

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**EVALUACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE SULFITOS Y FOSFATOS,
EN EL AGUA DE PURGA DE CALDERAS PIROTUBULARES DE LA CIUDAD
DE GUATEMALA, PARA DETERMINAR EL NIVEL EN QUE DICHAS
SUSTANCIAS SON ARROJADAS AL MEDIO AMBIENTE, PRODUCTO DEL
ACONDICIONAMIENTO INTERNO DEL AGUA PARA SISTEMAS DE
PRODUCCIÓN DE VAPOR**

TESIS

**PRESENTADA A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA**

POR

FEDERICO AGUSTÍN GULARTE HERNÁNDEZ

AL CONFERIRLE EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, SEPTIEMBRE DE 1999.

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR



Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de tesis titulado:

**EVALUACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE SULFITOS Y FOSFATOS,
EN EL AGUA DE PURGA DE CALDERAS PIROTUBULARES DE LA CIUDAD
DE GUATEMALA, PARA DETERMINAR EL NIVEL EN QUE DICHAS
SUSTANCIAS SON ARROJADAS AL MEDIO AMBIENTE, PRODUCTO DEL
ACONDICIONAMIENTO INTERNO DEL AGUA PARA SISTEMAS DE
PRODUCCIÓN DE VAPOR.**

Tema que me fuera asignado por la Dirección de Escuela de Ingeniería Química, con fecha dieciséis de julio de mil novecientos noventa y ocho.

FEDERICO AGUSTÍN GULARTE HERNÁNDEZ

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

NÓMINA DE LA JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Herbert René Miranda Barrios
VOCAL 1º.	Ing. José Francisco Gómez Rivera
VOCAL 2º.	Ing. Carlos Humberto Pérez Rodríguez
VOCAL 3º.	Ing. Jorge Benjamín Gutiérrez Quintana
VOCAL 4º.	Br. Oscar Stuardo Chinchilla Guzmán
VOCAL 5º.	Br. Mauricio Alberto Grajeda Mariscal
SECRETARIA	Inga. Gilda Marina Castellanos Baiza de Illescas

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN

GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Herbert René Miranda Barrios
EXAMINADOR	Ing. Manuel Gilberto Galván Estrada
EXAMINADOR	Ing. Héctor Adolfo Ruiz Godoy
EXAMINADOR	Ing. Williams Guillermo Álvarez Mejía
SECRETARIA	Inga. Gilda Marina Castellanos Baiza de Illescas

Guatemala 25 de julio de 1,999.

Ing. Otto Raúl de León de Paz
Director de la Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Universidad de San Carlos de Guatemala

Ing. Otto de León

Por este medio me permito informarle que una vez revisado el informe final de tesis del estudiante Federico Agustín Gularte Hernández, titulado **Evaluación de las concentraciones de sulfitos y fosfatos, en el agua de purga de calderas pirotubulares de la ciudad de Guatemala, para determinar el nivel en que dichas sustancias son arrojadas al medio ambiente, producto del acondicionamiento interno del agua para sistemas de producción de vapor**, se ha encontrado satisfactorio para su aprobación.

Por lo tanto, solicito que sea autorizado el trabajo mencionado y se proceda con los trámites correspondientes posteriores a dicha aprobación.

Sin otro particular, me suscribo a usted

Atentamente



Ing. Q. Juan Fernando Valladares Morales
Asesor de Tesis
Colegiado No. 520



FACULTAD DE INGENIERIA

Guatemala 4 de agosto de 1,999.

Ingeniero
Otto Raúl de León de Paz
Director Escuela de Ingeniería Química
Presente.

Estimado Ingeniero de León.

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he revisado el Informe Final de Tesis del estudiante Federico Agustín Gularte Hernández, titulado: **EVALUACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE SULFITOS Y FOSFATOS, EN EL AGUA DE PURGA DE CALDERAS PIROTUBULARES DE LA CIUDAD DE GUATEMALA, PARA DETERMINAR EL NIVEL EN QUE DICHAS SUSTANCIA SON ARROJADAS AL MEDIO AMBIENTE, PRODUCTO DEL ACONDICIONAMIENTO INTERNO DEL AGUA PARA SISTEMAS DE PRODUCCIÓN DE VAPOR**, dejo constancia de aprobación para proceder a la autorización del respectivo trabajo.

Sin otro particular y agradeciéndolo la atención que se sirva dar a la presente, le saluda.

Atentamente,

ID Y ENSEÑAD A TODOS

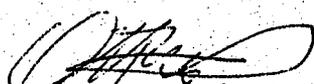
Ing. Jaime Domingo Carranza
REVISOR

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS
DE GUATEMALA**



FACULTAD DE INGENIERIA

El Director de la Escuela de Ingeniería Química; Ingeniero Otto Raúl de León de Paz, después de conocer el dictamen del asesor con el Visto Bueno del Jefe de Departamento, al trabajo de Tesis del estudiante Federico Agustín Gualarte Hernández, titulado: **EVALUACION DE LAS CONCENTRACIONES DE SULFITOS Y FOSFATOS, EN EL AGUA DE PURGA DE CALDERAS PIROTUBULARES DE LA CIUDAD DE GUATEMALA, PARA DETERMINAR EL NIVEL EN QUE DICHAS SUSTANCIAS SON ARROJADAS AL MEDIO AMBIENTE, PRODUCTO DE ACONDICIONAMIENTO INTERNO DEL AGUA PARA SISTEMAS DE PRODUCCION DE VAPOR,** procede a la autorización del mismo.


Ing. Otto Raúl de León de Paz
DIRECTOR ESCUELA INGENIERIA QUIMICA

Guatemala, septiembre de 1,999.

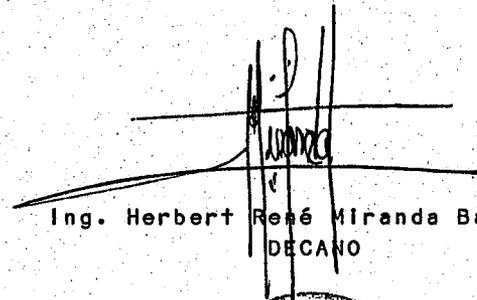
**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS
DE GUATEMALA**



FACULTAD DE INGENIERIA

El Decano de la Facultad de Ingeniería, luego de conocer la autorización por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de Tesis titulado: **EVALUACION DE LAS CONCENTRACIONES DE SULFATOS Y FOSFATOS, EN EL AGUA DE PURGA DE CALDERAS PIROTUBULARES EN LA CIUDAD DE GUATEMALA, PARA DETERMINAR EL NIVEL EN QUE DICHAS SUSTANCIAS SON ARROJADAS AL MEDIO AMBIENTE, PRODUCTO DEL ACONDICIONAMIENTO INTERNO DEL AGUA PARA SISTEMAS DE PRODUCCION DE VAPOR** del estudiante **Federico Agustín Gularte Hernández**, procede a la autorización para la Impresión de la misma.

IMPRIMASE:



Ing. Herbert René Miranda Barrios
DECANO



Guatemala, septiembre de 1,999.

DEDICATORIA

A Dios, guía y fuerza de mi vida

A mi madre:

Hella Juana Lorena Hernández, por todo su amor

A mi hermano:

Hector Gularte Hernández

A mis Abuelos:

Francisco Alberto Hernández y Guadalupe Lima de Hernández

A mi amigo:

Ing. Ronald Ismael Soto

A la Universidad de San Carlos de Guatemala

A mi país, Guatemala

AGRADECIMIENTOS

A:

Ing. Juan Fernando Valladares Morales, por su orientación y asesoramiento.

Ing. Jaime Domingo Carranza, por su comprensión y colaboración.

Ing. Otto Raúl de León.

Y a las personas que colaboraron con brindar información a la presente tesis.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	IV
GLOSARIO	V
RESUMEN	VI
INTRODUCCIÓN	VIII
1. ANTECEDENTES	1
2. METODOLOGÍA	2
2.1 Marco Teórico	2
2.1.1 Calderas	2
2.1.1.1 Pirotubulares	3
2.1.1.2 Acuotubulares	4
2.2. Componentes típicos del agua que alimenta a las calderas	5
2.3. Problemas que afectan a las calderas	6
2.4 Tratamientos para el agua de alimentación de las calderas	6
2.4.1 Acondicionamiento externo	7
2.4.1.1 Filtración y adsorción	8
2.4.1.2 Intercambiador iónicos	8
2.4.2 Acondicionamiento interno	9
2.4.2.1 Incrustaciones y depósitos de lodos	10
2.4.2.2 Control de incrustaciones en el agua de calderas	11
2.4.2.3 Tipos de químicos más utilizados en el tratamiento de agua de calderas	12
2.4.2.4 Fosfatos	12
2.4.2.5 Fosfonatos (o fosfatos coordinados)	12

