

Obtención de agua ultrapura en la industria mediante intercambio iónico

Ultrapure water production in the industry by ion exchange

Juvenal Cabezas Oruna¹

Resumen

El intercambio iónico es un conjunto de procesos que tienen por objeto eliminar al máximo los iones que contiene el agua para que, una vez tratada, sea usada en la industria para la producción de vapor y también en otras aplicaciones industriales. En estos procesos se usan "resinas" artificiales que tienen la capacidad de intercambiar selectivamente sus propios iones por los iones del agua. Luego de un tiempo de operación las resinas se agotan al haber entregado sus iones y pasan a la etapa de regeneración mediante reacciones con productos químicos. Las resinas son compuestos polimerizados fabricados principalmente de poliestireno, poliacrilato o poliamina, aunque las más usadas tienen como base al copolímero estireno-divinilbenceno. Existen cuatro tipos principales de resinas: catiónica fuerte, catiónica débil, aniónica fuerte y aniónica débil.

En este artículo se revisan los dos tipos de intercambio iónico: Ablandamiento y Desmineralización. El ablandamiento utiliza en forma general la resina catiónica fuerte de sodio que es colocada en un equipo llamado "Ablandador". En fábricas que requieren grandes volúmenes de agua ablandada es común tener dispuestos varios ablandadores que garantizan agua blanda todo el día, todos los días del año. Una vez que pasa por el ablandador, el agua tiene todavía una tendencia pequeña a formar incrustaciones, por lo que se le usa en la producción de vapor de baja presión. La desmineralización se usa cuando se quiere obtener agua ultrapura de cero ppm de dureza. Este tipo de agua la necesitan las plantas químicas, petroquímicas, de fertilizantes y refinerías de petróleo que requieren vapor de alta presión, así como las industrias farmacéutica, de alimentos, de electrónica, etc. La desmineralización implica dos procesos seguidos: el intercambio catiónico y el intercambio aniónico, y cada uno de estos procesos utiliza su propia resina. También se desarrollan en este artículo los procesos de regeneración de las resinas, la disposición de los equipos de intercambio iónico y los avances experimentados en esta tecnología debido a la investigación y desarrollo.

Palabras claves

Intercambio iónico, resina, regeneración, polímero, catión, anión, dureza, ablandamiento, ablandador, desmineralización, incrustación.

Abstract

Ion exchange is a set of processes that are intended to remove the most ions contained in water so that, once treated, it could be used in the industry for the production of steam and other industrial applications. These processes use artificial "resins" that have the ability to selectively exchange their own ions for the ions of the water. After a certain time operating, the resins run down because of delivering its ions and pass to a regeneration step by reacting with chemical products. Resins are polymerized compounds manufactured mainly of polystyrene, polyacrylate or polyamine, although the most used are based on the styrene-divinylbenzene copolymer. There are four main types of resins: strong cationic, weak cationic, strong anion and weak anion.

This article reviews the two types of ion exchange: Softening and Demineralization. The softening uses in an overall way the strong cationic sodium resin that is placed in a unit called "softener". In factories that require large volumes of softened water is common to have arranged several softeners to ensure water all day, every day of the year. After passing through the softener, the water still has a small tendency to form incrustations, this is why it is used in the production of low pressure steam. The demineralization is used to obtain ultrapure water with zero parts per million of hardness. This type of water is required by chemical, petrochemical and fertilizing plants and oil refineries that require high pressure steam, as well as the pharmaceutical, food, electronics industries, etc. Demineralization involves two continuous processes: cationic exchange and anion exchange. Each of these processes utilizes its own resin. This paper also develops the processes of regeneration of the resins, the use of the ion exchange equipment and the advances in this technology because of research and development.

Key words

Ion exchange, resin, regeneration, polymer, cation, anion, hardness, softening, softener, demineralization, incrustation.

