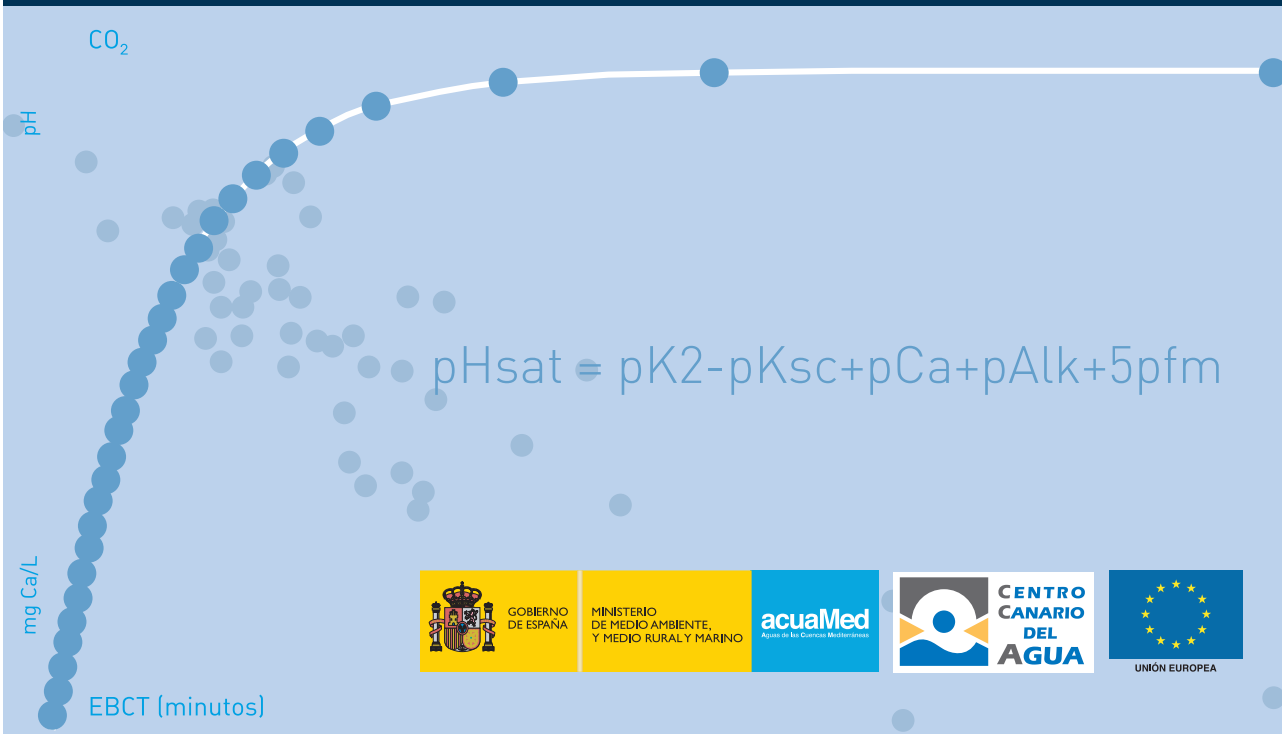
Manuel Hernández-Suárez

2ª edición
2nd edition

Guía para la remineralización de las aguas desaladas

Guideline for the remineralisation of desalinated waters



GOBIERNO DE ESPAÑA
MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE, Y MEDIO RURAL Y MARINO
acuaMed
CENTRO CANARIO DEL AGUA
UNIÓN EUROPEA

AGRADECIMIENTO

En primer lugar, agradecer a Acuamed la publicación de esta Guía en nombre mío y en el de la Fundación Centro Canario del Agua por darnos la oportunidad de realizar este trabajo.
Agradecerle a Jaime de Miguel por su supervisión y a Miguel García por su dedicación en la corrección del texto. También a Nicolas Urgoiti por sus útiles comentarios al texto original.
Nuestro agradecimiento a José Lázaro Arias y a Gonzalo Albaladejo del laboratorio de los Canales del Taibilla por su apoyo en los trabajos de muestreo y análisis de aguas. También a María Isabel Parra por su dedicación en los trabajos de campo y de laboratorio. Por último a John Kennedy por su excelente traducción al inglés.

Manuel Hernández-Suárez
Ph.D., M.Sc., Dipl. Ing.
Director de la Fundación Centro Canario del Agua
18 de noviembre de 2009

Nota aclaratoria a la 2ª edición:

En enero de 2010 se publicó la primera edición de esta Guía. Durante la revisión de la misma se ha constatado que el método empleado en el laboratorio para el análisis de la alcalinidad del agua de permeado no permitía determinar con precisión valores inferiores de 5 mg $CaCO_3$/L. Analizado este problema se observó que el valor medio de la alcalinidad del permeado que aparece en la Tabla 1.1 debiera ser del orden de 1,6 mg $CaCO_3$ en lugar de 6,6 mg $CaCO_3$.
Correspondientemente el contenido en CO_2 calculado estequiométricamente a partir del pH, la temperatura, la conductividad eléctrica y la alcalinidad debe de ser del orden de 8,5 mg CO_2/L en lugar de 36,1 mg CO_2/L como aparece en la Tabla 1.1.
Esta imprecisión en el método analítico sólo afecta a los valores de alcalinidad y contenido en CO_2 del agua de permeado pero no a los del agua remineralizada. Por tanto sólo algunas figuras y tablas, principalmente del Capítulo 1, se han visto afectadas.
Esta imprecisión no afecta, sin embargo, al objetivo de calidad del agua remineralizada (Tabla 3.1), ni tampoco a los criterios propuestos para el cálculo indirecto del LSI (Capítulo 4). Tampoco afecta a los criterios de valoración de las aguas remineralizadas expresados en el resto de la Guía.
Esta 2ª Edición de la Guía que se publica ahora corrige esta imprecisión y amplía también los criterios para el cálculo indirecto del LSI a partir del incremento de la CE.

El autor

ACKNOWLEDGEMENT

First, thanks to Acuamed for publishing this Guide in my name and in that of the Canary Islands Water Center for giving me the opportunity to conduct this work.
I would like also thank Jaime de Miguel for his supervision and to Miguel Garcia for his dedication in correcting the text. Also to Nicolás Urgoiti for his useful comments to the original text.
My thanks to Jose Lázaro Arias and to Gonzalo Albaladejo of the laboratory of the Taibilla Channel (Alicante) for their support during the work of sampling and analysis.
My thanks also María Isabel Parra for her dedication during fieldwork and laboratory.
Finally to John Kennedy for his excellent translation of the Spanish manuscript.

Manuel Hernández-Suárez
Ph.D., M.Sc., Dipl. Ing.
Director of the Canary Islands Water Center
November 18th 2009

Explanatory note to the 2nd edition:

In January 2010 the first edition of the Guide was published. During its review it has been found that the method used in the laboratory for the analysis of the alkalinity of the permeated water could not determine it with a precision values lower than 5 mg $CaCO_3$/L. Correction of this issue shows that the average value of the alkalinity of the permeated water that appear in Table 1.1 should be about 1.6 mg $CaCO_3$ instead of 6.6 mg $CaCO_3$.
Corresponding the CO_2 content calculated stoichiometrically from pH, temperature, electrical conductivity and alkalinity must be in the order of 8.5 mg CO_2/L instead of 36.1 mg CO_2/L as shown in Table 1.1.
This inaccuracy in the analytical method only affects the values of alkalinity and CO_2 content of permeated water but not remineralised water. Thus, only some figures and tables, especially Chapter 1, are affected.
This inaccuracy, however, does not affect the water quality objective for remineralised water (Table 3.1) or to the proposed criteria for indirect calculation of the LSI (Chapter 4). Nor does it affect the evaluation criteria specified for remineralised water in the rest of the Guide.
This 2nd edition of the Guide now published correct this inaccuracy and broadens the criteria for indirect calculation of the LSI from the increase of the EC.

The author

ACUAMED
C/ Albasanz, 11
28037 Madrid
www.acuamed.es

Fundación Centro Canario del Agua
C/ San Francisco 5, Planta 10, Ofic. 1
38002 Santa Cruz de Tenerife.
www.fcca.es

2ª Edición: Agosto 2010

ISBN: 978-84-614-3525-8

PREFACIO

LA REMINERALIZACIÓN, GARANTÍA DE CALIDAD DEL AGUA DESALADA

Acuamed, desde que el programa de desalación del Gobierno de España se iniciara en abril de 2004, ha adquirido el compromiso de contribuir de forma destacada en el impulso del desarrollo tecnológico, fomentando la colaboración con entidades y organismos que promueven proyectos de I+D, integrando los mismos en sus propios proyectos y difundiéndolos en eventos nacionales e internacionales o mediante publicaciones, como la que tengo el privilegio de presentar.

El trabajo de Acuamed se dirigió inicialmente a cubrir los aspectos relacionados con la aportación de nuevos recursos en los territorios deficitarios. Una vez emprendido este objetivo, Acuamed ha orientado sus esfuerzos hacia la investigación y preservación de la calidad del agua osmotizada procedente del mar, más allá de los estándares y normativas vigentes, asegurando su calidad para los usuarios y la perdurabilidad e integridad de los materiales de las instalaciones y de la aptitud para sus distintos usos. En este objetivo se enmarca la labor de esta segunda edición de la Guía para la Remineralización de las Aguas Desaladas, cuya publicación auspicia Acuamed.

Deseo manifestar mi reconocimiento al autor de esta Guía, Manuel Hernández Suárez, tanto por su claridad en la exposición de conceptos y en la evaluación de las aguas desaladas y su remineralización como por el rigor mantenido en el desarrollo de un procedimiento para el cálculo indirecto del índice de saturación de Langelier en base a los incrementos de la conductividad eléctrica y de la alcalinidad, procedimientos y conceptos que, sin duda, se pondrán en práctica en muchas instalaciones.

La capacidad de síntesis del autor en la compilación de las técnicas de remineralización utilizadas, así como el análisis comparativo de las aguas remineralizadas y desaladas dan lugar a un documento muy útil para todos los profesionales relacionados con el ámbito de la desalación.

Deseo finalmente agradecer también la colaboración institucional de la Fundación Centro Canario del Agua por su continuado servicio y contribución a la investigación y divulgación sobre los temas relacionados con el agua.

Carlos Massa
Director General de Acuamed

PREFACE

Remineralisation, quality assurance for desalinated water

Since the desalination program of the Government of Spain began in April 2004, Acuamed has been committed to play a major role in the promotion of technological development, fostering collaboration with organizations and agencies that promote R&D projects, integrating them into the projects and disseminating information through national and international events and through publications, such as this one I have the privilege to present.

Acuamed work initially went to cover aspects related to the provision of new resources in the deficit territories. Once embarked on this objective, Acuamed has focused its efforts on research and preservation of the quality of desalinated seawater, beyond the standards and regulations. Ensuring a quality that preserves the integrity of materials and facilities, as well as suitability for different uses. This engagement is reflected in the work of this second edition of the Guide to Remineralisation of Desalinated Waters, sponsored by Acuamed.

I wish to express my appreciation to the author of this Guide, Manuel Hernández-Suárez, both for its clarity in the exposition of concepts regarding desalinated water assessment and its remineralisation and by the rigor in the development of a procedure for calculating indirectly the Langelier Saturation Index based on increases in electrical conductivity and alkalinity. A procedure and concept that, no doubt, will be implemented in many facilities.

The author's capacity of synthesis in the compilation of remineralisation techniques and the comparative analysis of remineralised and desalinated water makes it also a very useful document for all professionals working in the field of desalination.

Finally I wish to thank the institutional collaboration of the Canary Islands Water Center Foundation for their continued service and contribution to research and dissemination on water related issues.