2.4.2.6	Polímeros dispersantes	13
2.4.2.7	Quelantes	13
2.4.2.8	Químicos utilizados para el control del oxígeno disuelto en el agua	14
2.4.2.9	Corrosión en las líneas de vapor	15
2.4.2.10	Contaminación del vapor	17
2.4.2.11	Antiespumantes de agua de calderas	17
2.5	Características físicas y químicas de los fosfatos y sulfitos	18
2.5.1	Fosfatos	18
2.5.2	Sulfitos	19
2.6	Metodología experimental	20
2.6.1	Elección del lugar a realizar los muestreos del agua de purga de calderas pirotubulares	21
2.6.2	Elección de la población	21
2.6.3	Análisis estadístico	22
2.6.4	Toma de muestras	23
2.6.5	Análisis químico de las muestras de agua de purga	24
2.6.6	Determinación de la concentración de sulfitos y fosfatos en el agua de purga de calderas pirotubulares de sistemas de producción de vapor	24
2.6.6.1	Sulfitos	24
2.6.6.2	Fosfatos	25
2.6.7	Determinación de la cantidad de agua de purga hecha por una caldera	26
2.6.7.1	Cálculo del caballaje de una caldera	26
2.6.7.2	Cálculo de la cantidad de agua de purga	27
2.6.7.2.1	Conversión de unidades adimensionales	27
2.6.7.5.2	Cantidad de sulfitos y fosfatos descartados en el agua de purga anualmente	28

3. RESULTADOS	29
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	32
CONCLUSIONES	35
RECOMENDACIONES	36
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37
APÉNDICE	39

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

No.	Título	Pág.
1	Gráfico comparativo de los resultados de las concentraciones de sulfitos en el agua de purga de caldera	31
2	Gráfico comparativo de los resultados de las concentraciones de fosfatos en el agua de purga de caldera	31
3	Disposición de los establecimientos industriales por departamento en la ciudad de Guatemala	40

TABLAS

No.	Título	Pág.
I	Factores de consumo de combustible por potencia producida	26
II	Resultados de las concentraciones de las muestras de sulfitos, fosfatos, y purgado por hora para cada una de las muestras tomadas de calderas pirotubulares de la ciudad de Guatemala	29
III	Cantidad de sulfitos y fosfatos descartada en los efluentes industriales por año	30
IV	Descripción del índice de Langenier	41
V	Solubilidad del carbonato de calcio, magnesio y sulfato de calcio	42
VI	Tratamientos comúnmente utilizados para el agua de alimentación en sistemas de producción de vapor	43

GLOSARIO

Acondicionar	Dar o adquirir cierta condición.
Adsorción	Deposición de ligera cutícula de líquido o gas en la superficie de un sólido.
Caldera	Contenedor de metal grande y de forma cilíndrica que sirve para poner a calentar agua para la producción de vapor.
Concentración	Cantidad de masa presente por unidad de volumen de solución.
Corrosión	Desgastar lentamente una cosa como royéndola.
Filtración	Hacer pasar un líquido por un filtro.
Incrustación	Sustancia mineral que queda sobre las superficies metálicas después de evaporar agua difícilmente de despegar.
Sedimentación	Materia en suspensión que se precipita al fondo.

RESUMEN

En la presente tesis se evalúan las concentraciones de sulfitos y fosfatos, en el agua de purga de calderas pirotubulares de la ciudad de Guatemala, para determinar el nivel en que dichas sustancias son arrojadas al medio ambiente, producto del acondicionamiento interno del agua para sistemas de producción de vapor.

La cantidad de muestras de agua de calderas pirotubulares a evaluar, se obtuvo con base estadística y al azar. La muestra obtenida fue de 16 unidades, las cuales fueron tomadas de una población de 885 calderas. Delimitada por la información proporcionada por el Instituto Nacional de Estadística.

El análisis químico de las muestras se desarrolló según los métodos estándar para el agua superficial y residual. Los resultados obtenidos se presentan como miligramos de sustancia presente en cada litro de solución, así como las libras / h de purga producidos por libra de vapor producido.

La alteración del entorno acuático debido al exceso de sulfitos y fosfatos es determinante para la degradación de las fuentes hídricas.

Al realizar la evaluación de la concentración de sulfitos y fosfatos en el agua de purga de caldera se obtuvo que las concentraciones promedio en que estaban presentes dichas sustancia era de 20.1 y 40.1 mg / l; respectivamente. Al evaluar la dispersión de las concentraciones de las calderas pirotubulares monitoreadas se obtuvo que la concentración de sulfitos fue de ± 16.15 mg / l y de fosfatos fue de ± 27.67 mg / l. Con lo anterior se determina que la adecuación química del agua de alimentación de calderas pirotubulares de producción de vapor para prevenir la corrosión e incrustación contribuyen con la cantidad de sulfitos y fosfatos, en los efluentes de las industrias que poseen calderas pirotubulares.

Las opciones de la utilización de sulfitos y fosfatos, para evitar la corrosión e incrustación de los sistemas de producción de vapor, son la utilización de desgasadores y eliminadores de la dureza presente en el agua; por medio de magnetismo.

INTRODUCCIÓN

Gran parte de la masa de casi todos los organismos es simplemente agua. Aproximadamente 70% del peso total del cuerpo humano está formado por agua. Y no sólo es el principal componente, sino también uno de los factores ambientales más importantes que lo afectan.

El progreso industrial del ser humano se puede medir en función de su aprovechamiento de los recursos acuíferos de la Tierra. El progreso industrial futuro dependerá en gran parte del uso racional que de ella se haga.

Hay pocas aplicaciones importantes del agua que son exclusivas de una sola industria. Las principales son: generación de vapor, enfriamiento y lavado, transporte, mezcla, etc.

Las calderas son dispositivos de generación de vapor de agua comúnmente utilizados en plantas industriales y en plantas de generación eléctrica. Debido a su amplio uso y a la necesidad de energía, son dispositivos que utilizan grandes cantidades de agua para la producción de vapor. El agua utilizada para la producción de vapor, debe tener un tratamiento previo al ingreso de la caldera; para evitar los distintos problemas que causa no tratarla.

Los principales problemas que se producen no tratar el agua de alimentación de

caldera son: las incrustación y corrosión del lecho de la caldera. Para evitar dichos problemas, existen varios tratamientos de acondicionamiento de agua, los cuales están clasificados como tratamientos externos e internos.

En el presente trabajo, se investigan los distintos tratamientos de acondicionamiento de agua de caldera comúnmente utilizados (tratamientos externos e internos), haciendo énfasis en los principales químicos utilizados en el acondicionamiento interno del agua de la caldera para evitar las incrustaciones y corrosión del cuerpo de la caldera.

Al finalizar la investigación se determinaran las concentraciones de los principales químicos utilizados para evitar la corrosión (sulfitos) e incrustación (fosfatos) del cuerpo de calderas pirotubulares en la ciudad de Guatemala.

Las mismas se desarrollaron para determinar la proporción en que sulfitos y fosfatos son desechados al medio ambiente como producto del tratamiento interno del acondicionamiento del agua para sistemas de producción de vapor.

1. ANTECEDENTES

La información más relevante, relacionada con el tratamiento de agua de calderas, esta en la tesis de los ingenieros químicos de automatización en el control de sólidos disueltos, residuales químicos y régimen de purga en calderas pirotubulares ⁹. También existe una investigación realizada por un ingeniero mecánico industrial en donde hace un estudio del tipo de agua a nivel industrial ⁴. Además, existen varias tesis que tienen como tema de investigación los problemas de la falta del tratamiento al agua de caldera ^{5,6,7,8,9}.

Las cantidades de sulfitos y fosfatos desechadas en los efluentes, después de ser utilizadas para evitar la corrosión e incrustación de calderas pirotubulares de producción de vapor, nunca han sido determinada ni evaluadas.

Antes de investigar los distintos tratamientos de acondicionamiento de agua para sistemas de producción de vapor, deben conocerse las características principales de los sistemas de producción de vapor conocidas como calderas, lo cual puede encontrarse en la referencia 7.

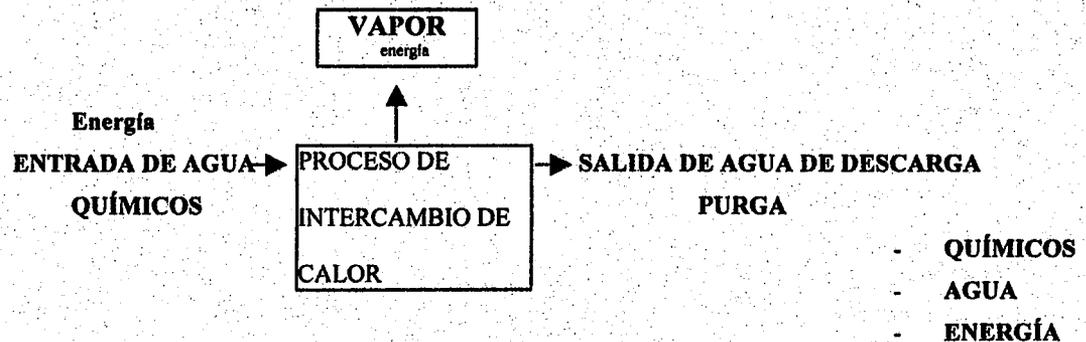
2. METODOLOGÍA

2.1 Marco teórico

2.1.1 Calderas

Son instalaciones industriales, que aplicando el calor de un combustible sólido, líquido o gaseoso, vaporizan el agua para aplicaciones en la industria. Las calderas tienen como antecedente la Eolipila de Herón (120 a.C.).

Previo a analizar el agua de descarga de caldera (purga de caldera), debe comprenderse el sistema de alimentación de agua a una caldera. Independientemente del tipo de caldera de generación de vapor que sea (acuotubulares o pirotubulares), el sistema de alimentación y descarga del agua es la misma.