Necesidad de agua ultrapura en la industria

El agua es usada prácticamente en casi todas las industrias porque es un poderoso disolvente y también, en gran cantidad, para transformarla en vapor. Generalmente la calidad del agua que se suministra a la industria no es necesariamente de la calidad que ella necesita. Por lo general contiene muchas sales en disolución que la hacen no apta para usarla en los procesos en forma de disolvente y vapor. Para superar esta dificultad y obtener el agua con la calidad que queremos, los ingenieros tenemos que utilizar las tecnologías de tratamientos de agua. Se trata de un conjunto de procesos aplicables al agua con el objetivo principal de eliminar o reducir su contenido de sales y obtener agua con los parámetros de calidad que requiere la industria. A la fecha las principales tecnologías para tratar el agua son filtración, cal-soda, ósmosis inversa e intercambio iónico y electrodiálisis. En este artículo nos ocuparemos del intercambio iónico como un medio para reducir o eliminar las sales que trae el agua.

Un aspecto importante en la industria es el cuidado del agua y su disponibilidad en volumen. El Perú tiene una industria muy variada concentrada en la costa, que es desértica y con poca disponibilidad de agua, lo cual lleva a optimizar el recurso, convirtiéndolo en un factor de costo notable en algunas actividades económicas. Si la fábrica está en una ciudad, recibirá agua del sistema que, en el caso de Lima, administra Sedapal. Si la industria está localizada fuera de la ciudad, tendrá que obtener el agua de una fuente cercana (río, lago) y llevarla hasta la fábrica. También puede optar por obtener agua del subsuelo. En todos los casos el agua tendrá un costo y, por lo tanto, se deberá ahorrar, recuperar y optimizar su uso.

Intercambio Iónico

Es un proceso de tratamiento de aguas que tiene por objeto eliminar al máximo los iones del agua para que sea usada en la industria y en otras actividades económicas. Este proceso utiliza "zeolitas" o "resinas" que, en forma económica, tratan aguas que preferentemente no contengan más de 500 partes por millón de sólidos totales disueltos o sales disueltas. En la medida en que las aguas van conteniendo más de 500 partes por millón de sales disueltas el proceso se vuelve paralelamente más antieconómico debido a que hay que usar cantidades cada vez más altas de productos químicos, principalmente por el uso de ácidos y álcalis durante la regeneración de las resinas usadas en la desmineralización.

La tecnología de intercambio iónico es usada mundialmente en sistemas que van desde (a) pequeños ablandadores de agua instalados en restaurantes, hoteles y todo tipo de industrias que necesitan producir vapor de baja presión, hasta (b) grandes desmineralizadores industriales instalados en industrias medianas y grandes que necesitan agua ultrapura para obtener productos electrónicos, químicos, petroquímicos y farmacéuticos, así como vapor de alta presión.

Mecanismo de Intercambio Iónico

Como se ha mencionado anteriormente, en el Intercambio Iónico se utilizan zeolitas o resinas con la finalidad de remover los iones del agua. En este proceso las resinas intercambian sus iones por los iones del agua. Es decir, las resinas de intercambio iónico tienen la capacidad de eliminar selectivamente los iones disueltos en el agua, cuando están en contacto con una solución acuosa. Los iones del agua, así captados, se mantienen unidos a la resina en forma temporal debido a una reacción química. Posteriormente estos iones son eliminados debido a otra reacción química cuando a la resina se le somete a una regeneración con productos químicos, acción que permite la recuperación de las características iniciales de las resinas.

La Figura N^o1 representa esquemáticamente el mecanismo de intercambio iónico. La resina se comporta como un electrolito cualquiera, con la particularidad que todos los grupos reactivos están unidos a un polímero insoluble que forma la matriz de la resina. La resina de intercambio iónico tiene, por ejemplo, iones sodio que va a intercambiar con los iones calcio del agua. En este proceso hay otros iones del agua que también intervienen, especialmente el magnesio, que junto con el calcio originan el caliche o sarro que se deposita en los equipos de intercambio de calor. En este intercambio hay que tener presente la valencia o carga eléctrica de los iones.