Carlos Massa
General Manager of Acuamed

ÍNDICE

0. Resumen y conclusiones 1

1. Características de las aguas desaladas 9

2. Criterios para la evaluación de las aguas desaladas y remineralizadas 21

3. Niveles adecuados de remineralización 33

4. Cálculo indirecto del LSI y del SAR del agua remineralizada
a partir de los datos de CE y pH antes y después de la remineralización 45

5. Técnicas para la remineralización de las aguas desaladas 53

6. Procedimiento de toma de muestras, conservación y análisis de aguas desaladas y remineralizadas 69

7. Sobre las mezclas de aguas remineralizadas con aguas desaladas 73

INDEX

0. Summary and conclusions *2*

1. Characteristics of desalinated waters *10*

2. Criteria for the assessment of desalinated and remineralised waters *22*

3. Optimum levels of remineralisation *34*

4. Indirect calculation of the LSI and SAR of remineralised water
from data on EC and PH prior to and following remineralisation *46*

5. Techniques for the remineralisation of desalinated waters *54*

6. Procedure for the sampling, conservation and analysis of desalinated and remineralised waters *70*

7. Mixes of remineralised and deslinated waters *74*

RESUMEN Y CONCLUSIONES

OBJETIVOS DE LA GUÍA

El objetivo general de esta Guía es ilustrar, partiendo principalmente de datos de campo, los criterios que deben utilizarse para evaluar correctamente la calidad de las aguas desaladas y remineralizadas, y facilitar así el cumplimiento de la normativa para aguas de abastecimiento de la UE (RD 140/2003).

En concreto, los objetivos específicos de la Guía son:

- Establecer los criterios de toma de muestras y cálculo de los resultados analíticos que permitan definir correctamente la calidad las aguas desaladas y remineralizadas;
- Establecer cuáles deben ser los niveles óptimos de remineralización dentro de un coste razonable;
- Establecer un método indirecto para la valoración del grado de remineralización a través de los incrementos en el pH y la CE.

RESUMEN DE LOS TRABAJOS REALIZADOS

En esta Guía se entiende por "agua desalada" aquella que proviene directamente de la ósmosis inversa. El agua desalada se entiende que es un agua sin remineralizar. El agua desalada recibe también el nombre de permeado. Es importante tener en cuenta que los datos que se manejan para la elaboración de esta Guía proceden todos de plantas de desalación de agua de mar.

El trabajo incluye, en primer lugar, una extensa consulta bibliográfica sobre estos temas y en especial sobre los estándares de calidad y métodos analíticos.

Paralelamente, se han realizado una serie de análisis de aguas desaladas procedentes de distintas desaladoras con el fin de estudiar el comportamiento de estas aguas en contacto con la atmósfera.

A continuación, se analizaron los criterios de evaluación más frecuentes y en especial el índice de saturación de Langelier (LSI) y el procedimiento para el cálculo del pH de saturación (pHsat).

En base también a datos concretos se han examinado las características de las aguas remineralizadas y su comportamiento en contacto con la atmósfera. El objetivo era demostrar cuáles son los niveles óptimos de remineralización que garantizan un LSI estable y un consumo mínimo de CO_2.

Para evaluar mejor los resultados, se realizaron simulaciones matemáticas específicas sobre la remineralización, utilizando programas de cálculo con base teórica ajustados a partir de datos empíricos.

Una parte importante de los trabajos ha sido enfocada hacia el estudio de los cambios de la composición de las aguas desaladas provocados por la remineralización. El objetivo era establecer un método que permitiera el cálculo indirecto del LSI, así como otros índices, a partir del incremento del pH y de la CE.

La Guía incluye también un resumen de las técnicas de remineralización con especial hincapié en las técnicas de los lechos de calcita y dosificación con lechada de cal. Se incluye también una serie de recomendaciones a tener en cuenta en la dosificación de CO_2.

La Guía incluye un capítulo con indicaciones para el muestro y análisis de las aguas desaladas y remineralizadas atendiendo a su baja alcalinidad y a la facilidad con que varía su contenido en CO_2.

Por último, la Guía incluye un estudio de programas de simulación de mezclas y su utilidad para analizar el por ciento de aguas desaladas que pueden mezclarse con aguas remineralizadas o aguas continentales duras con LSI >- 0,5.

CONCLUSIONES

La Guía consta de siete capítulos. A continuación se resumen las conclusiones más importantes de cada uno de ellos.

1. Características de las aguas desaladas

Las aguas desaladas responden a una solución con un contenido medio en sólidos totales disueltos de 280 mg STD/L, donde aproximadamente el 72% es ClNa. Las aguas desaladas tienen un contenido muy bajo de HCO_3^- (< 4 mg HCO_3^-/L), así como Ca^{2+} (< 2,5 mg Ca^{2+}/L) y Mg^{2+} (< 4 mg Mg^{2+}/L).

El contenido en magnesio es aproximadamente el doble que el de calcio, expresados ambos en mg/L.

El pH a la salida de los bastidores de ósmosis inversa oscila desde 5,3 a 6,7, dependiendo de las condiciones de operación de la planta. Correspondientemente, el contenido en CO_2 varía entre 0,8 y 16 mg CO_2/L.

Algunas aguas pueden salirse de este rango debido a tratamientos específicos. Los casos de pHs altos están relacionados con la necesidad de aumentar el rechazo de boro de las membranas.

La relación logarítmica descrita en la literatura entre el pH y el contenido en CO_2 del agua se ve corroborada con los datos obtenidos para las aguas desaladas a la salida del bastidor.

El agua desalada tiene un LSI inferior a -4 por lo que tiende a disolver el carbonato cálcico. También presenta el riesgo de problemas de corrosión por su mayor contenido en cloruros (60-200 mg Cl^-/L) y sulfatos (2-5,7 mg $SO_4^=$) respecto al de bicarbonatos (2-4 mg HCO_3^-/L).

El pH del agua desalada se equilibra rápidamente con el contenido en CO_2 de la atmósfera, por lo que debe ser analizado con cuidado y preferentemente *in situ*.

En equilibrio con la atmósfera, el pH del agua osmotizada está entre 6,9 y 7,0 y el contenido en CO_2 alrededor de 0,3 mg CO_2/L. El LSI se mantiene alrededor de -4.

La turbidez del agua osmotizada está alrededor de 0,2 NTU, pudiendo considerarse valores superiores como indicativo de problemas en las instalaciones.

El SAR del agua desalada y sin remineralizar es mayor o igual que 9, lo que indica que, el agua desalada aplicada directamente, puede ser perjudicial para la estructura de los suelos agrícolas. También puede causar problemas de toxicidad para algunos cultivos por el exceso en Na^+ respecto al Ca^{2+} y Mg^{2+}.

Por último, los resultados apuntan a que el agua desalada no tiene generalmente suficiente CO_2 como para permitir una remineralización por lo que se requiere un aporte adicional de CO_2.

2. Criterios de evaluación de las aguas desaladas y remineralizadas

Aunque existe un método simplificado, también conocido como método ABCD, para el cálculo del pHsat, se hace notar que este método simplificado es un método con base empírica que no considera una serie de aspectos sobre la química del agua que deben ser tenidos en cuenta a la hora de valorar adecuadamente los factores que intervienen en la reacción básica de saturación.

Por tanto, esta Guía recomienda el uso del Standard Method 2330 (SM2330), basado en un cálculo más riguroso de las reacciones que intervienen.

Ambos métodos producen un valor diferente del pHsat. El valor obtenido por el método simplificado es aproximadamente 0,2 unidades más negativo, que el obtenido por siguiendo el SM2330. Correspondientemente, el LSI resulta también inferior en 0,2 unidades al LSI obtenido según el SM2330.

Atendiendo a que el SM2330 es el método adoptado internacionalmente, se considera que el cumplimiento del RD 140/2003 deberá constatarse de acuerdo con el método estandard SM 2330 y no el simplificado ABCD.

3. Niveles adecuados de remineralización

El objetivo de la remineralización es, generalmente, producir un agua con un índice de Langelier muy próximo a cero y que permanece estable en contacto con la atmósfera. Además, se trata de conseguir esto con un consumo mínimo de CO_2 con el fin de minimizar los costes de explotación.

Según este estudio, se considera que para que un agua desalada esté bien remineralizada, en un rango de temperaturas entre 14ºC y 25ºC, deberá tener las características que se presentan en la Tabla 0.1.

TABLA 0.1: CARACTERÍSTICAS RECOMENDADAS PARA LAS AGUAS DESALADAS CON UN NIVEL ADECUADO DE REMINERALIZACIÓN.

Parámetro	Rango
pH	8,2 ± 0,1
Alk, mg $CaCO_3$/L	56 ± 3
HCO_3^-, mg/L	68 ± 3
Ca^{2+}, mg/L	21 ± 2
CO_2, mg/L	0,7 ± 0,1
LSI (SM2330)	± 0,15

Tal y como se indica en el Capítulo 1, la mayoría de las plantas desaladoras tienen que añadir CO_2 después de la ósmosis inversa y antes de la remineralización para alcanzar los valores de la Tabla 0.1.

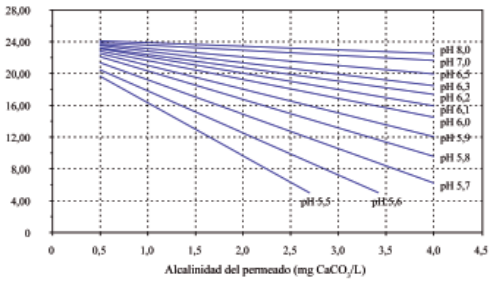


Figura 0.1: Relación entre la alcalinidad del permeado y la dosificación de CO_2 para conseguir un agua remineralizada a pH 8,25 y con 0,7 mg CO_2/L con lechos de calcita. Datos simulados a partir de un agua desalada con 1.4 mg Ca^{2+}/L y 22 ºC.[4]

La dosificación de CO_2, necesaria para alcanzar los niveles de remineralización propuestos en la Tabla 0.1 dependen de la alcalinidad del permeado antes de la remineralización. En la Figura 0.1 se muestran las dosis requeridas para cada agua según el pH y la alcalinidad del permeado antes de la remineralización con lechos de calcita.

La dosificación de la Figura 0.1 se refiere a la remineralización con lechos de calcita. En caso de utilizar $Ca(OH)_2$, la dosificación de CO_2 deberá de ser el doble. Las dosis de la Figura 0.1 son para una eficiencia del 100% por lo que debe ser corregidos al alza en caso de eficiencias menores (generalmente 80-95%).

La infradosificación de CO_2 produce un agua con alcalinidad baja. Esto implica una baja capacidad tampón y, por tanto, una tendencia a acidificarse fácilmente por la absorción del CO_2 procedente de la atmósfera. Este hecho, junto con el bajo contenido en calcio, hace que este tipo de aguas, sean aguas inestables con tendencia a ser corrosivas.

La sobredosificación de CO_2 genera un agua remineralizada con mayor alcalinidad y dureza, así como un contenido en CO_2 mayor que tiende a disminuir en contacto con la atmósfera. Esto último hace subir el pH del agua lográndose, de esta forma, un LSI ligeramente positivo.

Se hace notar, que dado que la dureza del agua remineralizada no suele alcanzar los 100 mg $CaCO_3$/L no existe prácticamente riesgo de precipitación de $CaCO_3$ aunque el LSI esté entre 0,5 y 1,0, y aunque la temperatura alcance los 40ºC.

En muchas redes de distribución se requieren valores de LSI entre +0,1 y +0,5 con el fin de proteger las instalaciones. Esto se consigue aumentando ligeramente el pH después del postratamiento de calcita con la adición de Na(OH) (2-4 mg NaOH/L). En las instalaciones con $Ca(OH)_2$ se consigue por medio una ligera sobredosificación de $Ca(OH)_2$. En algunas ocasiones limitaciones técnicas en el control de la dosificación exacta de $Ca(OH)_2$ pueden generar un incremento de la turbidez por encima de 1 NTU.

4. Cálculo indirecto del LSI y del SAR a partir de los datos de CE_{25} y pH antes y después de la remineralización

Los resultados obtenidos apuntan a que el LSI del agua remineralizada ($LSI_{(r)}$) puede ser calculado a partir del incremento de la CE_{25} producido por la remineralización, utilizando el cociente:

$\Delta CE_{25}/\Delta Alk$ = 1,55 - 1,75 (según la CE_{25} del permeado)

Donde siendo (r) reminealizada y (o) sin remineralizar:

$\Delta Alk = Alk_{(r)} - Alk_{(o)}$
$\Delta CE_{25} = CE_{25(r)} - CE_{25(o)}$

La Figura 0.2 presenta la relación entre entre la CE_{25} del permeado y el valor del cociente $\Delta CE_{25}/\Delta Alk$.