Caldera (ver sección de apéndice 4 para detalles de los tratamientos de agua)

Las calderas de generación de vapor de agua se pueden clasificar de dos formas según su diseño, tomando en cuenta la operación de los quemadores que utilizan. La clasificación se determina de la siguiente forma:

2.1.1.1 Calderas pirotubulares:

Se caracterizan por tener los productos de combustión dentro de los tubos. Estos se encuentran rodeados por agua, que se vaporiza en su superficie externa.

El vapor generado se concentra en la parte superior del cuerpo de la caldera, el cual se llama domo, y esta formado por láminas tubulares.

Las calderas pirotubulares raras veces exceden a los 8 pies en diámetro, y la presión de vapor generalmente se limita de 100 a 150 lb/plg². Las calderas de este tipo se usan para demandas de baja capacidad, generalmente de 15000 a 20000 lb/h de vapor para uso industrial, doméstico o de proceso y para generación de potencia en pequeña escala, como en las locomotoras, etc.

2.1.1.2 Calderas acuotubulares:

Se caracterizan por tener agua, que se transforma en vapor, en el interior de los tubos de la cámara de la caldera. El calor producido por la combustión rodea el tubo; la cámara de combustión esta conformada por paredes refractarias.

Las calderas acuotubulares (el agua está dentro de los tubos) eran usadas en centrales eléctricas y otras instalaciones industriales. Logran con un menor diámetro y dimensiones totales una presión de trabajo mayor, y accionaban las máquinas a vapor de principios de siglo.

Estas emplean los tubos longitudinales interiores para aumentar la superficie de calefacción. Estos están inclinados para que el vapor al salir por la parte más alta, provoque un ingreso natural del agua más fría por la parte más baja.

Las calderas acuotubulares se emplean en aquellos casos en los cuales la necesidad de vapor es superior a la que puede proporcionar una caldera pirotubular (ver definición de caldera pirotubular).

En la caracterización del agua de purga de calderas, deben conocerse los procesos a los cuales es sometida el agua previo al ingreso a una caldera; por lo que se describen en forma general los distintos tratamientos utilizados (ver apéndice 4).

2.2 Componentes típicos presentes en el agua

El agua debido a su alto poder disolvente, puede tener una gran cantidad de impurezas, las cuales se clasifican en:

- 1.- Como Sólidos Disueltos (TSD).
- 2.- Gases disueltos.
- 3.- Materia suspendida.

Entre las impurezas naturales del agua se encuentran:

- Bicarbonato de calcio
- Bicarbonato de magnesio
- Bicarbonato de sodio
- Bicarbonato ferroso
- Bicarbonato manganoso
- Cloruro de calcio
- Cloruro de magnesio
- Cloruro de sodio
- Sulfato de calcio
- Sulfato de magnesio
- Sílice
- Ácido silícico
- Silicato de sodio

Todas las impurezas encontradas en el agua dependen del lugar de donde son tomadas las muestras (pozos, ríos, lagos, etc.).

2.3 Problemas que afectan a las calderas

Entre los problemas que ocasiona alimentar agua, que no es sometida a ningún tipo de acondicionamiento previo para el uso industrial (a este tipo de agua se le conoce como "agua cruda"), en calderas de producción de vapor, se pueden citar los siguientes:

- Formación de incrustaciones que reduce la conductividad térmica de los intercambiadores de calor y la pérdida de carga de ellos.
- Corrosión que puede ser debida, en parte, a que el agua absorba los gases del aire y ataque los materiales de los cuales están hechos los dispositivos de transferencia de calor.² (ver apéndice 2)
- Fragilización cáustica del acero.
- Contaminación del vapor (arrastre).
- Corrosión de las tuberías de condensado y vapor.

2.4 Tratamientos para el agua de alimentacion de las calderas

El acondicionamiento del agua para uso de caldera tiene dos propósitos:

1. Minimizar características indeseables del agua.
2. Agregar propiedades deseables al agua.

El acondicionamiento del agua, para sistemas de producción de vapor, puede ser agrupada de dos formas:

- Acondicionamiento externo.
- Acondicionamiento Interno.

2.4.1 Acondicionamiento externo:

Se le conoce de distintas formas que son: pretratamiento, tratamiento indirecto, etc. Cualquiera que sea el nombre que se le dé, lo que busca el acondicionamiento externo es adecuar el agua para el uso que se le desea dar.

El tratamiento externo requiere del uso de cierto equipo, que puede incluir procesos fríos o calientes de ablandadores de cal, filtros, ablandadores de zeolita, desalcalinizadores, etc. El escoger la alternativa del tratamiento externo está influenciada por factores como: la calidad del agua cruda que es suministrada, presiones de operación de caldera, requerimientos de calidad del agua tratada y el factor económico.

Entre los tratamientos externos más comunes están:

2.4.1.1 Filtración y adsorción

Al proceso de pasar un líquido conteniendo materia suspendida a través de un material poroso apropiado, de tal manera que efectivamente remueva del líquido la materia en suspensión, se le conoce con el nombre de filtración.

Frecuentemente es empleado un medio de filtración que no contiene sílice (filtro de antracita), el cual es usado como filtro en tratamiento de agua de caldera. El filtro de antracita es un carbón especialmente seleccionado. Las partículas ligeras son sostenidas por capas graduadas de partículas más gruesas.

2.4.1.2 Intercambiador iónico

Es un proceso donde un ión es intercambiado por otro ion de carga igual (catiónica o aniónica). Los ejemplos comunes son los iones de calcio y magnesio de carga positiva, los que son intercambiados por un ión más favorable como el sodio o el hidrógeno.

Este mecanismo de intercambio ocurre cerca y dentro de los sitios activos del intercambio iónico de resina utilizado.

Las resinas han sido clasificadas como catiónicas y aniónicas, dependiendo de cual de los iones ha sido selectivamente eliminado. Las resinas catiónicas cambian solamente

los iones cargados positivamente (+), mientras que las resinas aniónicas cambian solamente los iones cargados negativamente (-).

Entre las resinas catiónicas utilizadas están los siguientes iones:

- H^+ y Na^+ se usa para eliminar Ca^+ , Mg^+ , principalmente.

Entre las resinas aniónicas utilizadas están los siguientes iones:

- OH^- y Cl^- para sustituir a HCO_3^- , CO_3^- principalmente.

A pesar de la pureza del agua producida por el equipo de tratamiento externo, normalmente se requiere también de tratamiento químico interno, para completar la protección contra incrustación y corrosión de calderas.

2.4.2 Acondicionamiento interno

Para la determinación de las técnicas de tratamiento de agua de caldera, primero se deben conocer los problemas que ocasiona el agua cruda de alimentación a un sistema de generación de vapor. Estos problemas pueden ser:

- Incrustación y depósito de lodos.
- Corrosión (ver apendice 2).

- Fragilización cáustica del acero.
- Contaminación del vapor (arrastre).
- Corrosión de las tuberías de condensado y vapor.
- Exceso de purgas.

Estos problemas son tratados de la siguiente forma:

2.4.2.1 Incrustaciones y depósitos de lodos

El agua que se utiliza para la generación de vapor, puede proceder de pozos, ríos, lagos, red de agua potable, etc. Cualquiera que sea la procedencia del agua, siempre vendrá contaminada. Dado que las sales minerales disueltas y los sólidos en suspensión no son volátiles, al evaporarse el agua, quedarán atrapados en el interior de las calderas; formando depósitos de dureza variable en las tuberías, domos, válvulas, etc. Estos depósitos, conocidos como incrustaciones, se deben primordialmente a las sales duras que contiene el agua. En muchas ocasiones, se confunden los depósitos de lodo, con las incrustaciones verdaderas y, por lo tanto, hay que distinguir entre ambas.

En primer lugar, las incrustaciones son depósitos adherentes, mientras que los lodos no se adhieren y pueden removerse con agua a presión moderada (20-60 psi). Es por esto que los lodos, son menos molestos que las incrustaciones.

2.4.2.2 Control de incrustaciones en el agua de calderas

La formación de costras o incrustaciones en las superficies calientes de las calderas es uno de los problemas más serios en los sistemas de producción de vapor de agua. Cualquier tipo de agua natural deja un residuo de impurezas minerales cuando se evapora. Estas impurezas son principalmente sales de calcio, magnesio y sílice.

La causa principal para la formación de costra o incrustaciones, es la solubilidad de las sales, ya que ésta, decrece cuando se incrementa la temperatura (ver apéndice 3). Consecuentemente, mientras más alta es la presión de la caldera más alta es la correspondiente temperatura del vapor y menos solubles se vuelven estas sales. Por eso, las principales sales que están presentes en el agua se precipitan dentro de la caldera y son:

- El carbonato de calcio y
- El carbonato de magnesio (ver sección de apéndice 3).

La presencia de estos materiales retarda la transferencia de calor y causa que se pierda la eficiencia de la caldera.

La formación de incrustaciones en una caldera puede prevenirse por medio de tratamiento externo o tratamiento químico interno. Con el tratamiento externo puede reducirse significativamente la concentración de impurezas de calcio y magnesio, antes que el agua de alimentación llegue a la caldera. Con el tratamiento interno se usan

químicos que condicionen el agua en la caldera para prevenir la formación de incrustaciones.

