un sistema de mezcla de gases (acumulador de gases), el cual permitió preparar el gas en las concentraciones requeridas para cada corrida a la presión de los gases de chimenea, que es la presión atmosférica.

Otros accesorios del montaje fueron las bombas de alimentación de líquido fresco y recirculación; válvulas de globo a la entrada y salida del tanque y en la línea de recirculación para regular los caudales; rotámetros para la medición de flujo de gases (aire y CO₂); tuberías necesarias para el transporte de sustancias en dicho sistema y resistencias de inmersión para garantizar una temperatura cercana a los 38°C en el tanque de neutralización durante todo el proceso. La medición de caudales líquidos se hizo por aforo directo.

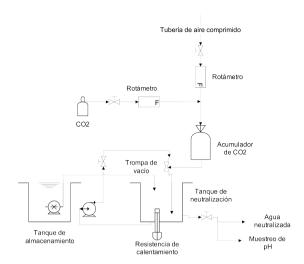


Figura 1. Diagrama de flujo para la neutralización a nivel piloto con simulación del gas de chimenea.

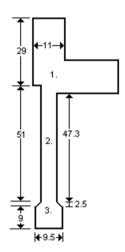


Figura 2. Dimensiones (todas en milímetros) y forma del eyector piloto. Se distinguen tres zonas:
1. Cámara de succión. 2. Tubo de mezclado. 3.
Difusor.

2.3. Preparación de efluentes líquidos y gaseosos simulados

Los gases alimentados fueron mezclas de CO_2 con aire atmosférico comprimido, en las cuales gases del tipo NO_{X} y SO_{X} no fueron tenidos en cuenta, los primeros por su comportamiento inerte en la neutralización y los segundos por sus bajas concentraciones en los gases de chimenea (Haase & Koehne, 1999). El flujo de gas simulado alimentado al reactor, siempre se mantuvo constante en un valor de 1.75 litros de gas por minuto, que es el absorbido por la trompa de succión a presión atmosférica de los gases almacenados.

Se preparó un líquido de entrada al reactor usando agua corriente, a la cual se le añadieron 17.63 g de bicarbonato de sodio (NaHCO₃) y 7.85 g de soda cáustica (NaOH) de pureza industrial por cada 10 litros, de tal manera que se obtuvieran las condiciones de alcalinidad de los efluentes de la empresa textil ejemplo (1049.6 mg CaCO₃/lit., tal y cómo fue dicho en la sección 2.1.1) y un pH de 11,5, de tal manera que se garantizara la neutralización de aguas con pH por debajo de este valor.

2.4 Descripción general del funcionamiento del sistema de neutralización propuesto.

La descripción del funcionamiento del sistema se había realizado anteriormente (Hincapié et al., 2009). Para los ensayos a realizar, se preparó primero el agua a neutralizar en el primer tanque, añadiendo soda cáustica industrial (NaOH) de tal manera que se logre un pH aproximadamente de 12 y bicarbonato de sodio (NaHCO₃), en cantidades tales que se obtenga una condición de alcalinidad similar a la de las aguas residuales de la empresa ejemplo. De allí, mediante la bomba de inmersión, se procedió a bombear el líquido, a los flujos planteados en el diseño experimental, hacia el segundo tanque, que funcionaría como tanque de neutralización. El flujo de agua alcalina permaneció constante a lo largo de cada experimento y se reguló mediante válvula, midiéndose el flujo con el método de aforo directo.

En el tanque de neutralización se presentó recirculación constante de su contenido, poniendo en contacto profundo el recirculado con el gas a través de la trompa de vacío. La velocidad que adquiere el chorro líquido en la trompa no solo generó la succión necesaria para provocar la absorción del gas, sino que también sirvió para mezclar y generar recirculación interna del gas dentro del volumen del tanque (Gamisans et al., 2004; Zehner & Kraume, 2000).