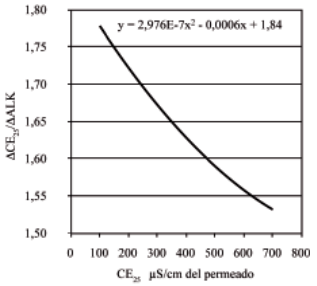


Figura 0.2: Relación entre la CE_{25} del agua de permeado y el cociente $\Delta CE_{25}/\Delta Alk$ para las aguas remineralizadas hasta pH 8,2.

$Alk_{(o)}$ varía entre 0,5 y 2,8 mg $CaCO_3^-$/L para valores de $CE_{25(o)}$ entre 250 μS/cm y 700 μS/cm respectivamente.

El valor de $Ca_{(r)}$ del agua remineralizada puede calcularse a partir de la razón $Ca_{(r)} = Alk_{(r)}/2,5$.

Los valores de $pH_{(r)}$ y $T_{(r)}$ deberán ser los tomados *in situ* a través de los equipos de medida colocados en línea.

Una vez obtenidos todos los parámetros, el método de cálculo del $LSI_{(r)}$ debe ser el SM2330.[3]

Este procedimiento permite estimar el $LSI_{(r)}$ con una aproximación de ±0,05, en el rango en que se opera en las plantas desaladoras, LSI ± 0.5.

De acuerdo con el estudio realizado, y para alcanzar los niveles óptimos apuntados en la Tabla 4.1, el incremento de alcalinidad deberá de ser al menos 55 mg $CaCO_3$/L

Lo que implica que el incremento de CE_{25} causado por la remineralización deberá estar en el rango:

ΔCE_{25} = 85 - 97 μS/cm

Para el cálculo del $SAR_{(r)}$ se puede asumir que:

$Ca_{(r)} = Alk_{(r)}/2,5$
$Mg_{(r)}$ = 2,5 mg/L
$Na_{(r)}$ (mg/L) = 0,1549 x $CE_{25(0)}$ + 0,2137.

Las condiciones de muestreo deben optimizarse para evitar la pérdida de CO_2 y obtener valores de pH y temperatura lo más próximos a las condiciones de operación antes y después del sistema de remineralización.

5. Técnicas de remineralización

El análisis de las técnicas de remineralización demuestra que tanto la técnica de lechos de calcita como de lechada de cal tienen un alto nivel de desarrollo. El menor consumo de CO_2 y la menor complejidad del proceso apuntan a que

los lechos de calcita son una técnica más estable para la remineralización de las aguas desaladas que la dosificación con lechada de cal.

La dosificación de CO_2 debe hacerse en caudal descendente. La velocidad adecuada debe ser de 0,07±0,02 m/s con el fin de evitar el arrastre de las burbujas o la sobre dosificación. La presión de inyección debe ser del orden de 0,25 bares mayor que la del agua.

El tiempo de necesario para la disolución del CO_2 puede reducirse considerablemente si se utilizan los criterios apuntados en el párrafo anterior. Generalmente se requiere unos 5 segundos para una disolución de 10-40 mg CO_2/L utilizando los criterios mencionados

En cualquier caso, se debe evitar la dosificación de CO_2 en tubería horizontal.

Los descensos de temperatura hacen disminuir la velocidad de las reacciones que intervienen en la remineralización. En el caso de los lechos de calcita, el tiempo de contacto para alcanzar una remineralización adecuada aumenta de 10 a 14 minutos cuando la temperatura del agua desciende de 28ºC a 14ºC.

6. Técnicas de muestreo

El muestreo de aguas desaladas debe ser realizado de manera que se evite la pérdida de CO_2. Para ello se recomiendan las mediciones *in situ* sobre todo del pH, la temperatura y la CE.

La anotación de las condiciones de muestreo así como de transporte y almacenamiento hasta la realización de los análisis, conocida como cadena de custodia, ayuda considerablemente en la interpretación de los resultados.

La selección del método adecuado para el análisis de la alcalinidad debe hacerse de acuerdo con el nivel esperado de alcalinidad del agua. De no hacerlo puede sobreestimarse considerablemente el contenido en CO_2, especialmente en las aguas sin remineralizar.

7. Simulación de mezclas de aguas

Los modelos de simulación de mezclas estiman con una precisión de un 90%-95% los resultados de los análisis de laboratorio.

Las simulaciones permiten afirmar que no se debe añadir más del 15% de agua desalada a un agua remineralizada con una alcalinidad de 60 mg $CaCO_3$/L, dado que el LSI de la mezcla será entonces menor de -0,5.

Los cálculos realizados con mezclas de aguas continentales bicarbonatadas y agua desalada sin remineralizar indican que en algunos casos se puede añadir hasta un 50% de agua desalada sin que el LSI llegue a ser menor que -0,5.

Manuel Hernández-Suárez
Ph.D., M.Sc., Dipl. Ing.
Director de la Fundación Centro Canario del Agua
19 de Junio de 2010

1. CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS DESALADAS

1.1 Introducción

En España, las aguas desaladas de agua de mar proceden, prácticamente en su totalidad, de plantas de ósmosis inversa. Por tanto, en esta Guía siempre que se dice agua desalada se refiere al agua osmotizada de desaladoras de agua de mar.

La composición del agua osmotizada varía según el tipo de planta y la forma de operación.[1] La adición de ácidos o bases antes de la ósmosis hace variar el pH del permeado y, consecuentemente, su contenido en CO_2.

El estado de las membranas también afecta al grado de rechazo de sales de los distintos componentes. Consecuentemente también varía la cantidad de sólidos totales disueltos (STD) y la conductividad eléctrica (CE).

1.2 Materiales y métodos

Para el estudio de las aguas desaladas se tomaron muestras en distintas desaladoras y se realizaron análisis *in situ* de pH, CE, Temperatura, HCO_3^- y $CO_3^=$.

A continuación se llevaron las muestras al laboratorio donde se repitieron los análisis y se completaron con el resto de los parámetros. Posteriormente, se procedió a dejar la muestra expuesta a la atmósfera y agitada suavemente de forma mecánica, tomándose muestras para análisis cada cierto tiempo, hasta unos 14 días.

TABLA 1.1: COMPOSICIÓN MEDIA DE LAS AGUAS DESALADAS DE SEIS DESALADORAS EN CONDICIONES NORMALES DE OPERACIÓN. PH, CE, HCO_3^-, $CO_3^=$ Y TEMPERATURA ANALIZADOS *IN SITU*. RESTO DE LOS PARÁMETROS EN LABORATORIO. VALORES MEDIOS DE CADA DESALADORA.

	Planta 1	Planta 2A	Planta 2B	Planta 3A	Planta 3B	Planta 4	MEDIA	DST	Agua de mar[10,11,12]
FECHA	02/07/09	04/06/09	media 04/06/09 y 26/06/09	media 2/06/09 y 12/6/09	11/06/09	media de oct y nov 2008	media	desviación estándar	valores medios del Mediterráneo Oeste
pH	6,60	5,52	5,22	5,35	5,29	5,92	5,65	0,48	7,9-8,3
CE_{25}, μS/cm	667	584	240	693	358	670	535,28	209,14	56.000
HCO_3^-, mg/L*	1,96	1,48	0,82	1,97	1,1	2,4	1,62	0,54	140
Tª, ºC	23,5	22,1	22,1	23,5	22,6	22,00	22,63	0,80	14-28
CO_2 mg/L†	0,75	7,82	11,63	15,94	9,89	4,65	8,46	4,87	90
Ca^{2+}, mg/L	1,20	1,54	1,90	1,18	0,95	1,80	1,43	0,34	400
Mg^{2+}, mg/L	2,30	2,00	2,68	2,66	1,77	2,90	2,39	0,32	1.300
Na^+, mg/L		90,12	35,60	107,20	58,25		72,79	32,04	10.550
K^+, mg/L		3,85	1,46	5,30	3,62		3,56	1,59	380
Cl^-, mg/L		168,11	63,96	203,50	107,70		135,82	62,12	18.980
NO_3^-, mg/L		0	0	0	0		0	0	< 0,7
SO_4^{2-}, mg/L		4,28	4,65	5,34	8,80		5,77	2,07	2.650
RS_{180}, mg/L		274	97	340	172		220,65	107,56	
RS_{180}/CE_{25}		0,47	0,41	0,49	0,48		0,46	0,04	
STD_{a+c}, mg/L		274,48	117,6	=25,71	168,26		221,51	95,39	
STD_{a+c}/CE_{25}		0,47	0,49	0,47	0,47		0,47	0,01	
Turbidez, NTU	0,20	0,30	0,21	0,18	0,18		0,21	0,05	
Langelier (SM2330)	-4,49	-5,55	-5,83	-5,70	-5,90	-5,26	-5,46	0,48	
Larson-Skold		164	115	149	179		152	27	
SAR		11,28	3,90	12,51	8,15		8,96	3,33	
pHeq con $CaCO_3$	9,79	9,08	8,76	8,62	8,90	9,35	9,08	0,40	

*) El HCO_3 ha sido estimado a partir de la CE_{25} y las especificaciones de las membranas dado que el método empleado en el laboratorio no permitió determinar con precisión valores < 6 mg HCO_3/L.
†) El CO_2 se ha calculado a partir de los valores de STD, HCO_3^-, pH y temperatura.

TABLA 1.1B: CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS PLANTAS DESALADORAS DE LA TABLAS 1.1 Y 1.2.

	Planta 1	Planta 2A	Planta 2B	Planta 3A	Planta 3B	Planta 4	Planta 5	Planta 6
Fecha de puesta en marcha	Oct. 2002	Sept. 2003	Ago. 2007	Ene. 2007	Nov. 2006	Feb. 2003	Simulación programa de membranas	Feb. 2008
Edad media de las membrranas (años -aprox.)	7	6	2	1,5	2,5	5	Datos esperados inicialmente	1,5
Tipo de postratamiento	$Ca(OH)_2$+ CO_2 (sin saturador) Dosificación en tubería	$Ca(OH)_2$+ CO_2 (sin saturador) Dosificación en depósito	$CaCO_3$+ CO_2	$Ca(OH)_2$+ CO_2 (con saturador) Dosificación en depósito	$Ca(OH)_2$+ CO_2 (con saturador) Dosificación en depósito	$Ca(OH)_2$+ CO_2 (con saturador) Dosificación en depósito		$Ca(OH)_2$+ CO_2 (sin saturador) Dosificación en depósito
Origen del agua bruta	Toma abierta Mediterráneo	Pozos costeros mezclada con aguas salinas fósiles. Mediterráneo	Drenes costeros mezclada con aguas salinas fósiles. Mediterráneo	Toma abierta Mediterráneo	Toma abierta Mediterráneo	Pozos costeros Atlántico	Pozos costeros Atlántico	Toma abierta Mediterráneo
Funcionamiento durante muestreo	un solo paso	un solo paso	un solo paso	un solo paso	doble paso	un solo paso	doble paso	doble paso

1.3 Resultados y discusión

La variación en la composición de las aguas desaladas de diversas desaladoras se ilustra en los resultados de la Tabla 1.1. Estos resultados han sido extraídos de los datos analizados y reflejan un rango de los valores frecuentes en las plantas de ósmosis. Las características de cada una de las desaladoras se presentan en la Tabla 1.1B.

En la Tabla 1.1 se presentan los valores medios de las muestras de seis desaladoras analizadas *in situ*: esto es, en el momento del muestreo. Al tratarse de muestras *in situ* y analizadas cuidadosamente para evitar la pérdida de CO_2 puede asumirse que reflejan la condiciones de calidad del permeado a la salida del bastidor.

En la Tabla 1.2 se presentan los datos de otras dos desaladoras donde se ha aumentado el pH del agua bruta antes del bastidor con el fin de aumentar el rechazo de Boro en las membranas. Estas aguas tienen un pH superior a 8 y a veces hasta 10 (Planta 5). Sin embargo, conservan el resto de las características típicas de las aguas desaladas. Esto es, un contenido en STD < 300 mg/L con un 72% de cloruro sódico.

En la Tabla 1.1 se observa una cierta variación en la CE_{25}. Esta variación está relacionada con situaciones específicas dentro del proceso, como en el caso de la Planta 2B donde el rendimiento de las membranas es anormalmente alto o, como ocurre en la Planta 5 (TABLA 1.2), por la existencia de un segundo paso.