2.4.2.3 Tipos de químicos más utilizados en el tratamiento de agua de caldera

2.4.2.4 Tratamiento de fosfatos

Para prevenir que las sales de calcio se adhieran a las superficies evaporativas de la caldera, el tratamiento interno consiste en precipitar las sales de calcio y magnesio como lodo y mantenerlos en forma líquida para que pueda ser removido por medio de la purga.

2.4.2.5 Fosfonatos (o fosfatos coordinados)

El beneficio de la utilización de sales de fosfonatos de potasio es su habilidad para capturar el calcio sin formar un precipitado.

El inconveniente de este método es que necesita un agua de alimentación bastante purificada, menos de 5 ppm. de dureza total.

Los factores que determinan el uso de fosfatos son el factor económico y el factor alcalino del agua en la caldera. En ocasiones es conveniente combinar dos fosfatos para obtener la alcalinidad deseada. En otros casos es conveniente agregar materia alcalina.

2.4.2.6 Polímeros dispersantes

El uso de dispersantes naturales orgánicos es utilizado en el tratamiento de agua de caldera. Poco a poco se ha ido cambiando por el uso de los dispersantes orgánicos sintéticos, llamados comúnmente polímeros. Estos han mejorado notablemente las características del crecimiento modificado de los cristales.

La función de un polímero dispersante es evitar el aglomeramiento de las partículas en suspensión en el agua de caldera, formando lodos insolubles.

2.4.2.7 Quelantes

La quelación puede ser definida como la reacción química entre iones metálicos y agentes quelantes. Pueden ser quelados las sales duras, como la sal de calcio y la sal de magnesio. También pueden ser quelados los productos corrosivos, como el hierro y el cobre (los cuales retornan al sistema con los condensados). Los quelantes metálicos son solubles y no se depositan en las superficies evaporativas de la caldera. El inconveniente de la utilización de quelantes radica en el precio más alto comparado con los fosfatos.

Uno de los daños producidos por el efecto aislante de las incrustaciones es la expansión de los tubos por sobrecalentamiento del metal. Esto ocasiona grandes gastos de mantenimiento, al tener que estar soldando o expandiendo las uniones con el domo de la caldera. En los casos más graves, los tubos se funden causando explosiones con pérdida de vidas humanas.

2.4.2.8 Químicos utilizados para el control del oxígeno disuelto en el agua

El oxígeno disuelto puede removerse por desareadores mecánicos, casi en su totalidad. Siempre quedará oxígeno disuelto que al calentarse, por ser un gas, será menos soluble en el agua y atacará el hierro (corrosión).

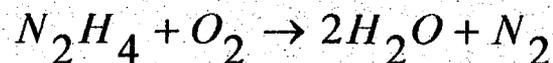
Para evitar el ataque de oxígeno al cuerpo de la caldera, se recurre al uso de removedores, tales como: el sulfito de sodio catalizado o la hidrazina.

Las reacciones que se llevan a cabo son:

- *Sulfito*



- *Hidrazina*



Para asegurar una reacción completa en ambos casos, se mantendrán siempre cantidades residuales de sulfito o hidrazina de acuerdo a los catalizadores utilizados y las presiones de trabajo.

La velocidad de reacción del sulfito es mucho más grande a temperaturas superiores a los 95°C y más baja a temperaturas menores. La reacción del sulfito con el oxígeno a temperaturas inferiores a 90°C puede ser acelerada inyectándose en el agua, junto con él, una sal de cobalto.

En calderas con presiones menores a 500 psi es común el uso de sulfito de sodio, para controlar el oxígeno disuelto. Su concentración no debe pasar de 60 ppm. en la caldera y nunca debe ser menor de 30 ppm.

La hidrazina es un líquido claro de fórmula molecular N_2H_4 , su densidad es prácticamente igual a la del agua (1gr/cc). Es miscible en agua en todas proporciones y comercialmente es encontrada como hidrazina hidratada $N_2H_4 \cdot H_2O$ en soluciones de 15 a 60 % en peso de N_2H_4 . Es un reductor poderoso. La hidrazina reacciona mol a mol sin producir sólidos.

2.4.2.9 Corrosión en las líneas de vapor

La corrosión en las líneas de vapor y retorno de condensado, así como en el equipo asociado a esta línea, es un problema común en muchas plantas. El problema puede ser severo y dar como resultado que deban cambiarse líneas, válvulas, sifones, etc. Estos

repuestos son necesarios debido a la obstrucción de las líneas con productos corrosivos que pueden originarse en otras partes del sistema. Los costos de mantenimiento pueden ser altos y los taponamientos severos pueden interferir con la producción.

Las causas principales de la corrosión de las líneas de vapor y condensados son: los gases disueltos, dióxido de carbono (CO_2) y oxígeno (O_2). Estos gases deben estar en solución antes de que se vuelvan agresivos o dañinos para los metales internos de las calderas.

La fuente principal del dióxido de carbono es la alcalinidad del bicarbonato y carbonato del agua de alimentación a las calderas. La alcalinidad de bicarbonato y carbonato, una vez sujetas a la temperatura de caldera, sufren una descomposición termal y liberan dióxido de carbono, el cual entra con el vapor.

Se obtiene una reducción satisfactoria de la corrosión por dióxido de carbono con el uso de aminas neutralizantes, cuando hay ausencia de oxígeno. Sin embargo, las aminas neutralizantes no protegen las línea de retorno contra la corrosión por oxígeno.

Cuando el condensado recoge óxido de hierro y cobre en el sistema, pueden producirse problemas debido a depósitos dentro de la caldera.

2.4.2.10 Contaminación del vapor

El principal objetivo de una caldera es producir un gas útil, libre de sólidos, que proporcione calor y energía. Si el gas (vapor) contiene sólidos, el equipo se puede dañar. Entre los principales factores que afectan el vapor están: la formación de espuma. Esta puede llenar total o parcialmente los espacios del vapor en la caldera. El arrastre de pequeñas partículas procedentes de la caldera es comúnmente el factor determinante en la elección del procedimiento por utilizar para evitar la contaminación del vapor.

El arrastre puede ser causado por medios mecánicos o químicos:

Mecánicos

- Diseño de la caldera
- Operación de caldera con sobre carga
- Altos niveles de agua

Químicos

- Exceso TSD
- Exceso de alcalinidad
- Contaminación (grasas, etc.)

El arrastre puede ser controlado utilizando antiespumantes.

2.4.2.11 Antiespumantes del agua de caldera

“Espuma es una masa de burbujas creada cuando un tipo particular de gas es dispersado dentro de un líquido, y la dispersión es estabilizada. Como resultado, películas fuertes de líquido rodean las burbujas.”³

Los líquidos puros raramente forman espuma. Un contaminante debe ser agregado para producir una dispersión de gas líquido estable. Tal compuesto es usualmente un agente activo de superficie (surfactante). Este reduce la tensión superficial del líquido y promueve una capa en la superficie; de una composición diferente a la del resto del líquido. Esta capa, actuando como un estabilizador (“amortiguador”) previene la coalescencia natural de burbujas de gas dispersas en el líquido.

2.5 Características físico químicas de los fosfatos y sulfitos

2.5.1 Fosfatos

El fósforo se encuentra en las aguas naturales y residuales casi exclusivamente en forma de fosfatos, clasificados en: ortofosfatos, fosfatos condensados piro, meta y otros polifosfatos y ligados orgánicamente. Se presentan en solución, partículas o dentritus, o en los cuerpos de organismos acuáticos. Estas formas del fosfato surgen de varias fuentes.

Cantidades pequeñas de algunos fosfatos condensados se añaden a algunos suministros de agua durante el tratamiento y se pueden añadir cantidades mayores cuando el agua se utiliza para lavar ropa o en otras tareas ya que estos son los componentes principales de muchos preparados comerciales para la limpieza. Los fosfatos se utilizan ampliamente en el tratamiento de aguas de calderas. Los ortofosfatos aplicados como fertilizantes a la tierra cultivada agrícola o residencial son arrastrados a las aguas superficiales con las lluvias y, en menor proporción, con la nieve derretida.

Los fosfatos orgánicos se forman principalmente por procesos biológicos. Son llevados al alcantarillado por residuos corporales y alimentos. También se pueden formarse a partir de ortofosfatos durante los procesos de tratamiento biológico o por recibir la carga biológica del agua.

El fósforo es esencial para el crecimiento de los organismos y puede ser el nutriente limitador en la productividad primaria de un cuerpo en el agua. Cuando se descarga aguas residuales brutas o tratadas, drenados agrícolas o ciertos residuos industriales que contengan fósforo a efluentes hídricos, puede estimular el crecimiento de micro y macroorganismos acuáticos fotosintéticos en cantidades molestas (eutrofización).

Los fosfatos pueden aparecer también en los sedimentos de fondos y en cienos biológicos, tanto en formas inorgánicas precipitadas como incorporados a compuestos orgánicos.

2.5.2 Sulfitos

Las sales solubles de sulfuro se disocian en el agua formando iones sulfuro, los que reaccionan con los iones hidrógeno para formar el ion hidrosulfuro (HS^-) o el hidrógeno sulfurado o ácido sulfhídrico (H_2S). Las concentraciones relativas de estas especies dependen del pH del agua y, en lo que respecta al ácido sulfhídrico, su concentración aumenta al disminuir el pH. El ion sulfuro está presente en concentraciones apreciables por encima del un pH 10.