La neutralización del líquido se llevó a cabo, entonces, en el tanque, donde se utilizó el CO2 para obtener una corriente con un pH dentro de los límites permitidos por la legislación. Se midió el pH en el tanque fuente de agua alcalina y a muestras de agua a la salida del tanque de neutralización, para determinar los valores de pH a la entrada y a la salida del sistema, lo que permitió calcular la eficiencia de neutralización del sistema. Estas mediciones, junto con la determinación de los flujos de líquido en la entrada, a la salida, de recirculación y de gases empleados, fueron utilizadas para mantener el sistema dentro de unos parámetros de operación estables.

2.5. Planeación y diseño experimental

Empleando un diseño de experimentos (experimento central compuesto centrado en las caras), se analizó la influencia de los componentes (concentración de CO₂) del gas en el proceso de neutralización, trabajando a unas condiciones de temperatura similares a las de los efluentes típicos industriales (cercanas a los 40 °C). En el diseño experimental las variables controlables estudiadas fueron la composición del gas y los caudales de aguas alcalinas alimentadas al reactor piloto con valores que variaron desde 8 a 14% en composición de CO₂ y 0.2 a 0.6 litros por minuto de aguas alcalinas alimentadas con un pH cercano a 11.5.

Las composiciones de gas que se estudiaron fueron, en términos de porcentaje volumen/volumen (en base húmeda):

Estas composiciones fueron escogidas debido a que estas son las concentraciones típicas de los gases de chimenea de calderas que trabajan con carbón (Brunett & Velebil, 1976; Londoño Giraldo, 2002).

Las relaciones de caudal gas – líquido (G/L) necesarias para la neutralización señaladas por la bibliografía, van desde G/L = 1.6 (Brunett & Velebil, 1976) hasta G/L = 9.22 (Sánchez & Manzano, 2002). Al ver la diferencia entre ambos valores, se resolvió explorar más detenidamente el intervalo entre ellos, tratando de encontrar la relación óptima de neutralización. Para ello, se empleó un número mayor de niveles para esta variable que para la concentración de gases. Estos datos de relación gas líquido sirvieron para calcular los flujos de líquido a tratar en el diseño experimental, desde un flujo de 0.2 hasta 0.6 litros por minuto (equivalentes a relaciones gas - líquido de 8.7 y de 2.91, respectivamente, considerando un flujo de gas constante de 1.7474 l/min). Los flujos de agua alcalina elegidos fueron entonces los siguientes (en l/min):

$$O1 = 0.2$$
; $O2 = 0.3$; $O3 = 0.4$; $O4 = 0.5$; $O5 = 0.6$

Para garantizar la validez estadística de la simulación se realizaron los experimentos aleatoriamente, lo cual se logró empleando el programa Statgraphics Centurion XVI. El mismo programa fue empleado para el análisis del diseño experimental. Se hicieron 5 repeticiones del punto central (C2 = 11%; Q3 = 0.4 l/min), tal y como lo exige el diseño central compuesto (Bezerra, Santelli, Oliveira, Villar, & Escaleira, 2008; Gutiérrez-Pulido & De La Vara-Salazar, 2004; NIST-SEMATECH, 2003). El flujo de

recirculado se mantuvo siempre constante en un valor de 6.5 l/min, el cual constituye el flujo de trabajo máximo del eyector. Esto se hizo para asegurar que el eyector estuviera succionando la mayor cantidad posible de gas simulado.

2.6. Escalado del sistema a nivel industrial

El fundamento del cambio de escala es el escalado geométrico del eyector (Cramers & Beenackers, 2001), ya que este es el elemento más importante desde el punto de vista de la transferencia de masa en todo el sistema (Cramers & Beenackers, 2001; Havelka et al., 1997)

Una vez hallados los resultados del sistema a nivel piloto, se utilizó el siguiente protocolo de escalado para calcular un sistema a nivel industrial:

- A partir del modelo encontrado, determinar la relación líquido - gas, para la concentración de CO₂ y el flujo de agua básica (pH cercano a 11.5) de la empresa textil ejemplo
- 2. Determinar la cantidad de gas, necesario a nivel industrial, conociendo la relación G/L, y la cantidad de líquido a tratar en la empresa textil ejemplo. La cantidad de gas se calcula mediante la siguiente ecuación:

Cantidad de gas necesario: (G/L,)* L_{industrial} (1)

- 3. Para hallar la cantidad de líquido a recircular, se mantiene en ambas escalas una relación gas/liquido recirculado constante.
- 4. Escalar geométricamente el eyector piloto, teniendo en cuenta la relación entre el flujo de líquido recirculado y el flujo de gas necesario calculado en el paso anterior (se conservará dicha relación en ambas escalas).
- 5. Determinar el tipo, las características y la potencia de la bomba, adecuada para manejar el flujo de recirculado encontrado a partir de catálogos de fabricante (Barnes de Colombia, 2003; Sterling Fluids System Group, 2003).
- **6.** Escalar el tanque de neutralización. Empleando el mismo tiempo de residencia hidráulico en ambas escalas y la similitud geométrica.
- Escalar el tubo de transferencia de momento, usando como criterio el mismo tiempo de residencia hidráulico en ambas escalas y la similitud geométrica.
- 8. Diseñar un sistema de agitación tipo propela marina, comúnmente utilizada por sus bajos consumos de potencia (Doran, 1998).
- Determinar las potencias de agitación sin burbujeo y con burbujeo necesaria para garantizar un buen mezclado en tanque de neutralización.

La potencia sin eyección de gas está dada por:

$$P_0 = Np'*\tau * Ni^3 * Di^5$$
 (2)

En presencia de burbujeo de gas la potencia consumida por la propela será:

$$P_{g} = P_{0} * 0.10 * \left(\frac{F_{g}}{N_{i} \times V}\right)^{-0.25} \left(\frac{N_{i} D_{i}^{4}}{g W_{i} T^{2/3}}\right)^{0.20}$$
(3)

Po: Consumo de potencia sin burbujeo

Pg: Consumo de potencia, con burbujeo.

Np: Número de potencia

o:Densidad del agua

Ni: Velocidad del agitador

Di: Diámetro del impulsor.

V: Volumen del reactor

Fg: Fuerza de la gravedad

Wi: Anchura de la pala del impulsor.

El Reynolds para este agitador está dado por:

$$\operatorname{Re} i = \frac{v \times (Di)0 \times \rho}{o} \quad (4)$$

 Calcular tanque de homogenización según el procedimiento descrito por Ramalho (1996)

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. Análisis de parámetros de neutralización

Una vez llevados a cabo los experimentos, se obtuvieron curvas de trayectoria de neutralización, las cuales describen el comportamiento del sistema durante todo el proceso. Las curvas comparativas de neutralización de los diferentes caudales de agua alcalina con distintas composiciones de gases, son mostradas de la Figura 3 a la Figura 5:

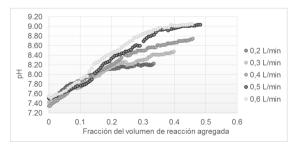


Figura 3. Neutralización de diferentes caudales de agua básica con gas compuesto por 8% de CO₂

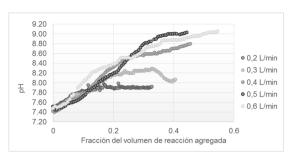


Figura 4. Neutralización de diferentes caudales de agua básica con gas compuesto por 11 % de CO,

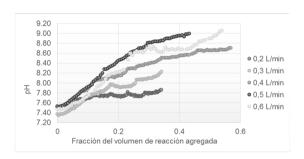


Figura 5. Neutralización de diferentes caudales de agua básica con gas compuesto por 14% de CO,