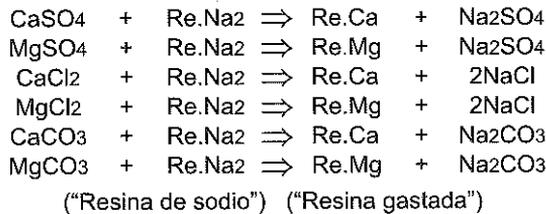
Tipos de Intercambio Iónico

Dependiendo de la calidad del agua que necesita la industria, será necesario eliminar solamente los cationes del agua, como el calcio y el magnesio para eliminar dureza, o podrá ser necesario eliminar todos los cationes y aniones para eliminar la dureza y los iones en disolución. Así se tienen dos tipos de Intercambio Iónico: Ablandamiento y Desmineralización.

1. Ablandamiento

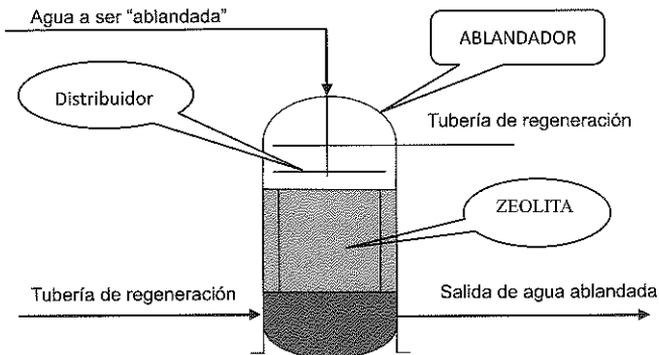
El objetivo del "ablandamiento" es reducir la "dureza" de las aguas. Es decir, reducir su contenido de iones calcio y magnesio. Actualmente se utiliza en forma general la **resina de sodio** (resina catiónica fuerte) que es colocada en un equipo llamado "**Ablandador**". A estas resinas las representaremos como $Re.Na_2$ para poder escribir las ecuaciones de ablandamiento. Ellas proporcionan suficiente cantidad de iones sodio para ser intercambiados por los iones calcio y magnesio del agua.

Cualquiera de las siguientes reacciones podría escogerse como representativa de las reacciones que suceden en el interior del "Ablandador":



Tal como se observa en estas reacciones, los iones calcio y magnesio son captados por las resinas. Los aniones que trae el agua pasan a formar parte de sales solubles y se mantienen en el agua. La Figura N°2 presenta al equipo de ablandamiento ("Ablandador") que es un tanque cilíndrico vertical con los controles necesarios e instrumentación suficiente para manejar el equipo de manera continua. En adición a las tuberías de entrada y salida de agua, se tiene tuberías adicionales para la fase de regeneración:

Figura N°2. Representación esquemática del Ablandador

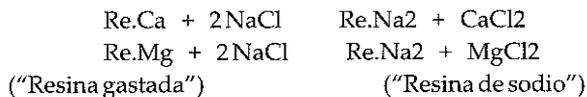


El ablandamiento del agua presenta ventajas técnicas y económicas: (1º) Debido a que el agua ablandada tiene bajo nivel de incrustación, también disminuye hasta en un 25% el gasto energético en procesos de transferencia de calor; (2º) Los servicios de lavado usan un tercio menos de detergentes y logran un 45% más de poder blanqueador; (3º) Se protege de incrustaciones a las tuberías, haciendo que las paradas por mantenimiento de los equipos de transferencia de calor sean más espaciadas, con los ahorros correspondientes.

En fábricas que requieren grandes volúmenes de agua ablandada es común tener dispuestos dos, tres y hasta cuatro ablandadores. Son diseños que garantizan agua blanda las 24 horas del día y los 365 días del año. En estos sistemas habrá un tanque en regeneración o en stand-by en todo momento y los otros tanques estarán en funcionamiento. Una vez que pasa por el ablandador, el agua tiene todavía una tendencia pequeña a formar costras o caliche, por lo que se le usa en la producción de vapor de baja presión.