Los sulfuros también se encuentran en los desechos industriales provenientes de: plantas de petróleo, plantas petroquímicas, plantas químicas, sistemas de abastecimiento de gas, fábricas de papel, plantas de agua pesada y curtimbres. Los sulfuros se originan por las bacterias reductoras de sulfatos. El crecimiento de bacterias reductoras de sulfatos en los sistemas de distribución puede ser causa importante de los problemas de sabor y olor en el agua potable.

Los iones sulfito (SO_3^-) pueden aparecer en calderas y en las aguas de alimentación de calderas, en aguas naturales o residuales, en diluyentes de plantas de tratamiento. El exceso de ion sulfito en las aguas de calderas es perjudicial porque rebaja el pH y favorece la corrosión. El control del ion sulfito en el tratamiento y descarga de aguas residuales tiene importancia ambiental debido a: su toxicidad para los peces y otras formas de vida acuática y su rápida demanda de oxígeno.

2.6 Metodología experimental

La metodología de investigación se realizó de la siguiente forma:

2.6.1 Elección del lugar a realizar los muestreos del agua de purga de calderas pirotubulares

El muestreo se realizó en la ciudad de Guatemala, y consiste en tomar muestras simples del agua antes mencionada.

2.6.2 Elección de la población

El universo estadístico se tomo del libro del Departamento de Estadística Nacional, del que se incluyeron las siguientes industrias:

- Lavanderías
- Téxtiles
- Ingenios azucareros
- Industria de alimentos (jaleas, embutidos, aceites, etc.)
- Industrias jaboneras

Por ser industrias que utilizan vapor en sus procesos industriales, se asume que por lo menos tienen una caldera pirotubular. El universo muestral corresponde a 895 unidades todas ubicadas en el departamento de Guatemala. (para más detalles consultar Centro de Estadística Nacional).

2.6.3 Análisis estadístico

La evaluación estadística se realizó así:

Debido a lo grande del universo muestral (N) se asume una distribución normal, de la cual se eligió una muestra (n) de la siguiente forma:

De la distribución se elige, al azar, aquella muestra con una desviación estándar de 4 mg/l, con un promedio muestral que no sobrepase ∓ 2 mg/l del promedio poblacional, con una confiabilidad del 95 %

$$p(-2 \leq x - \mu \leq 2) = 0.95$$

$$N = 895$$

$$n = ?$$

$$\sigma = 4 \text{ mg/l}$$

$$n = \left[\left(\frac{z * \sigma}{x - \mu} \right)^2 + \frac{1}{(N - 1)} \right] * (N - 1) = 15.12$$

donde

n = al número de muestras a tomar

σ = a la desviación estándar

$x - \mu$ = es la diferencia entre el promedio muestral y el promedio poblacional

z = es un escaler que tiene relación directa con la probabilidad (ver ref. 11)

En donde la muestra a elegir como mínimo es de 16 unidades.

En las muestras de agua de purga de dichas calderas se determinaran las concentraciones de sulfitos y fosfatos; como producto del acondicionamiento interno del agua de alimentación de calderas pirotubulares.

La clasificación final de toda la información experimental recopilada se realizó tomando en cuenta la concentración de los parámetros antes mencionados, así como los volúmenes del agua de purga.

2.6.4 Toma de muestras

Procedimiento de la toma de muestra del agua de purga de caldera pirotubular

Paso 1

En un recipiente plástico o de vidrio, se toma la muestra de agua de caldera, de la purga central de la misma. (análisis in situ)

Paso 2

Para los análisis químicos de determinación de sulfitos y fosfatos seguir el procedimiento indicado en la sección 2.6.6.

2.6.5 Análisis químico de las muestras

Se analizaran las concentraciones de sulfitos y fosfatos en el agua de purga. En el lugar de la toma de muestra, se utilizaran los métodos de la siguiente sección, los cuales están basados en los métodos estándar para el análisis de agua superficial.

Los parámetros mencionados anteriormente se determinaron utilizando análisis químico marca MERCK, los cuales tienen reconocimiento internacional (compatibles con los métodos estándar ver apéndice 5).

2.6.6 Determinación de la concentración de sulfitos y fosfatos en el agua de purga de calderas pirotubulares de sistemas de producción de vapor

2.6.6.1 Determinación de la concentración de sulfitos en el agua de purga de caldera

Información del método utilizado:

Número de artículo 111148

Procedimiento para la determinación de sulfitos

1. Lavar la probeta con el agua a investigar y llenarla hasta la marca de 5 ml.
2. Añadir dos gotas del reactivo 1 y dos gotas del reactivo 2 y agitar (ver apéndice 5 solución de EDTA y H_2SO_4 en la determinación yodométrica de sulfitos).
3. Colocar la pipeta de valoración sin roscar y titulando lentamente de la jeringa. Llenar el tubo de goteo con la solución de valoración, hasta que el borde inferior de la junta negra del embolo coincida con la señal de la escala 0 mg/l.
4. Sacar la pipeta de valoración y escurrir brevemente rozando la punta del cuentagotas. Añadir luego la solución valorante (KI-KIO₃), gota a gota, hasta que el color de la solución cambie de incoloro a azul.
5. Leer el contenido de sulfito sódico del agua en mg/l en la escala de la pipeta de valoración.

2.6.6.2 Determinación de la concentración de fosfatos en el agua de purga de caldera

Información del método utilizado:

Número de artículo 114840

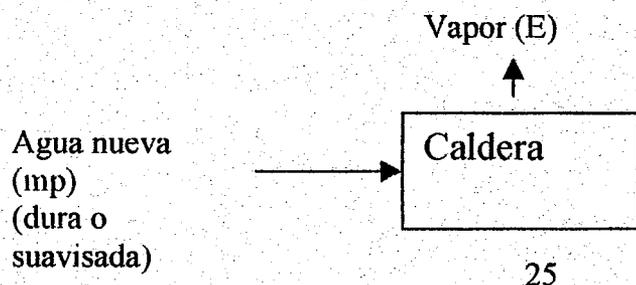
Procedimiento para la determinación de fosfatos

1. Toma de muestra: Llenar ambos tubos con 6 ml de solución problema.
2. Adición del reactivo P-AH (Solución sulfúrica con vanadato de amonio y heptamolibdato): Una carga de jeringa (0.7 ml) al tubo derecho.
3. Comparación del color. Ver el disco de comparación de color amarillo (ácido molibdovanadatofosfórico) y la relación que tiene con la muestra problema. Determinar la cantidad de fosfatos por tabla en el quit de análisis.

Para los pasos detallados de los procedimientos de análisis químico ver apéndices 5.

2.6.7 Determinación de la cantidad de purga hecha en una caldera

Para calcular la cantidad de agua que es purgada en una caldera es necesario conocer en general el balance de masa del agua en la caldera,



Balance de masa para el agua

↓ Purga (P)

$$MP = E + P$$

Donde

$$E = 34.5 \text{ lb / hr-hp} * \text{Caballaje de la caldera (hp reales)}$$

2.6.7.1 Cálculo del caballaje de la caldera

Tabla I. Factores de consumo de combustible

Diesel	0.295 gal / hr-hp
Bunker (6)	0.275 gal /hr-hp

Ejemplo

Características de la caldera

Hp nominal = 300 hp

Consumo de bunker = 41.67 gal / hr

Hp reales = (41.67 gal / hr) / (0.275 gal / hr-hp) = 150 hp

2.6.7.2 Cálculo de la cantidad de agua de purga

$$\begin{aligned} \text{Purga (P)} &= \text{libras de vapor generado por hora} / (\text{ciclos de concentración} - 1) \\ &= E (\text{lb / hr}) / cc - 1 \end{aligned}$$

Donde:

cc = cuyo valor está entre 4 a 7, de la siguiente relación:

cc = concentración de cloruros en la caldera / concentración de cloruros en el agua de alimentación de la caldera

Los ciclos de concentración pueden estar referidos cloruros o sílice presente en la caldera (ver ref. 5).

2.6.7.2.1 Conversión de unidades dimensionales

En la sección 2.6.7.2 se determinó la cantidad de purga en una caldera, dicho resultado tiene dimensionales de libras de vapor por hora. Para determinar el caudal de agua los resultados obtenidos según la sección 2.6.7.2. deben manipularse de la siguiente forma:

Volumen de agua / h = P(lb vapor/ hora) * volumen específico del vapor * volumen específico de la evaporación * 1 ft³ / (62.43 lb)

2.6.7.2.2 Cantidad de sulfitos y fosfatos descartados en el agua de purga anualmente

La cantidad promedio de la sustancia por evaluar (sulfito o fosfatos con dimensionales de mg / l) se multiplica por la cantidad de purga (en l/ hora) por el factor de conversión. Esto se hace para determinar la cantidad de sustancia en kg / año producidas por las industrias de la ciudad de Guatemala de la siguiente forma:

Promedio conc. / l * purga promedio (l / h) * horas trabajadas por día * días trabajados al
año * 1 gr / 1000 mg * 1 kg / 1000 gr

3. RESULTADOS

Tabla II. Resultados de las concentraciones de las muestras de sulfitos, fosfatos, y purgado por hora para cada una de las muestras tomadas de calderas pirotubulares de la ciudad de Guatemala.