El valor normal de CE_{25} en las plantas desaladoras sencillas de un solo paso está entre 500 - 700 μS/cm. En las de doble paso, parte del permeado se vuelve a desalar para mezclarse luego a la salida. En estos casos la CE_{25} oscila entre 80 y 400 μS/cm.

En cualquier caso, la calidad del agua osmotizada depende de varios factores como son el pretratamiento físico/químico, la temperatura del agua y composición química del agua bruta. Por tanto, cada caso conlleva un estudio detallado fuera del alcance de esta Guía.

Información detallada sobre la calidad del agua de mar, los sistemas de desalación y su relación con la calidad del agua desalada puede encontrarse en literatura específica. [1,2,3,4,5]

TABLA 1.2: COMPOSICIÓN MEDIA DE LAS AGUAS DESALADAS DE 2 DESALADORAS DONDE SE HA AUMENTADO EL PH PARA AUMENTAR EL RECHAZO DE BORO EN LAS MEMBRANAS DE O.I.

	Planta 5	Planta 6
FECHA	02-07-09	04-06-09
pH	10,0	8,6
CE_{25}, μS/cm	50	624
HCO_3^-, mg/L*	0,1	1,2
CO_3^{-2}, mg/L*	0,01	0,01
T^a, ºC	22,0	20,3
CO_2, mg/L†	0,00	0,00
Ca^{2+}, mg/L	0,20	0,94
Mg^{2+}, mg/L	2,3	1,80
Na^+, mg/L		95,39
K^+, mg/L		4,49
Cl^-, mg/L		168,71
NO_3^-, mg/L		0
SO_4^{2-}, mg/L		4,6
Turbidez, NTU		0,19
Langelier (SM2330)	-3,05	-2,94
Larson-Skold		231
SAR		13,28

*) Los HCO_3^- y CO_3^{-2} han sido estimados a partir de la CE_{25} y las especificaciones de las membranas dado que el método empleado en el laboratorio no permitió determinar con precisión valores < 6 mg HCO_3/L.

†) El CO_2 se ha calculado a partir de los valores de STD, HCO_3^-, pH y temperatura.

1.3.1 Sobre la relación CO_2-pH en las aguas desaladas

En la Tabla 1.1 se observa la variación del pH en las plantas que oscila entre 6,6 y 5,27.
Correspondientemente, el contenido en CO_2 varía entre 0,75 mg CO_2/L y 16 mg CO_2/L. Los datos reflejan la relación entre el CO_2 y el pH. La Figura 1.1 presenta la relacion entre el pH el contenido en CO_2 para las plantas estudiadas.

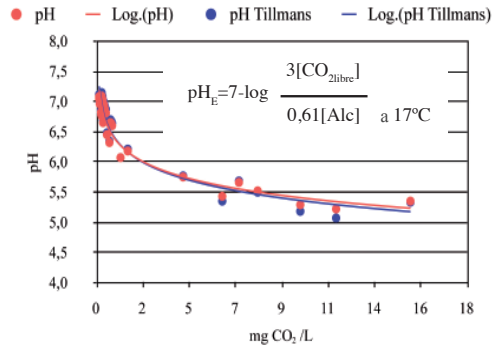


Figura 1.1: Relación entre el contenido en CO_2 y el pH para las aguas desaladas. Según los datos analizados en laboratorio y calculados a partir de relación de Tillmans.[7]

Esta relación corresponde prácticamente a la fórmula presentada por Tillmans[7] y publicada en 1912 y donde las concentraciones de CO_2 y Alk están expresadas en mg/L.

1.3.2 Sobre la relación entre la CE_{25} y la presencia de Cl^- y Na^+

El agua desalada responde a una solución con alrededor del 72% de ClNa. Así, la conductividad del agua desalada es directamente proporcional al incremento de Cl^- y Na^+. La Figura 1.2 muestra esta relación.

La relación entre el Cl^- y el Na^+, es de 1,25 mMol Cl^- por mMol Na^+. La Figura 1.3 ilustra esta relación.

1.3.3 Sobre los contenidos en Ca^{2+} y Mg^{2+}

Los contenidos en Ca^{2+} y el Mg^{2+} mantienen una cierta proporcionalidad según se refleja en la Figura 1.4. De acuerdo con estos datos, y de forma aproximada, puede asumirse que Mg^{2+} (mg/L) ≈ 1,7 x Ca^{2+} (mg/L).

Sin embargo, no se ha encontrado, con los datos disponibles, una relación clara entre la CE_{25} y los contenidos en Ca^{2+} y Mg^{2+}.

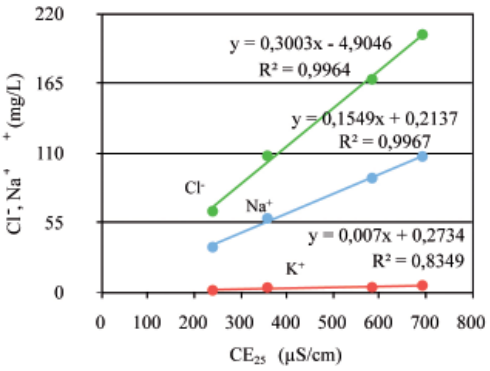


Figura 1.2: Relación entre la CE_{25} y los contenidos en Cl^-, Na^+ y K^+. Datos de la Tabla 1.1.

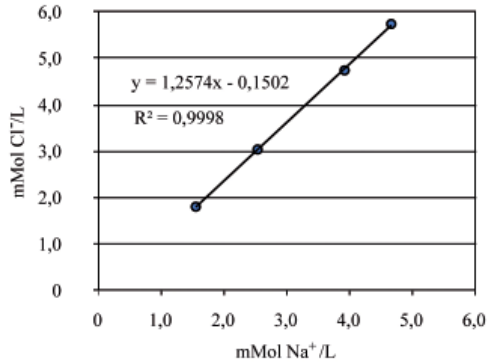


Figura 1.3: Relación entre mMol Cl^-/L y mMol Na^+/L según los datos de la Tabla 1.1.

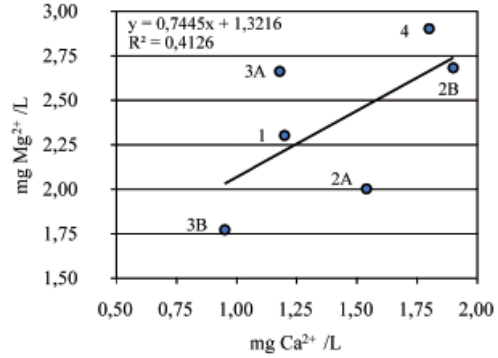


Figura 1.4: Relación entre la Ca^{2+} y Mg^{2+} según los datos de la Tabla 1.1.

1.3.4 Comportamiento del agua desalada en contacto con la atmósfera

La sensibilidad del agua desalada a la calidad del muestreo queda evidenciada con los resultados de las Figuras 1.5, 1.6 y 1.7. Según estos resultados, las aguas desaladas tienden

a equilibrarse con el CO_2 de la atmósfera en pocas horas. Esto obliga a extremar precauciones a la hora de interpretar las muestras de permeado ya que en unas 2 horas ya puede verse afectado el pH de forma significativa.

La Figura 1.6 muestra que el agua desalada en equilibrio con la atmósfera contiene alrededor de 0,3 mg CO_2/L. Este valor contrasta con el valor de 0,6-0,7 mg CO_2/L para las aguas remineralizadas. (Ver Capítulo 4 sobre las características de las aguas remineralizadas).

Como puede deducirse de las Figuras 1.5, 1.6 y 1.7, el descenso del contenido en CO_2 es muy rápido y está relacionado con la baja alcalinidad de las aguas desaladas, (ver Capítulo 2 para más información sobre la valoración de la alcalinidad del agua osmotizada).

La Figura 1.8 ilustra la evolución del LSI-2330[8] en el tiempo para los mismos datos que la Figura 1.5. Como puede observarse el LSI-2330 se mantiene alrededor de -4, aún después de varios días de estar el agua expuesta a la atmósfera. El valor negativo del LSI-2330 apunta al hecho de que el agua desalada mantiene la tendencia a disolver el carbonato cálcico en un sistema abierto.

La Figura 1.9, por su parte, ilustra la relación entre el pH y el LSI-2330 utilizando los datos de las Figuras 1.7 y 1.8. Se observa una relación clara entre ambos parámetros.

Más detalles sobre el cálculo del índice de Langelier (LSI-2330) y su significado puede obtenerse en el Capítulo 2 de esta Guía.

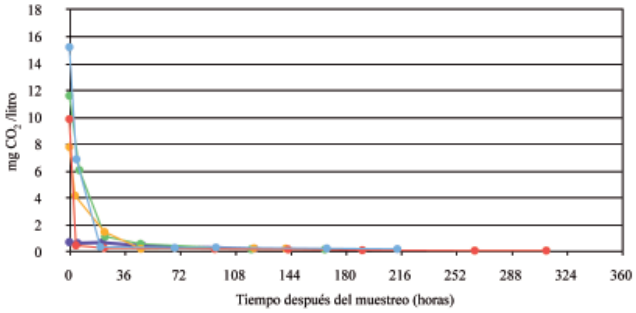


Figura 1.5: Evolución del contenido en CO_2 después de la toma de muestras para las aguas de permeado. Las muestras se mantuvieron expuestas a la atmósfera y agitadas suavemente en el laboratorio después de recogidas.

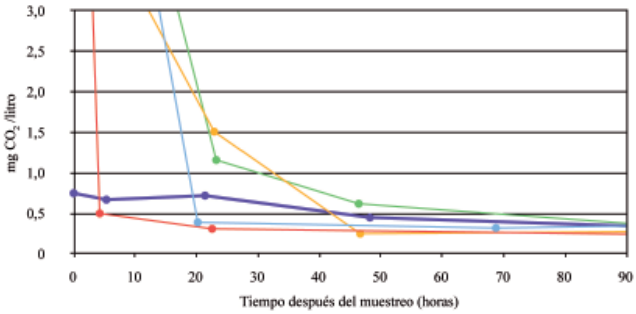


Figura 1.6: Evolución del contenido en CO_2 después de la toma de muestras para las aguas de permeado. Mismos datos que la Figura 1.5 pero con la escala de CO_2 reducida. Las muestras se mantuvieron expuestas a la atmósfera y agitadas suavemente en el laboratorio después de recogidas.

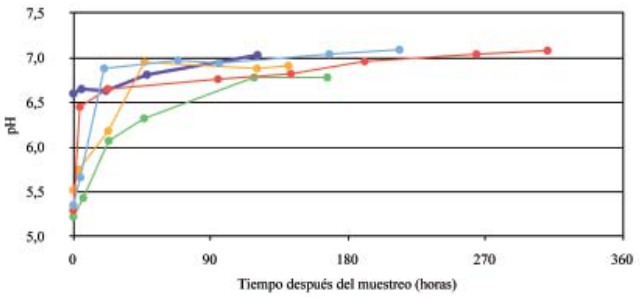


Figura 1.7: Evolución del pH después de la toma de muestras para las aguas de permeado. Las muestras se mantuvieron expuestas a la atmósfera y agitadas suavemente en el laboratorio después de recogidas.

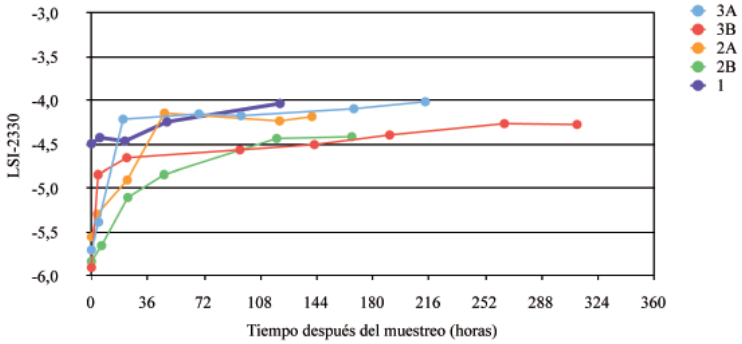


Figura 1.8: Evolución del LSI-2330 después de la toma de muestras para las aguas de permeado. Las muestras se mantuvieron expuestas a la atmósfera y agitadas suavemente en el laboratorio después de recogidas.