Regeneración de las resinas de sodio

Al efectuar su trabajo las resinas van perdiendo paulatinamente su capacidad de captación de iones calcio y magnesio debido a que van entregando sus iones a cambio de los iones del agua. Llega un momento en que ya no pueden "ablandar" y deben pasar a la fase de regeneración. El objetivo de la regeneración es restituir los iones perdidos de sodio. En el caso del "Ablandador" la regeneración se hace con una solución diluida de sal común, comúnmente llamada "salmuera". De acuerdo con las reacciones anteriores se produjo una resina gastada de calcio y/o magnesio que la hemos representado como Re.Ca ó Re.Mg. Las reacciones representativas de la regeneración serán entonces:



La duración de la regeneración está en alrededor de 1 hora. Los pasos para efectuar la regeneración son: retrolavado, reacción y enjuague. Todo este trabajo se efectúa utilizando la tubería de regeneración. En la fase de retrolavado se inyecta agua sin tratar por la parte inferior del ablandador, de tal manera que se agite y se lave la cama de resina en contracorriente; en la fase de reacción se inyecta una solución diluida de sal común y se efectúan las reacciones antes indicadas; y en la fase de enjuague se inyecta agua tratada para retirar los restos de sal y lavar la resina. La frecuencia con que se debe hacer la regeneración dependerá de la capacidad de diseño del ablandador y de la calidad del agua de alimentación. Por ejemplo, en una fábrica del norte del país se ablandan 100 GPM de agua que tiene 100 ppm de dureza hasta 4 ppm de dureza, usándose 35 pies³ de resina. Los datos típicos de proceso son:

Datos del ciclo de ablandamiento:

- Flujo de agua dura: 100 galones/minuto
- Dureza (entrada): 100 ppm
- Dureza (salida): 4 ppm
- Duración del ciclo: 12 horas

Datos del ciclo de regeneración (cada 12 horas):

- Retrolavado: Duración: 25 minutos. Flujo: 90 GPM.
- Reacción: Inyección de salmuera: 20 minutos. Flujo: 25 GPM.
- Enjuague: Duración: 30 minutos. Flujo de agua: 50 GPM.

2. Desmineralización

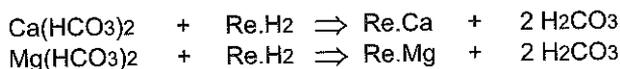
Es el tipo de Intercambio Iónico que se usa cuando se quiere obtener agua ultrapura de cero (0) ppm de dureza. Este tipo de agua la necesitan las plantas químicas, petroquímicas, de fertilizantes y refinerías de petróleo que requieren vapor de alta presión, así como las industrias farmacéutica, de alimentos, de electrónica, etc. La desmineralización implica dos procesos seguidos: el intercambio catiónico y el intercambio aniónico. Cada uno de estos procesos utiliza su propia resina, como la resina de hidrógeno Re.H2 y la resina alcalina Re.(OH)2.

Intercambio Catiónico

Es la primera parte de la desmineralización. Utiliza la resina de hidrógeno (Re.H2). Sus principales características son:

- Reduce la dureza, porque remueve los iones calcio y magnesio.
- Reduce los sólidos totales disueltos, debido a que se eliminan los iones del agua.
- El pH se torna ácido, porque los iones hidrógeno de la resina pasan al seno del agua.

Las principales reacciones del Intercambio Catiónico son:

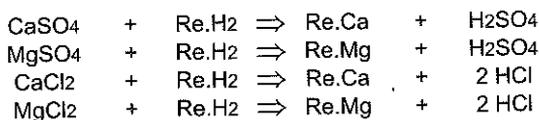


En estas dos reacciones se produce ácido carbónico H2CO3. Este es un compuesto muy inestable que fácilmente se descompone en agua y CO2:



El agua que se produce en esta reacción pasa a formar parte del agua que se está tratando en el intercambio catiónico. El gas dióxido de carbono genera una presión sobre todo el sistema, por lo que se tiene que eliminar mediante el equipo llamado desgasificador.