Las travectorias observadas durante los procesos de neutralización, fueron curvas suaves (tal como se puede ver en las gráficas 1, 2 y 3), en las cuales las pendientes son bajas comparadas con las curvas conocidas de neutralización con ácidos fuertes. También se puede observar que, a pequeños caudales de líquido (0.2 y 0.3 litros por minuto), el comportamiento de la neutralización puede ser fácilmente diferenciado (las curvas están lo suficientemente separadas una de la otra). Además, las pendientes que se presentan son menores (la velocidad de incremento de pH es menor) y con tendencia a disminuir el pH por desplazamientos en los equilibrios entre las sales presentes, tal como se observa en la gráfica 2 para la neutralización con 0.3 litros por minuto; pero, cuando los caudales tratados son mayores, estas curvas de neutralización tienden a cruzarse. Esto muestra que cuando los caudales de agua son mayores el CO, alimentado no es suficiente para lograr la neutralización y el comportamiento del sistema depende prácticamente del efecto buffer presentado en el tanque, con una velocidad de crecimiento en el pH muy similar entre los flujos. También puede ser resultado de la pequeña diferencia entre los flujos teniendo en cuenta el tamaño del sistema, lo que provocaría un comportamiento muy similar entre los flujos que no serían neutralizados por la cantidad de CO, suministrada.

Puede observarse que con composiciones de gas de 8 % _{V/V} CO₂ (Figura 3), con un flujo de gas de chimenea simulado de 1.7474 litros por minuto, es posible neutralizar flujos de agua básica de 0.2 y hasta 0.3 litros/minuto alcanzando puntos de estabilización (lo que es equivalente a decir que, para gases de chimenea compuestos por 8% V/V de CO₂, las relaciones gas - líquido entre 5.825 y 8.74 son razonables para una buena neutralización de aguas). Esto es coincidente con lo mencionado en trabajos anteriores(Hincapié et al., 2009).

Para el caso de la neutralización de diferentes caudales de agua con un gas compuesto por 11 % V/V de CO₂, se encontró que la neutralización de caudales de 0.2, 0.3 y 0.4 litros/minuto de agua básica (equivalentes a relaciones gas/líquido de 8.74, 5.825 y 4.37, respectivamente) es posible, ya que se alcanzaron puntos de estabilización como se puede ver en la Figura 4. Cuando se introdujo gas simulado con una composición en CO₂ de 14 % v/v, se encontró que los flujos de agua básica de 0.2 hasta 0.5 litros/minuto (equivalentes a relaciones gas/líquido entre 8.74 y 3.5, respectivamente) fueron neutralizados y la alimentación de 0.6 litros /minuto (relación gas/líquido = 2.91) sobrepasó el límite permisible legal de pH = 9.

Los puntos finales en cada ensayo de neutralización son presentados en la Tabla 2. El pH de ingreso para todos los ensayos fue de 11.5:

Tabla 2. Resumen del número de ensayos dado por el diseño de experimentos para la simulación de neutralización con gas comprimido.

Ensayo	C*	F _L **	pН
	(%	(L/min)	
	v/v)		
1	11	0.2	7.91
2	11	0.4	8.80
3	11	0.4	8.83
4	8	0.6	9.05
5	11	0.6	9.06
6	8	0.4	8.70
7	8	0.2	8.20
8	11	0.4	8.90
9	14	0.6	9.06
10	11	0.4	8.83
11	14	0.4	8.66
12	14	0.2	7.80
13	11	0.4	8.86

^{*} C = Concentración de CO2 en el gas simulado de chimenea.

^{**} F_L= Flujo de líquido a tratado en el reactor.

El efecto en la respuesta del sistema (pH a la salida) de cambios en las variables de entrada (composición del gas y caudal alimentado) pueden ser observadas en la Tabla 3 para el diseño propuesto y ejecutado. El pH no mostró comportamiento normal (p < 0.05, según test de Shapiro – Wilk), por lo que se usaron métodos no paramétricos para la comparación entre series de datos y la mediana como medida de tendencia central. El flujo de líquido a la entrada del reactor es la variable que más afecta la respuesta del sistema (p < 0.05, según test de Kruskal - Wallis), teniendo la concentración de CO₂ la menor incidencia en el valor final del pH (p = 0.7241 según test de Kruskal – Wallis). El hecho de que el caudal de líquido a la entrada de líquido al reactor sea la variable más influyente sobre la respuesta, implica la necesidad de controlarla de manera especial. Por tal razón se propone el diseño de un tanque de homogenización para los sistemas a nivel industrial; de esta manera el flujo de líquido a la entrada del reactor (salida del tanque de homogenización), será constante y el sistema más fácil de controlar.