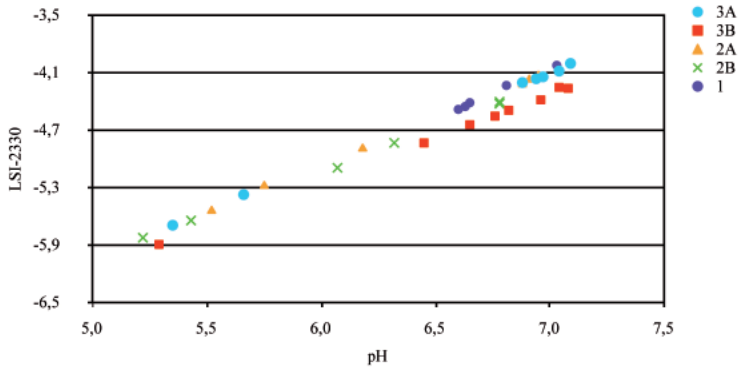


Figura 1.9: Relación entre el pH y el LSI-2330 para las aguas de permeado. Combinación de los datos de la Fig. 1.7 y Fig. 1.8.

1.3.5 Sobre los sólidos totales disueltos (STD)

En la Tabla 1.1 se presentan los valores de STD obtenidos por el método tradicional de desecación a 180ºC o por la suma de aniones y cationes. Como puede observarse la diferencia entre los valores medios obtenidos por ambos métodos es de tan solo 1 mg/L y, por tanto, menos del 1%. Se apunta, sin embargo que el método de la suma de aniones y cationes se considera más preciso ya que el método por desecación a 180ºC puede producir pequeños errores.[9]

En cualquier caso, el valor de los STD afecta muy poco al cálculo del LSI-2330 (véase Capítulo 2, Apartado 2.4.5) y seleccionar un valor entre 0,47 y 0,46 no produce una diferencia significativa.

1.3.6 Sobre la turbiedad del agua desalada

La turbiedad o turbidez de las aguas desaladas por ósmosis inversa es baja y alrededor de 0,2 NTU. Valores mayores de turbiedad suelen ser indicativo de problemas de corrosión en las instalaciones o de membranas defectuosas.

1.3.7 Índice de Larson-Skold

El índice de Larson-Skold1[13] del agua desalada arroja un valor medio de 151. Esto es indicativo de un agua con una tendencia extrema a producir corrosión por picadura de las conducciones de hierro o acero desprotegido. En el Capítulo 2 de esta Guía se incluye más información sobre el índice de Larson-Skold y su interpretación.

1.3.8 SAR

El valor medio del SAR[14] o índice de absorción de sodio del agua osmotizada está alrededor de 9. Esto apunta a un agua que puede causar daños no sólo al suelo sino también a algunos cultivos por exceso de sodio respecto al calcio y al magnesio. Por tanto, conviene corregir este aspecto, bien con una remineralización o con la adición de calcio y magnesio directamente con los fertilizantes. Más información sobre el SAR puede obtenerse en el Capítulo 2 de esta Guía.

1.3.9 pH en equilibrio con la calcita

Por último, en la Tabla 1.1 se presenta el pH de equilibrio con la calcita. Según estos datos y tal como se verá más adelante a lo largo de esta Guía, ninguna de las aguas desaladas de la Tabla 1.1 contienen suficiente CO_2 a la salida del bastidor para completar un proceso de remineralización de forma adecuada. En cualquier caso, el contenido en CO_2 del agua osmotizada depende del pretratamiento de la ósmosis inversa.[1,2]

1.4 Conclusiones

El agua desalada responde, generalmente, a una solución con un contenido en STD alrededor de 280 mg/L y con un contenido en ClNa del orden 72%. Son aguas con un contenido muy bajo en HCO_3^- (≈ 2 mg/L) así como Mg^{2+} (≈ 2,4 mg/L) y Ca^{2+} (≈1,4 mg/L) El contenido en Mg^{2+} y Ca^{2+} son proporcionales, existiendo una cierta relación entre ambos: mg Mg^{2+}/L ≈ 1,7 x mg Ca^{2+}/L.

El pH oscila entre 5,3 y 6,6 y el contenido en CO_2 entre 0,75 y 16 mg CO_2/L, aunque algunas aguas pueden salirse de este rango.[6]

En algunos casos donde se emplean un segundo paso con tratamientos específicos para reducir el contenido en Boro, el pH del permeado final puede superar el valor de 8 y la conductividad descender por debajo de 100 μS/cm.

Se confirma que la relación entre el pH del agua osmotizada y el contenido en CO_2 responde a criterios establecidos en la química de aguas.[7]

Los índices de corrosividad apuntan a que el agua osmotizada tiene un carácter corrosivo debido a una baja alcalinidad, bajo calcio y bajo pH. También tiene carácter corrosivo debido a una mayor proporción de cloruros y sulfatos respecto a los bicarbonatos.

En algunos casos, el permeado inmediatamente a la salida de los tubos de presión tiene un cierto contenido en CO_2 que se pierde en pocas horas si está en contacto con la atmósfera. Así, el pH del agua desalada depende mucho de la manipulación de la muestra antes del análisis.

El contenido en CO_2 del agua osmotizada depende del pretratamiento que haya recibido el agua desalada. Los análisis apuntan a que el contenido en CO_2 de las aguas desaladas no suele ser suficiente para permitir una remineralización adecuada sin necesidad de añadir más CO_2.

La turbidez del agua osmotizada está alrededor de 0,2 NTU considerándose valores superiores como indicativos de problemas en las instalaciones.

En equilibrio con la atmósfera, el pH del agua osmotizada está alrededor de 6,9 - 7,0 y el contenido en CO_2 alrededor de 0,3 mg CO_2/L. El índice de Langelier (LSI-2330) se mantiene alrededor de -4.

El cociente STD/CE_{25} tiene un valor alrededor de 0,47.

El SAR del agua osmotizada es alto por lo que debe tenerse en cuenta para evitar posibles daños a la estructura del suelo o los cultivos.

1.5 Referencias

1. THE GUIDEBOOK TO MEMBRANE DESALINATION TECHNOLOGY : Reverse Osmosis, Nanofiltration and Hybrid Systems Process, Design, Applications and Economics by M. Wilf; L. Awerbuch; C. Bartels; M. Mickley; G. Pearce; N. Voutchkov, European Desalination Society, 2007
2. REVERSE OSMOSIS AND NANOFILTRATION. Manual of water supply practices, AWWA. (2007).
3. www.lenntech.es/desalacion/desalacion.htm consultada el 12/11/2009.
4. N. DELION, G. MAUGUIN, AND P. CORSIN, Importance and impact of post treatments on design and operation of SWRO plants. Desalination - 165 – Aug 15, 2004
5. CABALLERO, CARLOS VICENTE. Descripción del funcionamiento de la desaladora de agua de mar del canal de Alicante. (Ene. 2008) http://hispagua.cedex.es/documentacion/revistas/dyna/20.pdf. (Recogida el 12/11/09)
6. HERNÁNDEZ, M., F. SUÁREZ, L. PRIETO, F. SANTANA. I+D sobre la remineralización de las aguas desaladas con lechos de calcita. Fundación Centro Canario del Agua, marzo 2004. ISBN: 84-609-0456-3
7. TILLMANS, J. AND HEUBLEIN, O. Investigation of the Carbon Dioxide Which Attacks Calcium Carbonate in Natural Waters. Gesundh. Ing. (Ger.), 35:669 (1912).
8. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. Method 2330: Calcium Carbonate Saturation. 21st ed. 2005. ISBN 0-87553-047-8.
9. ALBALADEJO, GONZALO. Laboratorio de la Mancomunidad de los Canales del Taibilla, Cartagena. Comunicación personal.
10. DESALINATION GUIDELINES DEVELOPMENT FOR DRINKING WATER: Background, Table II: Ionic composition of sea water, 2004 in: http://www.gmpua.com/Service/WATER/WHO/nutdesalination.pdf, consultada el 18/11/2009.
11. http://www.cambridge.org/resources/0521538432/1488_218437.pdf, consultada el 18/11/2009.
12. http://sabella.mba.ac.uk/763/01/Nitrate_in_sea-water_and_its_estimation_by_means_of_diphenylbenzidine.pdf, consultada el 18/11/2009.
13. T.E., LARSON AND R. V. SKOLD, Laboratory Studies Relating Mineral Quality of Water to Corrosion of Steel and Cast Iron, 1958 Illinois State Water Survey, Champaign, IL pp. [43] - 46: ill. ISWS C-71.
14. http://www.infoagro.com/riegos/diagnostico_aguas.htm, consultada el 10 de noviembre 2009.

2. CRITERIOS PARA LA EVALUACIÓN DE LAS AGUAS DESALADAS Y REMINERALIZADAS

2.1 Introducción

Los criterios de calidad que se utilizan en la práctica para evaluar las aguas continentales tienen aplicación también en la valoración de las aguas desaladas y remineralizadas.

En este capítulo se resumen los criterios más importantes de acuerdo con trabajos extraídos de la literatura[1 a 13] y se analiza su aplicación a las aguas desaladas y remineralizadas en base a datos procedentes de plantas en funcionamiento.

2.2 Materiales y métodos

En primer lugar, se ha realizado una revisión bibliográfica sobre la evaluación de las aguas corrosivas y proporcionalmente ricas en cloruro sódico.

Por otro lado, se han recogido datos de diferentes desaladoras y embalses de distribución, para analizar la bondad de los diversos criterios de evaluación, así como analizar la necesidad de adaptar los parámetros de correlación con base empírica de algunos índices de corrosión a las características de las aguas desaladas y remineralizadas.

2.3 Dureza

Originalmente la dureza del agua se entendía como la medida de la capacidad del agua para precipitar el jabón. Posteriormente se descubrió que el jabón se precipitaba debido a la presencia en el agua de calcio y magnesio.

Otros cationes polivalentes también pueden hacer precipitar el jabón pero generalmente están en forma compleja. Se trata frecuentemente de compuestos orgánicos, y su papel en la dureza del agua suele ser mínima y difícil de definir. Para el caso de aguas desaladas y remineralizadas estos cationes no se incluyen en el cálculo de la dureza.

La dureza total (DT) se define como la suma de las concentraciones de calcio y magnesio, según la formula:

$$\text{mg } CaCO_3/L = 2{,}497\ [Ca^{2+}\ \text{mg/L}] + 4{,}118\ [Mg^{2+}, \text{mg/L}]$$

Cuando los miligramos de $CaCO_3$ de dureza superan a los miligramos de $CaCO_3$ de la alcalinidad, entonces se entiende que los miligramos de $CaCO_3$ definidos por la alcalinidad se refieren a la dureza carbonatada y el resto a dureza no carbonatada. Como se indica en las Tablas 2.1 y 2.2 la dureza total de las aguas desaladas y remineralizadas es mayor que la alcalinidad. Se entiende, que en este caso, el Ca^{2+} y Mg^{2+} no carbonatado se encuentra combinado con los aniones de cloruro y sulfato.

Cuando la dureza es igual o menor que la alcalinidad entonces toda la dureza es dureza carbonatada y la no carbonatada desaparece. Una escala de valoración de la dureza se incluye en la Tabla 2.3.[9]

TABLA 2.1: DUREZA Y ALCALINIDAD DE LAS AGUAS DESALADAS, EN MG $CaCO_3$/L.

	Planta 1	Planta 2A	Planta 2B	Planta 3A	Planta 3B	Planta 4	media
DT	12,47	12,08	15,78	13,90	9,66	16,44	13,41
Alk	1,61	1,21	0,67	1,61	0,90	1,97	1,33

TABLA 2.2: DUREZA Y ALCALINIDAD DE LAS AGUAS REMINERALIZADAS, VALORES EN MG $CaCO_3$/L.

	Planta 1	Planta 2A	Planta 2B	Planta 3A	Planta 3B	Planta 4	media
DT	60,51	56,58	72,67	44,10	46,91	34,69	52,58
Alk	46,00	49,38	60,00	36,25	38,75	17,83	41,37

TABLA 2.3: TABLA DE VALORACIÓN DE LA DUREZA DE LAS AGUAS EN MG $CaCO_3$/L.[1]

Dureza (mg $CaCO_3$/L)	Valoración
< 17,1	blanda
17,1 - 60	ligeramente dura
60 - 120	moderadamente dura
120 - 180	dura
> 180	muy dura

La Tabla 2.1 muestras los valores de dureza y alcalinidad de las aguas desaladas. Según estos criterios se trata de aguas blandas, cuya dureza está alrededor de 12 mg $CaCO_3$/L, y con un 70% al 75% debido al magnesio.