Otras reacciones del Intercambio Catiónico son:



“Resina de H” “Resina gastada” Acidos

Tal como se observa en estas reacciones, los iones calcio y magnesio son captados por las resinas, que entregan sus iones hidrógeno. Estos iones H^+ al encontrarse con los aniones del agua como el sulfato SO_4^- y el cloruro Cl^- , forman ácido sulfúrico y ácido clorhídrico respectivamente, muy diluidos en la corriente del agua que se está procesando, originando que esta corriente de agua tome un pH ácido que se neutraliza en el Intercambio Aniónico.

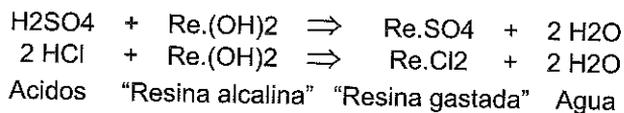
Intercambio Aniónico

Constituye la segunda parte de la desmineralización. Los intercambiadores aniónicos se usan en combinación con los intercambiadores catiónicos para desmineralizar completamente las aguas duras. El Intercambio Aniónico utiliza las llamadas resinas alcalinas, a las que denominaremos $Re.(OH)_2$.

Las principales características del Intercambio Aniónico son:

- Es utilizado para neutralizar el agua que sale ácida del Intercambio Catiónico debido a la formación de HCl y/o H_2SO_4 .
- No reduce la dureza, porque no remueve los iones calcio y magnesio.
- Reduce los sólidos totales disueltos, porque se elimina la sílice y el ión hidrógeno.
- El pH tiende a tornarse neutro, por la misma razón anterior.

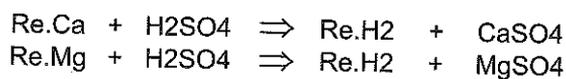
Las principales reacciones del Intercambio Aniónico se basan en la neutralización de los ácidos formados en el Intercambio Catiónico:



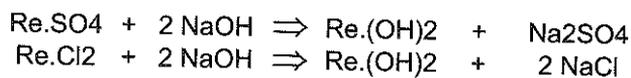
Como se observa, los compuestos ácidos son neutralizados por la resina alcalina formándose una resina gastada que debe regenerarse. También se producen moléculas de agua que van a formar parte del agua que se procesa.

Regeneración de las resinas de intercambio

Se deben regenerar tanto la resina de hidrógeno como la resina alcalina. La resina de hidrógeno, saturada con iones calcio y magnesio, se regenera con una solución diluida de un ácido fuerte, como el ácido sulfúrico. Las ecuaciones son:



La resina alcalina, saturada con iones sulfato y cloruro, se regenera con una solución diluida de una base fuerte, como el hidróxido de sodio. Las ecuaciones son:



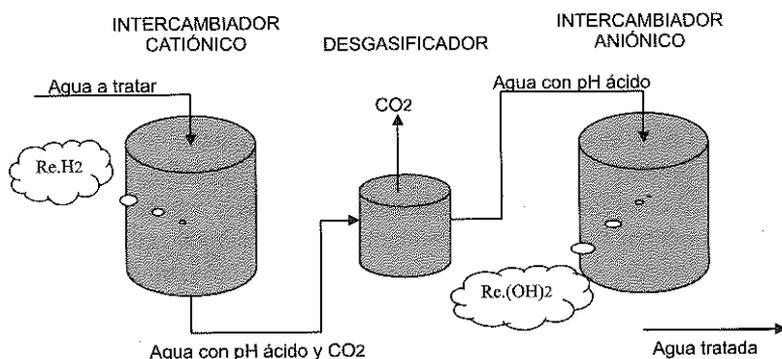
Las etapas de regeneración en cada uno de los intercambiadores iónicos de la desmineralización son similares al caso de la regeneración de la resina de sodio del ablandamiento: retrolavado, reacción y enjuague.