Caldera	Potencia instalada	Potencia real	Presión de vapor en la caldera	Libras de vapor producidas	Ciclos de concentración	Flujo másico purga	Caudal de la purga	Caudal de la purga	SULFITO [SO ₂] concentración	FOSEATOS [PO ₄] ³⁻ concentración	SULFITO en el agua de la purga Flujo másico	FOSFATOS en el agua de la purga Flujo másico	Tratan el agua de desecho producida en la purga
#	hp	hp	psi	lb/h		lb vapor/h	ft ³ /h	l/h	mg/l	mg/l	mg/h	mg/h	Si/No
1	15	7.5	90	258.75	6	52	0.01608	0.4553	6.5	9.2	29.6	4.2	No
2	15	12	95	414	6	83	0.01635	0.4629	16	27.6	7.4	12.8	No
3	15	12	100	414	6	83	0.01594	0.4551	15	36.8	6.8	16.7	No
4	15	12	110	414	6	83	0.01609	0.4554	15.6	61.3	7.1	27.9	No
5	100	85	280	2932.5	6	587	0.01653	0.4680	13.5	36.8	6.3	17.2	No
6	100	80	120	2760	6	552	0.01651	0.4673	15	49.1	7.0	22.9	No
7	100	80	200	2760	6	552	0.01659	0.4697	5.5	9.2	2.6	4.3	No
8	100	40	250	1380	6	276	0.03947	1.1176	16	4.6	17.9	5.1	No
9	200	160	80	5520	6	1104	0.01619	0.4583	5.9	123	2.7	56.2	No
10	250	200	80	6900	6	1380	0.01619	0.4583	54	49.2	24.7	22.5	No
11	250	200	185	6900	7	1150	0.01608	0.4552	20	37.8	9.1	17.2	No
12	300	240	95	8280	6	1656	0.01503	0.4256	18.6	25.3	7.9	10.8	No

Cont. Tabla II

Caldera	Potencia instalada	Potencia real	Presión de vapor en la caldera	Libras de vapor producidas	Ciclos de concentración	Flujo másico purga	Caudal purga	Caudal purga	SULFITO [SO ₂] concentración	FOSFATOS [PO ₄ ⁻³] concentración	SULFITO purga Flujo másico	FOSFATOS purga Flujo másico	Tratan el agua de desecho producida en la purga
#	hp	hp	psi	lb / h		lb vapor / h	ft ³ / h	l / h	mg / l	mg / l	mg / h	mg / h	Si / No
13	300	240	230	8280	6	1656	0.01668	0.4722	15.5	34.7	7.3	16.4	No
14	400	320	120	11040	7	1840	0.01651	0.4673	22	38.9	10.3	18.2	No
15	500	400	250	13800	6	2760	0.03947	1.1176	9	61.3	10.1	68.5	No
16	600	510	280	17595	7	2933	0.01653	0.4680	14.5	36.9	6.8	17.3	No
							Promedio ± σ	0.54 ± 0.15	20.1 ± 16.15	40.1 ± 27.67			

Tabla III Cantidad de sulfitos y fosfatos descartada en los efluentes industriales por año.

Sulfitos	Fosfatos
84.127 kg / año	168.0186 kg / año

Gráfico No. 1. Clasificación de las caldera pirotubulares según la cantidad de fosfatos en el agua de purga con un rango de concentración de 20 a 40 mg/ l



Gráfico No. 2. Calderas pirotubulares que trabajan con un rango de concentración de sulfitos de 5 a 10 mg / l en el agua de purga



4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el agua de purga de calderas pirotubulares se determinó que las concentraciones promedio de sulfitos y fosfatos era de 20.1 mg / l y de 40.1 mg / l respectivamente. Dichos datos, aunados a la ausencia de tratamiento del agua de desecho en las industrias visitadas, revelan que el tratamiento químico en el agua de alimentación de calderas pirotubulares sí contribuye al vertido de sulfitos y fosfatos en los efluentes de las industrias. Estas utilizan acondicionamiento del agua para sistemas de producción de vapor (calderas) para disminuir la corrosión e incrustación por medio de sustancias químicas (sulfitos y fosfatos respectivamente).

En la evaluación de los datos obtenidos en la fase experimental, concernientes a las concentraciones de sulfitos y fosfatos, se obtuvo que la desviación estandar de la concentración de sulfitos fue de ± 16.15 mg / l y de fosfatos fue ± 27.67 mg / l. Esto indica que existe una dispersión amplia de las concentraciones de sulfitos y fosfatos en el agua de purga de caldera pirotubulares monitoreadas, por consiguiente no existe un control en la dosificación de las sustancias mencionadas anteriormente.

Según la referencia # 5 las concentraciones estándar de sulfitos en el agua de purga de caldera, para evitar la corrosión, generalmente oscilan entre 5 a 10 mg / l. De los resultados obtenidos en la fase experimental el 58 % de las concentraciones obtenidas difieren del rango recomendado. El rango recomendado por la referencia # 5 de fosfatos presentes en el agua de purga, para disminuir las incrustaciones, es de 10 a

20 mg / l; al compararlo con los resultados de la fase experimental, se determinó que el 81% de los resultados son superiores respecto a la concentración de fosfatos. (ver gráfico 1 y 2 en la sección de resultados).

La recomendación propuesta en la referencia # 5, en lo que respecta a concentraciones de sulfitos y fosfatos en la purga del agua de caldera, está planteada para evitar que la cantidad de sustancias mencionadas, en el lecho de la caldera, sean demasiado pequeñas produciendo incrustación y/o corrosión. Además de evitar que se desperdicie reactivos químicos, que a la larga representara un gasto innecesario. Con base a lo anterior y revisando los resultados obtenidos en la fase experimental se pudo determinar que las industrias visitadas están incurriendo en gastos innecesarios debido a la descarga desmedida de sulfitos y fosfatos, en sus efluentes.

Para evitar el desperdicio de reactivos (costo innecesarios), se debe contar con un control estricto de las sustancias químicas utilizadas en protección de las calderas pirotubulares, en la concierne a corrosión e incrustación. Esta labor realizada por personal capacitado que tenga conocimientos en los sistemas de producción de vapor, se podrá optimizar recursos, lo cual ayuda a disminuir costos para las industrias y disminuir la cantidad en que son vertidos a los efluentes, los sulfitos y fosfatos.

Al evaluar los resultados de la fase experimental se determinó que la cantidad de purga hecha en una caldera depende de varias variables, siendo las más importantes:

- La cantidad de vapor requerido por el proceso en el cual se utilice un sistema de producción de vapor (caldera).

- Las características físico químicas del agua de alimentación al proceso de producción de vapor (ciclos de concentración).

- La potencia de la caldera utilizada (caballaje de la caldera).

Al final de la fase experimental se determinó que las calderas pirotubulares de producción de vapor y el acondicionamiento del agua de alimentación de las mismas, producen aproximadamente 84 kg de sulfitos y 168 kg de fosfatos, anualmente; en la ciudad de Guatemala. Estos son vertidos a los efluentes industriales. El reglamento 60-89 de límites máximos permisibles de contaminación creada por CONAMA, no contempla ni regula las características químicas de los efluentes de los sistemas de producción de vapor, con lo cual las cantidades de sustancias vertidas en los efluentes no se caracteriza como falta.

En la fase de investigación se constató que no existe ninguna regulación de las características químicas de los efluentes de los sistemas de producción de vapor en Guatemala, a pesar de que el acondicionamiento del agua de alimentación de calderas pirotubulares sí contribuye a adicionar una cantidad fuerte de sulfitos y fosfatos (84 kg y 168 kg anuales respectivamente) a los efluentes industriales.

CONCLUSIONES

1. El tratamiento del agua de alimentación de calderas pirotubulares en la ciudad de Guatemala contribuye a la adicción de sulfitos (20.1 ± 16.15 mg / l) y fosfatos (40.1 ± 27.67) en los efluentes industriales que utilizan calderas, como sistemas de producción de vapor.
2. La cantidad de sulfitos y fosfatos presentes en la purga del agua de calderas pirotubulares excede el rango de 5 a 10 mg / l de los sulfitos en el 81 % de las muestras, y el de 10 a 20 mg / l de los fosfatos en el 37 % de las muestras analizadas.
3. Las calderas pirotubulares de producción de vapor en la ciudad de Guatemala no cuentan con ningún tipo de tratamiento o manejo del agua residual que producen.
4. En la ciudad de Guatemala no existe ninguna legislación que regule los límites máximos permisibles de sustancias químicas en los efluentes de los sistemas de producción de vapor.