En las aguas remineralizadas (Tabla 2.2) la dureza tiene un valor medio de 52,58 mg $CaCO_3$/L, lo que indica que se trata de un agua ligeramente dura. En este caso, la contribución del magnesio a la dureza es tan solo del 14-18%.

La dureza se expresa de diversas maneras según los países. La Tabla 2.4 incluye las equivalencias.

TABLA 2.4: EXPRESIONES EQUIVALENTES A 10 mg/L DE $CaCO_3$ DE DUREZA

Dureza	Valor
mg $CaCO_3$/L	10,0
mg Ca^{+2}/L	4,0
mg HCO_3^-/L	12,2
º Franceses	1,00
º Alemanes	0,56
º Ingleses	0,70

2.4 Alcalinidad

Alcalinidad (Alk) se define como la capacidad de los componentes de una solución acuosa de neutralizar ácidos. Se expresa en mg $CaCO_3$/L igual que la dureza. En las aguas desaladas y remineralizadas está relacionada con la presencia de bicarbonatos y carbonatos.

A pH mayores de 8,3 los carbonatos e hidróxidos también contribuyen a la alcalinidad. Esto puede ocurrir por infradosificación de CO_2 durante la remineralización, sobre todo con los tratamientos en base a $Ca(OH)_2$ y CO_2.

Para las técnicas de medición de la alcalinidad se recomienda literatura específica.[1,2,7,8,17]

En la Tabla 2.5 se resumen los criterios de valoración para la alcalinidad. Según los datos de las Tablas 2.1 y 2.2 las aguas desaladas tiene una alcalinidad muy baja y las remineralizadas una alcalinidad media.

TABLA 2.5: TABLA DE VALORACIÓN DE LA ALCALINIDAD DE LAS AGUAS EN MG $CaCO_3$/L

Alcalinidad (Alk), (mg $CaCO_3$/L)	Valoración
< 12,3	muy baja
24,6 - 41,0	baja
41,0 - 98,4	media
98,4 - 147,6	alta
> 147,6	muy alta

2.5 Índice de saturación o de Langelier

Wilfred F. Langelier[3] fue uno de los primeros que investigó cual debería ser el pH del agua que permite garantizar que el $CaCO_3$ no se precipita ni se disuelve.

Estableció la siguiente reacción de partida:

$$CaCO_3(s) + H^+ <=> Ca_2 + HCO_3^- \quad [1]$$

Y postuló que para que la concentración de $CaCO_3(s)$ permaneciera constante debería de cumplirse la igualdad:

$$kCaCO_3=[Ca^{2+}][HCO_3^-]/[H^+]$$

Sacando logarítmos y despejando:

$$pHsat = pCa + pHCO_3 - pKCaCO_3 \quad [2]$$

Donde:

pHsat: pH de saturación es el valor teórico en el que solución estaría saturada de calcita y en unas condiciones de equilibrio químico en el que la calcita ni se disuelve ni se precipita. En estas condiciones de equilibrio no se producen cambios en la alcalinidad, el contenido en calcio o los sólidos disueltos.

pCa^{2+}: logaritmo negativo de la concentración de Ca expresados en mg $CaCO_3$/L. (1 mg Ca^{2+}/L = 2,497 mg $CaCO_3$/L).

pAlk: logaritmo negativo de la alcalinidad hasta el anaranjado de metilo y expresada en mg $CaCO_3$/L. La alcalinidad medida con la heliantina o naranja de metilo implica que el viraje se realiza a un pH de 4,3 aproximadamente y corresponde a todos los carbonatos y bicarbonatos.[1]

Se acepta que si el pH < 9 toda la alcalinidad es debida al bicarbonato y 1 mg HCO_3^-/L = 1,22 mg $CaCO_3$/L.

$$pKCaCO_3 = pK_2 - pKsc$$

donde :

pK_2=logaritmo negativo de la constante de ionización del HCO_3^-.

pKsc= logaritmo negativo del producto de solubilidad del $CaCO_3$.

El término pK_2-pKsc depende de la fuerza iónica y de la temperatura.

De acuerdo con estos términos, Langelier estableció para el pHsat la siguiente formula.

$$pHsat = pCa^{2+} + pAlk + (pK_2 - pKsc)$$

Y el indice de saturación como:

$$LSI = pH - pHsat$$

Inicialmente el índice de saturación se llamó SI pero con el tiempo la industria pasó a identificar el SI con el trabajo de Langelier pasando a llamarse Indice de Saturación de Langelier o LSI.[9]

Originalmente Langelier desarrolló una serie de nomogramas para el cálculo del pHsat que han sido posteriormente mejorados y adaptados para incluir los conceptos de temperatura y fuerza iónica.[4]

En la Figura 1.1 se ilustra un diagrama típico para el cálculo simplificado del pHsat.[5]

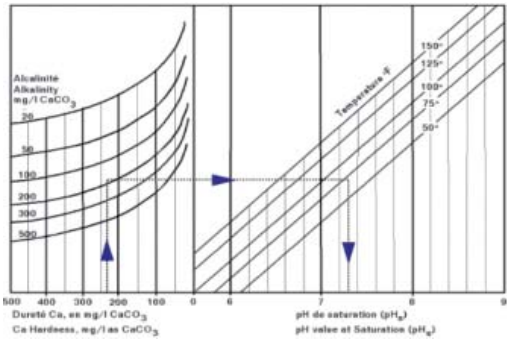


Figura 1.1: Nomograma para el cálculo simplificado del LSI. ºF = (ºC x 9/5) + 32.[5]

Posteriormente, y partir de los trabajos de Larson y Buswell[5], y a trabajos del propio Langelier[4] se fue desarrollando un modelo numérico simplificado basado en datos prácticos que facilitaron considerablemente el cálculo.

2.5.1 Método simplificado para el cálculo del pHsat

Ante la demanda de un procedimiento numérico para el cálculo del pHsat y de acuerdo con los trabajos de Larson y Buswell[6] se ha desarrollado una fórmula empírica simplificada para el cálculo del pHsat que por su sencillez ha alcanzado una amplia difusión.
Esta fórmula es la siguiente:

pHsat= (9,3 + A + B) - (C + D)

Donde:
A = 1/10 (log(TDS)-1)
B = -13,12 x log(T(ºC)+273,2)+34,55
C = log(Ca^{2+}(mg$CaCO_3$/L))-0,4
D = log Alk(mg $CaCO_3$/L)

Este método simplificado del cálculo del pHsat sigue siendo utilizado de forma frecuente como indicativo de la tendencia del agua a disolver o a precipitar el carbonato cálcico. Sin embargo, es un método empírico que no incluye una serie de cálculos sobre la termodinámica del proceso que deben ser considerados en un análisis completo de los factores que intervienen en la reacción [1].

Por tanto, esta Guía recomienda el uso del método estándar SM2330[1], descrito en el siguiente párrafo, basado en un cálculo más riguroso de las reacciones que intervienen.
Ambos métodos difieren en el valor del pHsat obteniéndose a través del método simplificado un LSI aproximadamente 0,2 unidades más bajo que con el SM2330.

El método de cálculo LSI simplificado está disponible en www.fcca.es => Software (gratuito).

2.5.2 El SM2330 para el cálculo del pHsat

El método estándar SM2330[1], resume los avances, hasta hoy, en la química del agua y está aceptado como el método aceptado internacionalmente para el cálculo del pHsat.

El método SM2330[1] es un modelo más preciso ya que incluye los conceptos termodinámicos de la reacción [1].

El SM2330 implica corregir con un coeficiente de actividad la fórmula original de Langelier:

pHsat = pK_2-pKsc+pCa^{2+}pAlk+5pfm

Donde:

K_2 = Segunda constante de disociación para el ácido carbónico a la temperatura del agua.
Ksc = Producto de solubilidad para la calcita a la temperatura del agua.
Ca^{2+} = Calcio, en moles-g/L
Alk = Alcalinidad, en equivalentes-g/l.
pfm = Coeficiente de actividad a la temperatura especificada.

Para el cálculo de cada uno de los elementos de la ecuación se proponen las siguientes ecuaciones:

pK_2=107,8871+0,03252849T-5151,79/T-38,92561 log10T+563713,9/T2, para un rango de temperatura de 273-373 ºK
pKsc = 171,9065+0,077993T-2839,319/T-71,595log10T, para un rango de temperaturas de 273-363 ºK
pfm = A(I^0.5/(1+I^0.5))-0.3I, válido para I< 0,5

Siendo:
I = 1,6 x 10-5 x CE_{25}
A = 1,82 x 106 (E·T)-1,5
E = [60954/(T+116)]-68,937

Donde:
I = fuerza iónica
CE_{25} = conductividad eléctrica, μmhos/cm o μS/cm
T = temperatura del agua, ºK (ºC + 273,2)
E = constante dieléctrica, (adimensional)

El método de cálculo LSI según el SM2330 está disponible en www.fcca.es => Software (gratuito).

2.5.3 El factor para el cálculo de la fuerza iónica (I)

De acuerdo con el SM2330, el cálculo de la fuerza iónica "I" se puede hacer en base a la conductividad según datos empíricos obtenidos de aguas continentales.

Atendiendo a las particularidades de las aguas desaladas y remineralizadas se ha revisado este coeficiente utilizando para ello el método de cálculo de la actividad "A" a partir de la conductancia iónica de cada uno de los cationes y aniones, sistema propuesto como alternativo en el SM2330.[1]

De acuerdo con estos cálculos el valor correcto sería de I sería $1{,}07 \times 10^{-5} \times CE_{25}$ y no $1{,}6 \times 10^{-5} \times CE_{25}$.

Esta diferencia implica que el SM2330 calculado con el valor de $I = 1{,}6 \times 10^{-5} \times CE_{25}$ es 0,01-0,02 más negativo que el obtenido con el valor $I = 1{,}07 \times 10^{-5} \times CE_{25}$. Sin embargo, atendiendo que esta diferencia es pequeña y con el fin de no dificultar el uso de los programas de cálculo existentes se respeta en valor del SM2330 a lo largo de esta Guía.

2.5.4 Comparación entre el cálculo del LSI por el método simplificado y el SM2330

Atendiendo a que ambos métodos se usan en la práctica, conviene ver la diferencia entre el LSI simplificado y el LSI del SM2330. El análisis de estas diferencias para las aguas desaladas y remineralizadas aparece en las Tablas 2.6 y 2.7 respectivamente. De acuerdo con estos datos existe una diferencia 0,2 puntos entre ambos métodos de cálculo, independientemente si se trata de aguas desaladas o de aguas remineralizadas.

TABLA 2.6: ANÁLISIS COMPARATIVO ENTRE EL CÁLCULO DEL LSI POR EL MÉTODO SIMPLIFICADO Y POR EL SM2330 PARA AGUAS DESALADAS.

	Planta 1	Planta 2A	Planta 2B	Planta 3A	Planta 3B	Planta 4
LSI (simplificado)	-4,35	-5,07	-5,365	-5,32	-5,59	-4,71
LSI (SM2330)	-4,17	-4,86	-5,135	-5,14	-5,37	-4,53
Diferencia	-0,18	-0,21	-0,23	-0,18	-0,22	-0,18

TABLA 2.7: ANÁLISIS COMPARATIVO ENTRE EL CÁLCULO DEL LSI POR EL MÉTODO SIMPLIFICADO Y POR EL SM2330 PARA AGUAS REMINERALIZADAS.

	Planta 1	Planta 2A	Planta 2B	Planta 3A	Planta 3B	Planta 4
LSI (simplificado)	-0,30	-0,80	-0,32	-0,60	-0,42	-0,62
LSI (SM2330)	-0,13	-0,60	-0,09	-0,40	-0,20	-0,45
Diferencia	-0,17	-0,20	-0,23	-0,20	-0,22	-0,17

2.5.5 Sobre el valor de los STD

El LSI simplificado (el SM2330 lo permite también), utiliza los STD en lugar de CE_{25} por lo que puede llegarse a pensar que esta relación es importante para el LSI.