Equipo de desmineralización

La Figura N°3 muestra el equipamiento de la desmineralización que requiere, como equipos principales, un intercambiador catiónico, un intercambiador aniónico y un desgasificador. El desgasificador tiene como objetivo eliminar el CO_2 del sistema y despresurizar los equipos de desmineralización. En adición a las tuberías de entrada y salida de agua, los dos intercambiadores iónicos tienen tuberías adicionales para el proceso de regeneración en forma similar a lo visto en el caso del equipo de ablandamiento.

Una vez que pasa por el equipo de desmineralización, el agua tiene ahora una tendencia prácticamente nula a formar costras. Las características del producto son (1) dureza menor a 0.1 ppm y (2) mínima concentración de sólidos totales disueltos, debido a que los iones calcio, magnesio, bicarbonato, cloruro y sulfato han sido removidos.

Figura N°3. Equipo de Desmineralización



Avances en Investigación y Desarrollo

La mayoría de las resinas empleadas actualmente son sintéticas, basadas en el copolímero estireno-divinilbenceno, que es tratado apropiadamente para agregarle los grupos funcionales. La sulfonación da lugar a resinas catiónicas y la aminación a resinas aniónicas. Algunas resinas tienen una matriz acrílica en lugar de estirénica. El uso del copolímero estireno-divinilbenceno originó una gran expansión en los procesos de intercambio iónico: las cadenas de estireno se enlazan mediante el divinilbenceno y el contenido de éste último está relacionado en forma directamente proporcional

con la resistencia mecánica e inversamente proporcional con la porosidad del grano de resina. Técnicamente se busca (a) que la resina tenga una buena resistencia mecánica para que resista el trabajo en el equipo de intercambio iónico y no se desgrane, y (b) que la resina tenga una buena porosidad para que el agua penetre para efectuar el intercambio iónico pero sin debilitar estructuralmente al grano.

Los trabajos en investigación y desarrollo alrededor de las resinas se han centrado en la búsqueda de especificidad, es decir, encontrar resinas que intercambien iones con un catión o con un anión de manera selectiva. Los investigadores han basado sus esfuerzos en incorporar a la matriz de la resina distintos grupos funcionales que aumentasen su selectividad por un determinado compuesto iónico. Se han desarrollado así nuevas estructuras poliméricas: macroporosas, poliacrílicas, tipo gel, quelantes, etc., dando lugar a una serie de modernas resinas de intercambio iónico cuyo empleo en la industria ha sido enorme. La Tabla N°1 muestra las mejoras progresivas en la capacidad de intercambio iónico:

TABLA N°1. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO DE ZEOLITAS Y RESINAS

N°	Zeolita/Resina	Capacidad de intercambio Gr CaCO ₃ / Litro resina
1	Arena verde americana	6.90 - 9.15
2	Arena verde australiana	11.45 - 12.60
3	Silicato de aluminio y sodio	18.30 - 27.50
4	Carbón sulfonado	16.00 - 22.90
5	Resina base fenol-formaldehido	16.00 - 34.00
6	Resina base estireno	57.00 - 80.00

La mayor aplicación de la desmineralización se da en la obtención de agua ultrapura para la producción de vapor de alta presión. Aquí es necesario obtener agua exenta de iones. Si solamente se dispone de agua de río, de laguna o de pozo, que típicamente tienen más de mil partes por millón de sales, es necesario combinar el tratamiento haciendo pasar primero el agua por ósmosis inversa y luego por desmineralización. Antes de estos tratamientos es necesario una etapa de pre-tratamiento con inyección de cloro, regulación del pH y agregado de sulfito de sodio para eliminar el oxígeno del agua. Luego se efectúa el tratamiento con ósmosis inversa y posteriormente el tratamiento final mediante intercambio iónico que implica el intercambio con resina catiónica, desgasificador e intercambio con resina aniónica.