Tabla 3. Resumen de estadísticos para el pH analizando cada factor.

$\mathbf{F}_{\mathbf{L}}$	Mediana	MAD	Mínimo	Máximo
(L/min)				
0.2	7.9061	0.1027	7.8033	8.2028
0.4	8.8300	0.0300	8.6641	8.9000
0.6	9.0600	0.0000	9.0500	9.0600
Total	8.8300	0.1659	7.8033	9.0600
C (%				
v/v)				
8	8.7038	0.3462	8.2028	9.0500
11	8.8300	0.0300	7.9061	9.0600
14	8.6641	0.3959	7.8033	9.0600
Total	8.8300	0.1659	7.8033	9.0600

^{*} C = Concentración de CO, en el gas simulado de chimenea.

Con los valores finales de cada neutralización se pretendió construir un modelo que pudiera ser utilizado para determinar la cantidad de gas que se requiere para neutralizar un efluente industrial con pH cercano a 11.5 (o inferiores), muy comunes en la industria. Para que el modelo fuera aplicable hay que tener en cuenta que los gases deben tener una composición entre el 8 y 14% en volumen de CO₂ y que las cantidades relativas gas/líquido están entre las relaciones gas/líquido (G/L) desde 2.91 a 8.74.

El primer modelo analizado fue un modelo cuadrático multivariado para la superficie de respuesta, la cual tiene sus coeficientes íntimamente relacionados con los efectos de interacción principales y secundarios, es la ecuación (1), válida para las relaciones gas - líquido (G/L) que se encuentren dentro del intervalo de relaciones estudiadas en el montaje piloto (Hincapié et al., 2009). Dicho intervalo está comprendido entre G/L=2.91 y G/L = 8.74 (correspondientes a la neutralización de 0.6 y 0.2 litros por minuto de aguas básicas respectivamente).

La ecuación de la superficie de respuesta fue la siguiente:

$$pH = 6.88183 + 0.056049 C + 6.06807 F_L$$
$$-0.00673293 C^2 + 0.170594 C.F_t / 6.53716 F_t^2$$
 (5)

Donde:

C = Concentración de CO₂ en el gas simulado de chimenea.

 F_{L} = Flujo de líquido a tratado en el reactor.

Conociendo dicha relación y el flujo de efluente alcalino, podría calcularse el flujo de gas necesario para neutralización. Si bien el modelo representó el 97.85% de la varianza y no presentó correlación entre los residuales según el test de Durbin – Watson (p = 0.1851), mostró falta de ajuste (p = 0.0272), por lo cual se consideró que no representaba adecuadamente los datos sometidos a regresión multivariada. Por este motivo, se buscaron alternativas de regresión multivariada para los datos del diseño factorial multinivel. La primera alternativa examinada fue una regresión multivariada de primer orden. La ecuación obtenida fue la siguiente:

$$pH = 7.84319 + 2.71487F_L - 0.023838 C$$
 (6)

Las convenciones para la ecuación (6) son idénticas a las de la ecuación (5).

Si bien el modelo fue significativo (p = 0.0001) y no se obtuvo correlación entre los residuales (p = 0.6005, según test de Durbin – Watson), el modelo apenas explica el 83.32% de la variabilidad del pH y siguió presentándose falta de ajuste (p = 0.0015). Fuera de esto, se encontró que la concentración de CO_2 era un factor sin significancia estadística sobre la variabilidad del pH (p = 0.3777, según análisis de varianza.

Ver Figura 4), por lo que era posible replantear el modelo descartando a la concentración de CO₂ como variable independiente. Por este motivo, volvió a

^{**} F_L= Flujo de líquido a tratado en el reactor.

realizarse la regresión con el flujo de líquido como única variable independiente. El modelo obtenido fue el siguiente:

$$pH = 7.58097 + 2.71487 F_L \tag{7}$$

El modelo, pese a ser significativo (p < 0.05), presentó falta de ajuste (p = 0.0011) y explicó sólo el 81.90% de la variabilidad del pH. Finalmente, se decidió hacer transformación Box – Cox de la variable de respuesta (pH) para mejorar el ajuste de la regresión para una sola variable. Los resultados obtenidos se muestran en la ecuación (4):

$$1 + \frac{pH^{20.553} - 1}{20.553 \times 8.65698^{19.553}} = 0.606245 + 2.45091 F_L$$
 (8)