La Tabla 2.8 ilustra los valores medios del cociente STD/CE_{25} para las aguas desaladas y remineralizadas de cuatro de las plantas estudiadas.

Si bien se ha demostrado que no hay prácticamente diferencia, para la obtención de los valors de STD se ha utilizado la suma de aniones y cationes en lugar del procedimiento de desecación a 180º, atendiendo a que puede considerarse más fiable este método.[11]

Por otro lado, un análisis del LSI con método simplificado con valores STD de 0,47 o de 0,56 demuestra que el LSI no varía, o en todo caso sólo en 0,01 unidades.

TABLA 2.8: VALORES DEL COCIENTE STD/CE_{25} PARA DISTINTAS PLANTAS DESALADORAS

	Planta 2A	Planta 2B	Planta 3A	Planta 3B	media
STD/CE_{25} desalada	0,47	0,49	0,47	0,47	0,47
STD/CE_{25} remineralizada	0,54	0,61	0,50	0,57	0,56

2.6 Sobre el pHsat y el pHeq

El pHeq corresponde al pH de equilibrio químico ácido-base de la reacción:

$$CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O \leftrightharpoons Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq)$$

El pH de equilibrio se obtiene a partir del análisis de la química ácido-base y según la fórmula de Henderson-Hasselbalch.[12]

Por tanto, el pHeq es independiente de si la solución está o no saturada de calcita.

Cuando la solución se encuentra saturada de calcita y en el pH de equilibrio ácido-base, el pHeq coincide con el pHsat y el LSI es igual a cero.

En las Figuras 3.3, 3.4 y 3.5 del Capítulo 3 se ilustra la diferencia entre el pHeq y el pHsat.

2.7 Efecto de la temperatura en el LSI

El LSI se ve afectado por la temperatura del agua tal y como se ilustra en la Figura 3.12 del Capítulo 3 para aguas remineralizadas con diferentes niveles de alcalinidad.

2.8 El LSI en la legislación española

En el RD 140/2003, Anexo 1, Tabla C: Parámetros indicadores en la red de distribución, se establece que "el agua en ningún momento podrá ser ni agresiva ni incrustante y

el resultado de calcular el indice de Langelier debería estar comprendido entre +/- 0,5".

Si bien el RD 140/2003 no especifica si se debe utilizar el método simplificado o el SM2330, se sobreentiende que el método oficial deberá ser el SM2330.

2.9 Índice de Larson-Skold

Es similar a la norma DIN 50930 (ver más abajo) y también indicativo del potencial de corrosión por picadura. El índice de Larson-Skold[13] se calcula como sigue:

$LaI = ([Cl^-] + [SO_4^{2-}])/([HCO_3^-] + [CO_3^{2-}])$

Donde los criterios de valoración son:

LaI > 1,2	Corrosión elevada
0,8 < LaI < 1,2	Corrosión significativa
LaI < 0,8	Sin riesgo de corrosión

2.10 Normas DIN

Existen una serie de normas industriales alemanas (DIN) que desarrollan criterios parecidos al SM2330 y al índice de Larson-Skold. Estas son la DIN 4046 y la DIN EN 12502, se asemeja al SM2330 y se refiere a la capacidad del agua para disolver la calcita y los riesgos de corrosión para distintos materiales. Por su parte, la DIN 50930 referente al riesgo de corrosión por picadura es similar al índice de Larson-Skold. A nivel internacional solo la DIN 50930 se aplica en algunos casos. Esta norma establece el valor de "S" como:

$S = ([Cl^-] + 2[SO_4^{2-}])/[HCO_3^-]$

y recomienda S<1 para minimizar los riesgos de corrosión por picadura.

2.11 Índice de Ryznar

Es un índice de carácter empírico [14] pensado para aguas continentales pero que no aporta realmente información adicional para las aguas desaladas y remineralizadas.

RSI = 2(pHsat) - pH

Los criterios de evaluación son:

RSI > 9,0	Intolerablemente corrosiva
7,5 < RSI < 9,0	Fuertemente corrosiva
7,0 < RSI < 7,5	Significantemente corrosiva
6,0 < RSI < 7,0	Ligeramente incrustante o corrosiva
5,0 < RSI < 6,0	Ligeramente incrustante
4,0 < RSI < 5,0	Fuertemente incrustante

2.12 Índice de Puckorius

Es un índice de carácter empírico[15] obtenido a partir de aguas continentales y similar al de Ryznar pero donde el pH se sustituye por un pH relacionado con la alcalinidad. No aporta información adicional en el caso de las aguas desaladas y remineralizadas.

PSI = 2(pHsat) - pHe(puckorius)

Donde:

pHe(puckorius) = 1,465 x Log [Alk] + 4,54

Los criterios de evaluación son:

PSI > 6,5	Tendencia a la corrosión
4,5 < PSI < 6,5,	Rango óptimo
PSI < 4,5	Tendencia a la incrustación

2.13. SAR

El SAR o índice de absorción de sodio del agua[16] se calcula a partir de la fórmula:

$SAR = Na^+/((Ca^{2+}+Mg^{2+})/2)^{0,5}$

Donde Na^+, Ca^{2+} y Mg^{2+} están expresados en meq/L.

Y donde los criterios de evaluación son:

SAR > 12	Daños muy importantes
9 < SAR < 12	Daños importantes
6 < SAR < 9	Problemas crecientes
5 < SAR < 6	Primeros problemas
3 < SAR < 5	Bajo riesgo
1 < SAR < 3	Sin riesgo

Amplia información sobre el SAR puede encontrarse en literatura especializada.[16]

2.14 Referencias

1. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. Method 2330: Calcium Carbonate Saturation. 21st ed. 2005. ISBN 0-87553-047-8.
2. CHEMISTRY OF WATER TREATMENT, 2nd edition: Samuel D. Faust y Osman M. Aly: 1998 CRC Press LLC, ISBN: 1-57504-011-5
3. LANGELIER, W.F. The analytical control of anticorrosion water treatment J. Am. Water Works Assoc., 28: 1500 (1936).
4. LANGELIER, W.F. Effect of temperature on the pH of natural waters. J. Am. Water Works Assoc., 38: 179 (1946).
5. ALKALINITY RELATIONSHIPS IN WATER CHEMISTRY in http://www.onlinewatertreatment.com/literature/Nalco/docs/Tf-084.pdf

6. T. E. LARSON AND A. M. BUSWELL. Calcium carbonate saturation index and alcalinity interpretations, 1942. J. Am. Water Works Assoc, Vol. 34: 11, November 1942
7. WEBBER, W.J., JR., AND STUMM, W. Mechanism of hydrogen ion buffering in natural waters. J. Am. Water Works Assoc., 55: 1553 (1963).
8. HANDBOOK OF AIR CONDITIONING SYSTEM Design .Carrier Air Conditioning Company, 1965. McGraw-Hill Books. New York.
9. WQA GLOSSARY OF TERMS. Water Quality Association, (1993).
10. http://toxics.usgs.gov/definitions/alkalinity.html consultada el 10 de noviembre 2009
11. ALBALADEJO, GONZALO. Laboratorio de la Mancomunidad de los Canales del Taibilla, Cartagena. Comunicación personal.
12. THE HENDERSON-HASSELBALCH EQUATION: http://people.rit.edu/pac8612/webionex/website/html/ione89wu.html (consultada el 17/11/09).
13. T.E., LARSON AND R. V. SKOLD, Laboratory Studies Relating Mineral Quality of Water to Corrosion of Steel and Cast Iron, 1958 Illinois State Water Survey, Champaign, IL pp. [43] - 46: ill. ISWS C-71.
14. J. W. RYZNAR, A new index for determining amount of scale formed in water, Journal of the American Water Works Association, V36 #2, pp 472-486, 1949.
15. R. PUCKORIUS AND J. M. BROOKE, A new practical index for calcium carbonate scale prediction in cooling systems, Corrosion, pp 280-284, April 1991,
16. http://www.infoagro.com/riegos/diagnostico_aguas.htm, consultada el 10 de noviembre 2009.
17. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. Method 2320B, Alkalinity, Titration Method. 21st ed. 2005. ISBN 0-87553-047-8

3. NIVELES ADECUADOS DE REMINERALIZACIÓN

3.1 Introducción

Se entiende por remineralización el conjunto de técnicas que logran aumentar la dureza y la alcalinidad del agua hasta valores que procuran un índice de saturación, también llamado de Langelier (LSI), igual o próximo a cero y en equilibrio con la atmósfera.

La concentración de CO_2 de un agua en equilibrio con el CO_2 de la atmósfera define de forma natural el pH y la combinación de carbonatos y bicarbonatos que corresponde con dicho pH.[1]

En los sistemas abiertos, cuando el contenido en CO_2 del agua es superior al que debiera estar en equilibrio con el aire, el CO_2 se escapa a la atmósfera y el pH aumenta. Por el contrario, si el contenido en CO_2 es inferior al que debiera estar en equilibrio con la atmósfera el agua absorberá CO_2 de la atmósfera y el pH disminuirá.

El objetivo de la remineralización es, por un lado, alcanzar el punto de equilibrio calcocarbónico. Esto es, donde el pH, el calcio disuelto y alcalinidad no varían o varían muy poco en contacto con la atmósfera. Y por otro lado, hacerlo de la forma más precisa posible con el fin de minimizar el consumo de energía y productos químicos, en especial del CO_2. (Ver Capítulo 4 de esta Guía para una recopilación de las técnicas de remineralización más importantes).

El proceso de equilibrio del CO_2 con la atmósfera depende de la temperatura y la presión parcial de CO_2.[1] Sin embargo, en las condiciones de trabajo de las desaladoras solo la temperatura del agua puede llegar a variar de forma significativa. Estas diferencias son sólo estacionales y no ocurren en períodos cortos y durante el funcionamiento de remineralización.

En este capítulo se trata, en primer lugar, de analizar el comportamiento de distintas aguas remineralizadas para comprobar cual es la concentración de CO_2 en equilibrio con la atmósfera y en las condiciones de la costa mediterránea.

A continuación se analiza, por medio de un modelo matemático, la evolución del pHsat, pHeq y el pH del agua (ver Capítulo 2 de esta Guía para las definiciones de pHsat, pHeq) a diferentes niveles de remineralización. El objetivo es identificar cual es el nivel óptimo de remineralización que produce un LSI muy próximo a cero y con un contenido en CO_2 en equilibrio con el de la atmósfera. Se evalúa también, a partir de los datos obtenidos, la relación entre el contenido en CO_2 y el pH del agua.

Por último, se presentan datos sobre la evolución del pH, los bicarbonatos y el LSI de las aguas remineralizadas y en contacto con la atmósfera, con el fin de corroborar el análisis teórico de la primera parte del capítulo y ayudar a definir los niveles óptimos de remineralización.

3.2 Materiales y métodos

Para analizar el comportamiento de las aguas remineralizadas en equilibrio con la atmósfera se tomaron muestras en distintas desaladoras después del tratamiento de remineralización y se realizaron análisis *in situ* de pH, CE, Temperatura, HCO_3^- y $CO_3^=$.

A continuación se llevaron las muestras al laboratorio donde se repitieron los análisis y se completaron con el resto de los parámetros. Posteriormente, se procedió a dejar la muestra expuesta a la atmósfera y agitada suavemente de forma mecánica, tomándose muestras para análisis cada cierto tiempo hasta unos 14 días.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Equilibrio con el CO_2 de la atmósfera

Los datos de las Figuras 3.1 y 3.2 demuestran que el agua remineralizada tiende a equilibrarse con un contenido en CO_2 alrededor de 0,7±0,1 mg CO_2/L. Se hace notar que la concentración de CO_2 en la atmósfera equivale aproximadamente a 0,56 mg CO_2/L

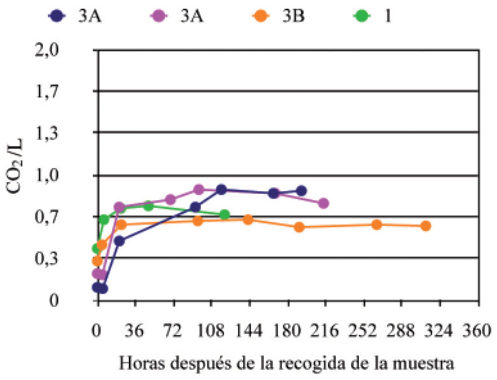


Figura 3.1: Evolución del CO_2 del agua remineralizada de varias desaladoras con infradosificación de CO_2.