RECOMENDACIONES

1. Evaluar otras opciones que protejan los sistemas de producción de vapor y que, al mismo tiempo, no afecten al medio ambiente. Como los sistemas de absorción de gases y sistemas de remoción de dureza por magnetismo.
2. Evaluar los costos y hacer un análisis comparativo entre los sistemas tradicionales para evitar la corrosión, incrustación (sulfitos y fosfatos), desgaseadores y eliminadores de dureza por magnetismo.
3. Evaluar el impacto ecológico que produce el flujo de sulfitos y fosfatos que se producen en la ciudad de Guatemala por el acondicionamiento del agua de alimentación de calderas pirotubulares.
4. Evaluar la implementación de incentivos para aquellas industrias que aplican la tecnología limpia en sus sistemas de producción de vapor.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

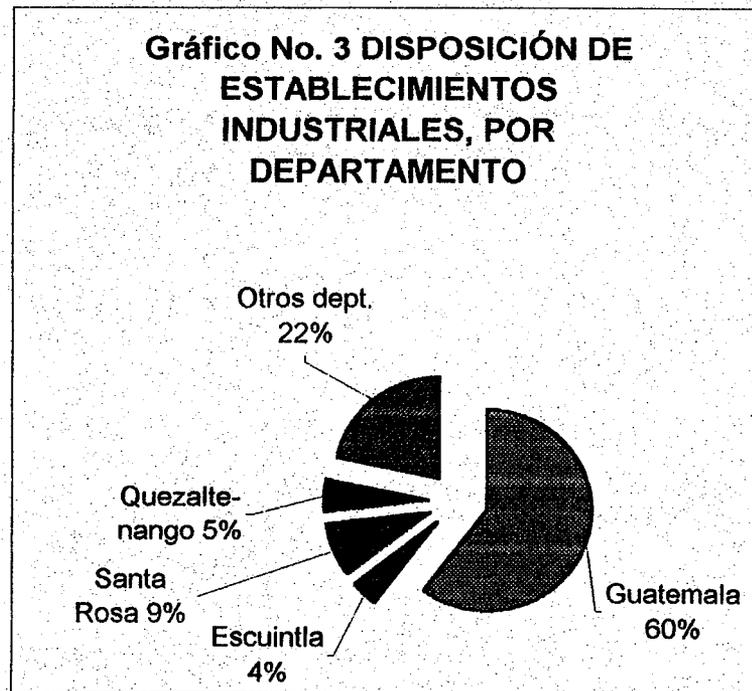
1. American Society for Testing and Material, **Manual del agua para usos industriales.** (México: Editorial Limusa, 1982), pp. 25-33.
2. Drew Chemical Corporation. **Principles of industrial water treatment.** (5a. ed. Estados Unidos de Norteamérica: Editorial New), pp. 19-21.
3. José Juárez M. "La dinámica del tratamiento de agua", Tesis de Ing. químico, Guatemala, Universidad de San Carlos de Guatemala. Facultad de Ingeniería, 1988.
4. Donald Kern. **Proceso de transferencia de calor.** (19a. ed. México: Editorial Limusa, 1986), pp. 356-450.
5. Danilo Lopez R. "Acondicionamiento de agua industrial". Tesis de Ing. mecánico industrial, Guatemala, Universidad de San Carlos de Guatemala. Facultad de Ingeniería, 1988.
6. Erick Miranda C. "Efectos de los distintos tratamientos de agua de alimentación y tiempo de uso en servicio, en la prolongación de la vida útil de operación de las calderas en la ciudad de Guatemala". Tesis de Ing. químico, Guatemala, Universidad de San Carlos de Guatemala. Facultad de Ingeniería, 1986.
7. Nalco. **Manual del agua.** (México: Editorial Mcgraw-Hill, Tomo III, 1990), pp. 39-2 a 39-24.
8. Perry, R. Chilton, H. **Manual del ingeniero químico.** (5a. ed. México: Editorial Mcgraw-Hill, 1986), pp. 3-1 a 9-56.

9. Alberto Rodas. "Efectos del mantenimiento y tratamiento del agua y combustible sobre la operación de calderas pirotubulares". Tesis de Ing. químico. Guatemala, Universidad de San Carlos de Guatemala, Facultad de Ingeniería, 1,987.
10. Sandoval A. Erik. "Automatización en el control de sólidos disueltos, residuales químicos y régimen de purga en calderas pirotubulares". Tesis de Ing. químico. Guatemala, Universidad de San Carlos de Guatemala. Facultad de Ingeniería, 1,993.
11. R. Walpole. **Probabilidad y estadística**. (4a. ed. México: Editorial Mcraw-Hill, 1997), pp 143- 372.

APÉNDICE

Apéndice 1

Justificación de la elección del departamento de Guatemala como el universo para toma de una muestra de 16 calderas pirotubulares. (ver metodología, cálculo del espacio muestral).



Fuente: Instituto Nacional de Estadística

Apéndice 2

Determinación de la existencia de corrosión o incrustación en una caldera por medio del índice de Langelier.

Langelier desarrolló un método para predecir el pH a saturación (llamado pHs) de cualquier agua. Si el pH real del agua está por debajo del nivel calculado (pHs), el agua tiene un índice de Langelier negativo, y disolverá al CaCO_3 . Generalmente esto se interpreta indicando que el agua puede corroer el acero si se encuentra oxígeno presente. Si el pH medido excede el pHs, el índice de Langelier es positivo. Estando saturada con CaCO_3 , es probable que sedimente produciendo incrustaciones. Cuanto mayor es la desviación del pH real del pHs, más pronunciada es la inestabilidad. El pHs a saturación y el índice de Langelier pueden determinarse a partir del análisis de aguas con referencia 7.

$$\text{Índice de Langelier} = \text{pH} - \text{pHs}$$

Tabla IV Tabla descriptiva del índice de Langenier

índice de Langelier	significado
-	Corrosión en la caldera
+	Producción de incrustaciones en la caldera

Apéndice 3

Tabla V Tabla de solubilidad del carbonato de calcio, magnesio y sulfato de calcio (CaCO₃, MgCO₃ y CaSO₄).

Compuesto	25 °C	100 °C
CaCO ₃	0.0014	0.0002
CaSO ₄	0.298	0.169
MgCO ₃	0.0106	0.0011

fuelle: Manual del Ingeniero Químico

Perry, solubilidad, 3-18

Los datos están representados como:

partes en peso / 100 parte peso disolvente

Apéndice 4
Tabla VI

El tratamiento del agua de alimentación de caldera es muy variado, y depende de las sustancias que se encuentren presentes en ella (ya sea en forma de partículas suspendidas o material disuelto). A continuación se presentan los tratamientos comúnmente utilizados para agua de alimentación en sistemas de producción de vapor.

Impureza por remover	Tratamiento de aguas a aplicar									
	Adición directa de alguna sustancia Nota 1	Coagulación / floculación	Separación sólidos / líquidos	Precipitación	Adsorción	Intercambio iónico	Evaporación	Desgasado	Separación por membrana	
Sólidos suspendidos	NF	10 mg / l	menor de 1 mg / l	10 mg / l						
Dureza	NF	NF	NF	Remoción parcial Nota 2	NF	0 - 2% Nota 3		Nota 5		
Alcalinidad	Puede disminuirse hasta 0, o aumentarse según las necesidades	Nota 7	NF	Remoción parcial Nota 2	NF	Nota 8		NF		
Silíce	NF	Remoción ligera	Remoción ligera	Remoción parcial Nota 9	Remoción parcial Nota 9	Nota 10	Nota 4	NF	Nota 6	
Sólidos disueltos (TSD)	Puede aumentar Nota 11	NF	NF	Remoción parcial Nota 2	NF	Nota 12		NF		
Productos orgánicos	Nota 13	Remoción parcial Nota 13	NF	Remoción parcial Nota 13	5 - 10%	Remoción parcial Nota 14		NF		
Gases	Pueden disminuirse hasta 0	Pueden aumentar Nota 8	NF	Nota 15	Nota 16	Nota 8		Nota 17		

Notas de la tabla VI.

1. Adición directa es la aplicación de un producto químico directamente al agua, donde los subproductos se quedan en solución.
2. En el Proceso de precipitación, la dureza puede reducirse en una cantidad controlada, dependiendo de la dosificación de la cal. En el ablandamiento parcial con cal sólo se remueve el Calcio. Esto se logra añadiendo sólo la cal necesaria para que reaccione con la alcalinidad de bicarbonato más el CO_2 libre. La dureza de Calcio después del tratamiento es de aproximadamente de 35 mg / l en frío, y 15 – 20 mg / l en caliente.

La reducción del Calcio iguala a la reducción de la alcalinidad, ya que el CaCO_3 se forma como un precipitado. Una remoción más completa de la dureza requiere la adición de bastante cal para que reaccione tanto con el magnesio como con la alcalinidad de bicarbonato y con el CO_2 libre. En este caso, si la alcalinidad del agua cruda excede a la dureza total, el Ca residual es de aproximadamente 35 mg / l en frío, y de 15 – 20 mg / l en caliente; si la dureza excede a la alcalinidad, entonces el CO_3 después del tratamiento es de 35 mg / l en frío y de 12 – 20 mg/l en caliente.

El magnesio residual es aproximadamente de 30 ppm en frío y de 2 – 3 mg / l en caliente, cuando se añade exceso de cal para producir una alcalinidad de hidróxido de 10 mg/l. La reducción de los sólidos totales es igual a la reducción de dureza con una reducción coincidente con el sílice y la materia orgánica.

3. Los residuos después del intercambio iónico varían con el análisis del agua, con la dosificación del regenerante y con el método de aplicación, así como con el arreglo de las unidades en el sistema. En el capítulo sobre intercambio iónico se muestran filtraciones típicas a través de un intercambiador de sodio regenerado con salmuera.