La gráfica del modelo propuesto puede verse en la . El modelo propuesto fue significativo (p < 0.05), explicó el 94.64% de la variabilidad del pH y no presentó falta de ajuste (p = 0.6726). Tal como puede verse en la figura 7, no se observó tendencia en los residuales con el orden de ejecución del diseño y residuales con menos de 2.5 desviaciones estándar a partir del modelo ajustado, lo que indicó la ausencia de correlación entre residuales y la desviación no muy elevada con respecto al modelo ajustado. Por estos motivos, se decidió emplear el modelo mostrado en la ecuación (7) como el definitivo para el proceso propuesto.

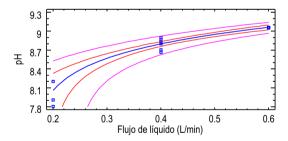


Figura 6. Gráfico de modelo para pH con transformación Box – Cox. (Ecuación (7)).

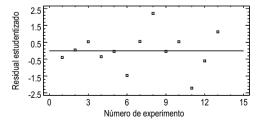


Figura 7. Residuales vs. número de experimento para modelo para pH con transformación Box – Cox. (Ecuación (7)).

3.2 Escalado a nivel industrial

A modo de aplicación de la superficie de respuesta encontrada, se presentan los resultados obtenidos del escalado de un sistema de neutralización para el caso específico de la empresa textil ejemplo, cuyos gases tienen composición de 8.28 % v/v base húmeda de CO2 y un caudal de aguas residuales alcalinas de 1.68 m3/h en promedio, con un pH de entrada alrededor de 11.5.

Siguiendo el protocolo de escalado, mostrado en la sección 2.6, se tiene que:

- Puede verse en la figura 1 y en la figura 6 que con esta composición de gas, el caudal que presentó menor pH final (cuando se ha reemplazado el volumen de reacción en un 30%) es el de 0.2 litros/minuto, que equivale a una relación G/L de 8.737.
- Mediante la ecuación (G/L)* Lindustrial (1), se encuentra que el flujo de gas para estas condiciones es de: Caudal de gas: G = 14.7271 m3/h.
- Manteniendo la relación gas/líquido recirculado constante se encuentra que: Caudal de líquido recirculado: Qr = 54.782 m3/h
- El escalado geométrico del eyector piloto (figura 2), arroja unas dimensiones de eyector industrial mostradas en la Tabla 4.

Tabla 4. Dimensiones del eyector

	Parte cilíndrica	Parte cónica	
Diámetro (m)	0.0494	0.0247	
Altura (m)	0.0468	0.0130	

 Selección de la bomba que este en la capacidad de manejar 57.782 m3/hora.

Las características y la potencia de la bomba, adecuada para manejar el flujo de recirculado encontrado a partir de catálogos de fabricante (Barnes de Colombia, 2003; Sterling Fluids System Group, 2003)

Bomba de recirculación requerida:

Diámetro de succión y descarga: 3" para cada uno. Temperatura máxima de operación: 70 °C.

Potencia: 5 hp. Voltaje: 230 V. Amperaje: 29.9 A.

Amperaje: 29.9 A

Fases: 1.

- Conservando el tiempo de residencia hidráulico (500 minutos), en ambas escalas, se calcula un tanque de 14.0469 m3 de volumen, para mantener la similitud geométrica se tiene el diámetro y altura deben ser 2.0756 m y 4.1513 m respectivamente.
- El tubo de burbujeo o de transferencia de momento a nivel industrial, calculado conservando el tiempo de residencia hidráulico 0.048 min, presenta las siguientes dimensiones: Tubo, de 2 pulgadas cedula 80 (adecuado para altas presiones) y de 23.62 metros de longitud.
- Se sugiere un agitador tipo propela marina (comúnmente utilizada por sus bajos consumos de potencia) con anchura de pala de 0.1 metros, Se asumió como velocidad del agitador 4 s-1, el diámetro de agitador (Di) tiene con el diámetro del tanque agitado una relación de uno a tres. De aquí que:

Diámetro del tanque = 2.0756 m.