El sistema con dos columnas de intercambio iónico (que tienen una resina catiónica fuerte y una resina aniónica fuerte) se aplica en instalaciones de baja inversión, en las cuales son suficientes conductividades de agua tratada entre 5 y 20 microsiemens, y en donde la sílice no es un problema importante pudiendo contener de 0.02 a 0.15 ppm. Para aguas de alta alcalinidad y dureza se recomienda instalar una resina catiónica débil antes de la resina catiónica fuerte. Según sea la composición del agua pueden emplearse las cuatro resinas, en columnas independientes o dobles. Cuando se requieren calidades superiores de agua se usa un lecho mixto en el cual las resinas aniónicas y catiónicas, ambas fuertes, van mezcladas en una columna, actuando como un pulido final, consiguiéndose una agua con conductividad final menor a 1 microsiemens y concentración de sílice entre una y cinco milésimas de ppm.

Conclusiones

1. El agua contiene sales en diferentes concentraciones según su origen. No siempre la calidad del agua coincide con la que necesita la industria. Si no se retiran estas sales, se originarán problemas, por ejemplo, incrustaciones en los equipos de intercambio de calor. Mediante el intercambio iónico se reducen los iones que contiene el agua a dos niveles de calidad dependiendo del uso que se va a dar al agua tratada. Un primer nivel utiliza ablandadores para obtener agua que será transformada en vapor de baja presión y otros usos poco exigentes. Un segundo nivel utiliza desmineralizadores para obtener agua que será transformada en vapor de alta presión y otros usos muy exigentes en calidad como es el caso de las industrias químicas, petroquímicas, farmacéutica, electrónica, etc.
2. Los elementos que efectúan el intercambio iónico son las resinas, que tienen la propiedad de intercambiar sus iones por los iones del agua. Las resinas actúan selectivamente de forma que pueden preferir un ión sobre otro con factores relativos de afinidad de 15 ó más.
3. Originalmente se usó zeolitas naturales, es decir, silicatos complejos. Éstas han sido desplazadas por las resinas artificiales que tienen mayor capacidad de intercambio. Luego de un tiempo de operación las resinas se agotan y deben pasar a la etapa de regeneración mediante reacciones con productos químicos. Las resinas son compuestos polimerizados fabricados principalmente de poliestireno, poliacrilato o poliamina, aunque las más usadas tienen como base al copolímero estireno-divinilbenceno.
4. Debido a la mayor cantidad de equipos y controles industriales que tiene, y al hecho de manejar resinas y productos químicos, la desmineralización requiere mayor inversión y tiene costos operativos más altos, pero este aspecto está compensado con la gran calidad del agua que se obtiene para atender tecnologías y procesos de punta que requieren agua ultrapura sin dureza ni iones en disolución.
5. La investigación y desarrollo alrededor del intercambio iónico busca resinas que intercambien iones con un catión o con un anión de manera selectiva. Así, se incorpora a la matriz de la resina distintos grupos funcionales que aumentan su selectividad por un determinado compuesto iónico. Esto ha originado resinas con nuevas estructuras: macroporosas, poliacrílicas, tipo gel, quelantes, etc., que tienen hasta 10 veces más capacidad de intercambio que las zeolitas originales.
6. Debido a la importancia de esta tecnología para obtener agua pura para uso industrial, se sugiere que sea estudiada en uno de los cursos de carrera de la Escuela de Ingeniería Industrial de la Facultad de Ingeniería.

Referencias Bibliográficas

AUSTIN, GEORGE. "Manual de Procesos Químicos en la Industria". McGraw-Hill, 5ª Edición, México, 1989.

CABEZAS, JUVENAL. "Procesos Industriales". Separatas, Facultad de Ingeniería, Universidad Ricardo Palma, Lima, Marzo 2005.

CHANG, RAYMOND. "Química". McGraw-Hill, 10ª Edición, México, 2010.

CHIYODA Chemical Engineering & Construction Co., Ltd. "Water Treatment Technologies from Chiyoda". Catálogo 1000-15A-ID, Yokohama, Japan, Feb. 1987.

LEIDINGER, OTTO. "Procesos Industriales". Fondo Editorial de la Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, 1997.

www.aguanet.info/ION.htm

www.unitek.com.ar