4. El reemplazo para un evaporador se trata, por lo general, ya sea adelante del evaporador o en el cuerpo del evaporador; el agua concentrada es semejante al agua de caldera, y el programa de tratamiento químico es como el tratamiento de la caldera.
5. Si el agua se desgasa, a de remover CO_2 . El balance químico puede perturbarse y la dureza puede precipitarse en el desgasador.
6. En el proceso de membrana, los sólidos que entran se mantienen en la corriente salina, a menos que se remuevan por pretratamiento. El grado de purificación varía en los análisis del agua y las características de la membrana, como la selectividad de iones.
7. La alcalinidad puede reducirse por coagulación con alumbre o con sales de hierro; puede aumentarse por el aluminato; puede mantenerse constante si la dosificaciones de alumbre y aluminato están balanceadas.
8. La alcalinidad se reduce mezclando los efluentes de las unidades de zeolita de sodio y de hidrógeno (tratamiento de corrientes divididas). Puede reducirse hasta cualquier residuo deseado. La reducción de la alcalinidad produce una concentración equivalente de gas CO_2 , que puede desgasarse hasta 5 – 10 mg/l a temperatura ambiente o hasta cero a 212°F (100°C).
9. La sílice residual puede predecirse a partir del análisis del agua y la dosificación de adsorbente aplicada en el proceso de tratamiento. Los residuos varían entre 90% en el proceso en frío y tan poco como 5% en el proceso en caliente, dependiendo del adsorbente añadido o del magnesio precipitado por el ablandamiento con cal.

10. La sílice se remueve en procesos de intercambio iónico sólo por resinas aniónicas de base fuerte regeneradas con cáustico. Si la unidad de resina aniónica seguida una zeolita de sodio, el residuo puede ser de 10% de la alimentación; si la unidad aniónica forma parte de un desmineralizador, puede lograrse residuos tan bajos como 0.01 mg/l.
11. Algunas reacciones, como la que tiene lugar entre el sulfito de sodio y el oxígeno, producen un subproducto soluble (sulfato de sodio) que aumenta los STD.
12. La reducción de los sólidos disueltos por intercambio iónico varía con los diferentes procesos de intercambio catiónico y aniónico. Con el tratamiento de zeolita de sodio, los STD no cambian en base equivalente de CaCO_3 ; Con la zeolita de hidrógeno de corriente dividida, H_2X , la reducción de los STD es igual a la reducción de la alcalinidad; con un desmineralizador, la remoción es esencialmente completa y los residuos dependen de la combinación de unidades en el sistema.
13. La materia orgánica se reduce tanto por coagulación / floculación como por ablandamiento con cal. El color de la materia orgánica por encima de 50 mg/l interfiere con el ablandamiento con cal a menos que se contrarreste por adsorción en carbón o por oxidación química. Es común obtener una remoción de materia orgánica de alrededor de 30 % en la clarificación en frío o en el ablandamiento con cal, y un 50 % de remoción en la precipitación de proceso caliente. Esta eficiencia de remoción varían con la selección de coagulantes, cloro, permanganato, o carbón activado pulverizado.
14. Algunas resinas especiales de intercambio iónico (como el carbón activado) pueden usarse para remover el color. Sin embargo, la materia orgánica tiende a acumularse en forma irreversible sobre las resinas de aniones, presentando serios problemas de operación. La materia orgánica debería removerse adelante del sistema de

desmineralización. La materia orgánica también interfiere con los procesos de membranas.

15. El dióxido de carbono se remueve por cal en los ablandadores de proceso frío y por desgasado en la sección de rocío de los ablandadores de proceso caliente, que también reduce el oxígeno disuelto hasta un residuo de alrededor de 0.5 mg/l. El H₂S puede removerse añadiendo un metal pesado precipitante, como una sal de hierro o de zinc.
16. Los gases que producen sabor y olor pueden removerse por carbón activado. El carbón remueve también el exceso de cloro, por medio de una reacción química.
17. Los desgasadores que usan aire para el despunte reducen el CO₂ y el H₂S en un 90 – 95 % si el pH se mantiene debajo de 7. Los desaeradores al vacío hacen lo mismo con el CO₂ y el H₂S y también reducen el O₂ disuelto hasta menos de 1.0 mg/l. Los desaeradores calentados con vapor remueven todo el CO₂ libre y reducen el O₂ disuelto hasta 0.005 mg/l.

Para más detalles de los tipos de tratamiento de agua para calderas revisar referencia 5.

Apéndice 5

Método estandar de análisis físico químico de la determinación de sulfitos y fosfatos en agua, los cuales equivalen a los kits marca Merck utilizados para determinar la concentración de dichas sustancias en el agua de purga de calderas.

5.1 Determinación de la concentración de sulfitos en el agua de purga de caldera

Reactivos

- a. Ácido sulfúrico: H_2SO_4 , 1 + 1
- b. Titulador de yoduro-yodato potásico, 0.0125 M: Disuelva 0.4458 g de KIO_3 anhidro GR (secado durante 4 h a 120°C), 4.35 g KI, y 310 mg de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) en agua destilada y diluya a 1000 ml; 1.00 ml = 500 microgramos de SO_3^-
- c. Ácido sufámico, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, cristalizado.
- d. Reactivo de EDTA: disuélvase 2.5 g de EDTA disódico en 100 ml de agua destilada.
- e. Indicador de almidón: a 5 g de almidón (de patata, raíces o soluble) en un mortero, se le agrega un poco de agua fría y se muele hasta formar una pasta. Se le añade mezclando agua caliente hasta completar un litro, se agita y se deja asentar toda la noche. Usar sobrenadante claro. Preservarlo agregándole 1.3 g ácido salicílico, o 4 g ZnCl_2 , o una combinación de 4 g propionato de sodio y 2 g de ácido de sódica aforando a un litro de solución.

Procedimiento para la determinación de sulfitos

- a. Toma de muestra: colecte una muestra fresca, tratar de minimizar el contacto con el aire. Enfríar la muestra (a una temperatura menor a los 50 ° C) inmediatamente deben agregar 1 ml de EDTA / 100 ml de muestra. Para muestras calientes enfríar a temperatura de 50 ° C o menor. No filtrar.
- b. Titulación: agrégar 1 ml de H₂SO₄, y 0.1 g NH₂SO₃H en cristales a un erlenmeyer de 250 ml o un recipiente similar. Exactamente medir de 50 a 100 ml de EDTA y colócar dentro de la muestra, ponerlo debajo de la bureta. Titular inmediatamente con la solución estandar de KI – KIO₃. Agitar el recipiente en forma de remolino, hasta que se obtenga un color azul permanente. Analizar un blanco, utilizando agua destilada en vez de la muestra.

Cálculo de la concentración de sulfitos

$$\text{mg SO}_3^- / \text{L} = (A - B) * M * 6 * 40,000 / \text{ml de muestra}$$

donde:

A = ml de solución titulante utilizada

B = ml de solución titulante utilizada en el blanco

M = molaridad de la solución de KI – KIO₃, solución titulante.

5.2 Determinación de la concentración de fosfatos en el agua de purga de caldera

Reactivos

- a. Solución de fenoftaleína acuosa.
- b. Ácido clorhídrico, HCl, 1 + 1. H₂SO₄, HClO₄, o HNO₃ pueden ser sustituidos por HCl. El tipo de ácido en la determinación no es crítico, pero la concentración al final es recomendable que sea de 0.5 N.
- c. Carbón activado. Remover las partículas finas enjuagar con agua destilada.
- d. Reactivo Vanadato – molibdato:
 1. Solución A: Disolver 25 g molibdato amónico, (NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O, en 300 ml de agua destilada.
 2. Solución B: Disolver 1.25 g metavanadato de amonio, NH₄VO₃, calentar hasta la ebullición en 300 ml de agua destilada. Enfríar y agregar 330 ml de HCl conc. Enfríar la solución B en un dispositivo de refrigeración, poner la solución A en la solución B, mezclar, y diluir a un litro.
 3. Solución estandar de fosfatos: disolver en agua destilada 219.5 mg de KH₂PO₄ anhidro y diluir a un litro; 1.00 ml = 50.0 microgramos de PO₄³⁻-P.

Procedimiento

- a. Ajustar del pH de la muestra: si el pH de la muestra es mayor que 10, agregue 0.05 ml (una gota) del indicador de fenofaleina a 50.0 ml de la muestra y diluir el color rojo con HCl 1 + 1 después de diluirlo en 100 ml.
- b. Remoción del color en la muestra: remover el color excesivo de la muestra, agitar 50 ml con 200 mg de carbón activado en un erlenmeyer por 5 minutos y filtrar para remover el carbón activado.
- c. Desarrollo del color en la muestra: poner 35 ml o menos de la muestra, que conteniendo 0.05 a 1.0 mg P, en un recipiente de 50 ml. Agregar 10 ml del reactivo vanadato – molibdato y diluir hasta la marca con agua destilada. Preparar un blanco, en donde los 35 ml de la muestra son sustituidos por agua destilada. Después de 10 minutos o más, leer la absorbancia de la muestra contra un blanco a una longitud de onda entre 400 a 490 nm, dependiendo de la exactitud deseada.
- d. Preparación de la curva de calibración: para los análisis de campo no es posible tener un espectrofotometro, por lo cual se cuenta con un disco de calibración, con el cual se determina la concentración de fosfatos.

Cálculos

$$\text{mg P/L} = \text{mg P (en 50 ml del volumen final) } * 1000 / \text{ml muestra}$$

En el análisis químico del agua de purga de caldera realizado IN SITU se utilizaron quit de análisis químico Merck, que es compatible a los dos métodos de análisis mencionados anteriormente para determinar sulfitos y fosfatos en el agua.