 $Di = 1/3 \times D \text{ tanque} = 0.6919 \text{ m}$

 Determinar las potencias de agitación sin burbujeo y con burbujeo necesaria para garantizar un buen mezclado en tanque de neutralización.

La potencia sin eyección de gas está dada por:

$$P_0 = Np'*\tau * Ni^3 * Di^5$$
 (9)

En presencia de burbujeo de gas la potencia consumida por la propela será:

$$P_g = P_0 * 0.10 * \left(\frac{F_g}{N_i \times V}\right)^{-0.25} \left(\frac{N_i D_i^4}{g W_i T^{2/3}}\right)^{0.20}$$
 (10)

El Reynolds para este agitador está dado por [12]:

$$\operatorname{Re} i = \frac{v \times (Di)0 \times \rho}{0} \quad (11)$$

Empleando la ecuación anterior se calculó el número de Reynolds, para dicho impulsor:

Re
$$i = \frac{v \times (Bg)2 \times \rho}{\mu}$$
 ? 18 765 **(12)**

Con valores para densidad = 980 kg/m3 y viscosidad = 0.1 kg m-1 s-1, se obtiene Rei = 18765; el flujo a este Rei es turbulento totalmente desarrollado.

Las potencias consumidas sin y con aireación calculadas con las ecuaciones (9) y (10) son 3.5265 kW y 1.4038 kW respectivamente.

 El volumen del tanque de homogenización, calculado empleando el procedimiento sugerido por Ramalho (1996) es de de 8.2598 m3

4. CONCLUSIONES

El proceso de neutralización de aguas básicas con gases de chimenea es un proceso técnicamente factible, inclusive para gases con baja concentración de CO2 (8%). La presencia de SOx y NOx en el proceso real contribuirían a un mayor descenso de pH. Este tipo de proceso no presentó riesgo de sobreadificación, como sí sucede con los ácidos minerales.

A partir de los resultados de los ensayos en el montaje piloto se obtuvo un modelo cuya ecuación permite determinar el pH de salida de los efluentes después de ser tratados. Dicha ecuación es válida para un intervalo de relaciones gas/líquido entre 2.91 y 8.74, para efluentes con un pH de entrada menor o igual a 11.5 y usando gases con composiciones entre 8 y 14% v/v de CO2, composiciones típicas de gases resultantes de la combustión del carbón.

Empleando las relaciones gas/líquido especificadas y conociendo tanto el caudal de efluente alcalino como la concentración de CO2 con la cual se alcanza neutralización, tal como se muestra en las gráficas 1, 2 y 3, puede determinarse el caudal de gas necesario para la implementación del sistema a nivel industrial. Los valores de pH de salida del proceso no fueron cercanos a 7, debido a que la concentración de CO2 en los gases simulados fue menor que la teóricamente necesaria para alcanzar neutralidad (1.2232 litros de CO2 por litro de solución en gases simulados frente a 1.2480 teóricos). Sin embargo, los valores de pH obtenidos del proceso están dentro de los límites permitidos por la legislación colombiana.

Con los datos obtenidos, se presentó un algoritmo de escalado para una industria con condiciones específicas. Dicho algoritmo puede usarse para cualquier industria en particular, conociendo los caudales de sus efluentes básicos y las cantidades y composición de sus gases de chimenea. El montaje de un sistema de neutralización con gases de chimenea presenta un doble impacto ambiental en modo positivo, ya que contribuye con el acondicionamiento del pH del efluente líquido y con la limpieza de los gases de chimenea, evitando así problemas como la formación de lluvia ácida.

BIBLIOGRAFÍA

- APHA-AWWA-WEF. (2012). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (20th ed.). Washington D.C.: Water Environment Federation.
- Barnes de Colombia. (2003). Barnes de Colombia. Retrieved April 20, 2010, from www.barnes.com.co
- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., & Escaleira, L. A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. Talanta, 76(5), 965–77. http://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019
- Brunett, A., & Velebil, G. (1976). Purificación de las aguas residuales mediante un tratamiento con g a s e s d e h u m o . R e v i s t a I T B Tintorería/Estampados/Acabados, 3.
- Butler, J. N. (1991). Carbon Dioxide: Equilibria and their Applications (1st ed.). Chelsea (Michigan): Lewis Publishers.
- Cramers, P. H. M. R., & Beenackers, a. a C. M. (2001). Influence of the ejector configuration, scale and the gas density on the mass transfer characteristics of gas-liquid ejectors. Chemical Engineering Journal, 82(1-3), 131–141. http://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00363-6
- Doran, P. M. (1998). Principios de ingeniería de los bioprocesos (1st ed.). Zaragoza: Editorial Acribia.
- Gamisans, X., Sarrà, M., & Lafuente, F. J. (2004). Fluid flow and pumping efficiency in an ejector-venturi scrubber. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 43(2), 127–136. http://doi.org/10.1016/S0255-2701(03)00104-1
- Gibanel, L. (1987). Utilización del anhídrido carbónico en la neutralización de efluentes alcalinos. Ingeniería Química (España), (Junio).
- Gudasz, C., Bastviken, D., Steger, K., Premke, K., Sobek, S., & Tranvik, L. J. (2010). Temperature-controlled organic carbon mineralization in lake sediments. Nature, 466(7305), 478–81. http://doi.org/10.1038/nature09186.
- Gutiérrez-Pulido, H., & De La Vara-Salazar, R. (2004). Análisis y Diseño de Experimentos (1st ed.). Mexico City: McGraw-Hill Interamericana.

- Haase, F., & Koehne, H. (1999). Design of scrubbers for condensing boilers. Progress in Energy and Combustion Science, 25, 305–337.
- Havelka, P., Linek, V., Sinkule, J., Zahradník, J., & Fialova, M. (1997). Effect of the ejector configuration on the gas suction rate and gas hold-up in ejector loop reactors. Chemical Engineering Science, 52, 1701–1713.
- Hincapié, D., Gallego, D., & Usme, W. (2009). Neutralización de aguas residuales alcalinas con gases de chimenea: análisis de parámetros. Ingeniería Química (España), 41(468), 122–128.
- Kucka, L., Kenia, E., & Górak, A. (2002). Kinetics of the gas – liquid reaction between carbon dioxide and hydroxide ions. Industrial and Engineering Chemical Research, 42(7), 5952–5957.
- Londoño Giraldo, C. A. (2002). Combustión de Carbón.
- Manahan, S. E. (2004). Environmental Chemistry (8th ed.). Boca Raton: CRC Press.
- Nevers, N. (2000). Air Pollution Control Engineering (2nd ed.). Boston: McGraw-Hill International Editions.
- NIST-SEMATECH. (2003). NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods. Retrieved from http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/
- Ramalho, R. S. (1996). Tratamiento de Aguas Residuales (Primera edición). Barcelona: Editorial Reverté.
- Roldán Pérez, G., & Ramírez Restrepo, J. J. (2008). Fundamentos de limnología neotropical (2a ed.). Editorial Universidad de Antioquia.
- Sánchez, A., & Manzano, R. (2002). Reducción de pH de las aguas residuales alcalinas de la empresa Progel S.A. mediante gases de combustión de caldera. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.
- Snoeyink, V. L., & Jenkins, D. (1999). Química del Agua. México D.F.: Editorial Limusa.
- Sterling Fluids System Group. (2003). Halberg Nowa. Bombas centrífugas de carcaza espiral.

- Tranvik, L. J., Downing, J. A., Cotner, J. B., Loiselle, S. A., Striegl, R. G., Ballatore, T. J., ... Weyhenmeyer, G. A. (2009). Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. Limnology and Oceanography, 54(1), 2298–2314.
- Zehner, P., & Kraume, M. (2000). Jet Loop Reactors. In Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry. Wiley - VCH Publishers.