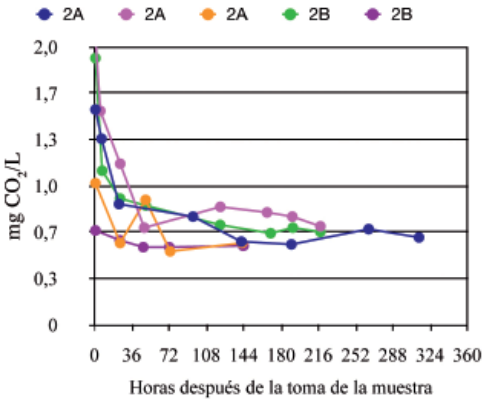


Figura 3.2: Evolución del CO_2 del agua remineralizada de varias desaladoras con ligera sobredosificación de CO_2.

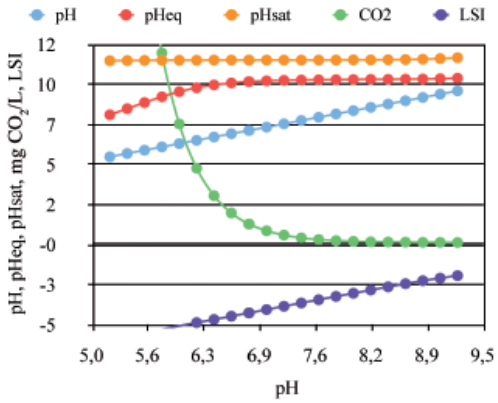


Figura 3.3: Evolución de distintos pH y del LSI del agua desalada con la adición de Na(OH).

En la Figura 3.1 se muestran una serie de plantas donde el CO_2 de salida es inferior a 0,7 mg CO_2/L, lo que da a entender que no se ha dosificado suficiente CO_2 y se ha consumido todo durante el proceso de remineralización. Por tanto, el agua tiende a absorber CO_2 de la atmósfera hasta equilibrarse con ella.

En la Figura 3.2 el fenómeno es al revés. Aquí, el contenido en CO_2 a la salida de la remineralización es superior al de la atmósfera. Por tanto, se produce una pérdida de CO_2 del agua hasta que llega a equilibrarse.

Comparando los datos de las Figuras 3.1 y 3.2 con los de las Figuras 1.5 y 1.6 del Capítulo 1 se observa que el pH de equilibrio del agua desalada está alrededor de 0,3 mg CO_2/L en lugar de 0,7 mg CO_2/L como ocurre con el agua remineralizada.

3.3.2 Simulación matemática de la remineralización

Para analizar mejor este fenómeno de interacción del agua desalada y remineralizada en equilibrio con la atmósfera se han hecho dos simulaciones matemáticas del proceso de remineralización.[4]

En primer lugar se utilizó un agua desalada (200 mg TDS/L; pH : 6,2; 0,5 mg Ca^{2+}/L; 4,5 mg $CaCO_3$/L;20ºC) y se aumentó el pH con Na(OH) con el fin de demostrar que la falta de calcio es un factor insalvable que no permite llegar a conseguir un LSI de cero por mucho que se aumente el pH.

Los resultados aparecen en la Figura 3.3. Como puede comprobarse, a una concentración de CO_2 de 0,7 mg/L, donde el agua estaría en equilibrio con la atmósfera, el pH del agua alcanza el valor alrededor de 7 y el LSI permanece negativo alrededor de -4 a -3. Se observa también que el pHsat y el pHeq no llegan a cruzarse aunque el pH alcance el valor de 9. El cruce se produce a pH =12.

En segundo lugar se utilizó un agua remineralizada con 300 mg TDS/L, 22 mg Ca^{2+}/L, 60 mg $CaCO_3$/L de alcalinidad, 20ºC y a pH 7 y se fue aumentando el pH con Na(OH) con el fin de ver igualmente la evolución del pHsat, pHeq y el LSI.

En la Figura 3.4 se observa, en este caso, que el pHsat, pHeq y pH del agua se cruzan en un valor próximo a 8,2 donde el LSI es cero y que a este pH el contenido en CO_2 está alrededor de 0,7 mg CO_2/L. Luego, ésta serían las condiciones donde, en teoría, esta agua permanecerá estable con la atmósfera, conservando además el LSI igual o muy próximo a cero.

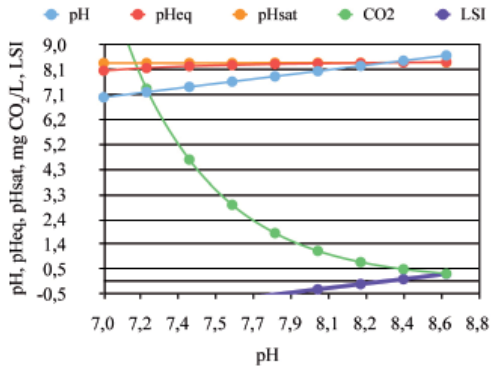


Figura 3.4: Evolución de los distintos pH y del LSI con la adición de Na(OH) a un agua con 20 mg/L Ca^{2+}, 60 mg/L $CaCO_3$, 20ºC, inicialmente a pH 7.

En la siguiente simulación se han dosificado distintas cantidades de CO_2 a un agua desalada y dejándola en equilibrio con calcita hasta que alcanzase el pHsat y por tanto LSI de cero. En la Figura 3.5 se muestra que la evolución del pH, Ca^{2+} y CO_2 en aguas con distinto grado de remineralización y en equilibrio con la calcita, esto es, el LSI = 0.

Se observa que en situación de equilibrio (LSI igual a cero), el valor de 0,7 mg CO_2/L (7 mg/L en la escala de la Figura 3.5) se corresponde con una alcalinidad de 64 mg $CaCO_3$/L, un pH de 8,24 y 24,7 mg Ca^{2+}/L. Valores que concuerdan, como era de esperar, con los de la Figura 3.4.

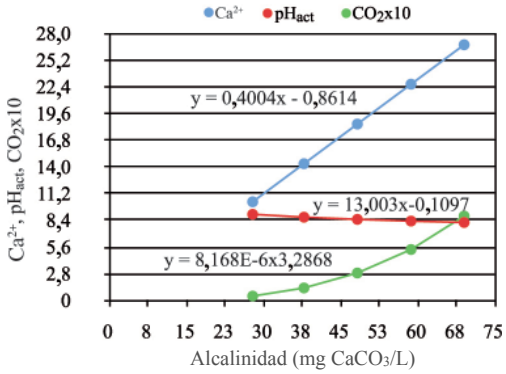


Figura 3.5: Simulación de la composición de las aguas con distintos grado de remineralización y con LSI = 0.

3.3.3 Obtención del pH en equilibrio con el CO_2

En la Figura 3.6 se ilustra la relación entre el pH del agua y el contenido en CO_2 para las aguas remineralizadas, a partir de los datos recogidos. Al igual que en el caso de las aguas desaladas se confirma una buena relación con la fórmula de Tillmans.[1] (ver Fig 1.1, Capítulo 1).

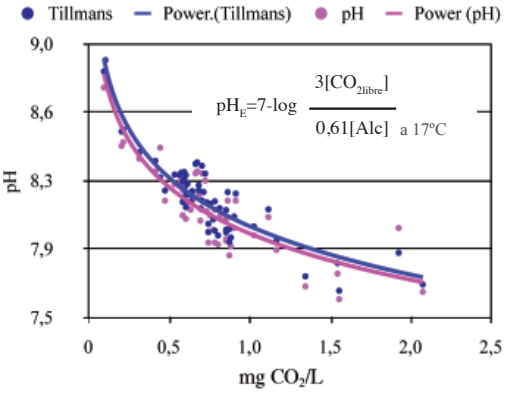


Figura 3.6: Relación entre el pH y el CO_2 para las aguas remineralizadas según datos del laboratorio y el cálculo con la fórmula de Tillmans.[1]

Partiendo de la regresión de la Figura 3.6 obtenida a partir de los datos del laboratorio puede calcularse que para un contenido en CO_2 de 0,7 mg/L el pH del agua remineralizada estaría alrededor de 8,09 (8,13 si se usa la regresión obtenida con la fórmula de Tillmans). Este es un valor muy cercano al 8,24 obtenido con el procedimiento de simulación teórico descrito en el párrafo anterior.

3.3.4 Evolución del pH y del LSI de las aguas remineralizadas según datos de campo

En las Figuras 3.7 a 3.12 se presenta la evolución del pH y del LSI para las aguas remineralizadas procedentes de distintas desaladoras agrupadas con el mismo criterio que las Figuras 3.1 y 3.2.

Los datos de la Figura 3.7 muestran que el pH desciende hasta equilibrarse a medida que el agua se equilibra con el CO_2 de la atmósfera. El descenso de pH es más acentuado cuanto menor es la remineralización, i.e. menor dosificación de CO_2. (Planta 3A).

Las Figuras 3.9 y 3.10 complementan los datos de la Figura 3.7 para los bicarbonatos y el LSI respectivamente.

Los datos de la Figura 3.8 muestran, por el contrario, que el pH asciende cuando la remineralización es excesiva , dado que el agua pierde CO_2. Cuanto mayor la sobredosificación de CO_2 mayor el ascenso del pH después de la remineralización.

Las Figuras 3.11 y 3.12 complementan los datos de la Figura 3.8 para los bicarbonatos y el LSI respectivamente.

Los datos de la Figura 3.11confirman también que los valores de equilibrio del agua remineralizada están alrededor 73±4 mg HCO_3^-/L (60 ± 3 mg $CaCO_3$/L) y el pH alrededor de 8,2. Estos datos coinciden con los datos obtenidos por simulación.

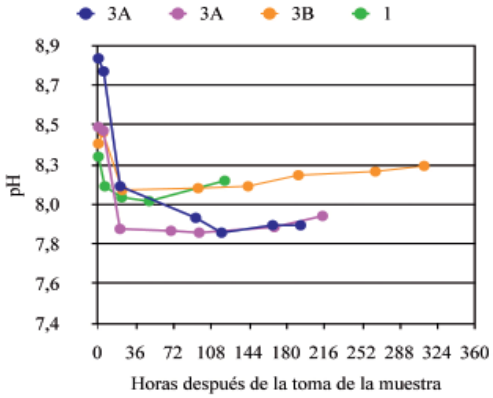


Figura 3.7: Evolución del pH del agua remineralizada de varias desaladoras con infradosificación de CO_2.

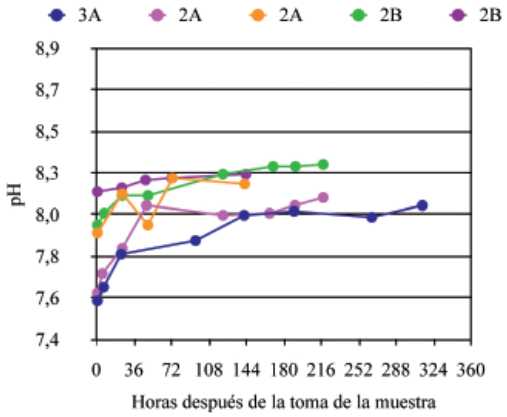


Figura 3.8: Evolución del pH del agua remineralizada de varias desaladoras con ligera sobredosificación de CO_2.

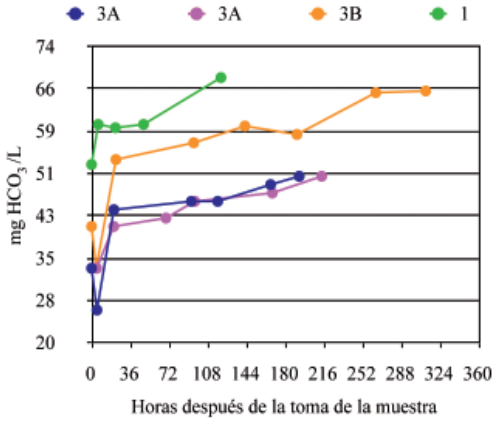


Figura 3.9: Evolución del HCO_3^- del agua remineralizada de varias desaladoras con infradosificación de CO_2.

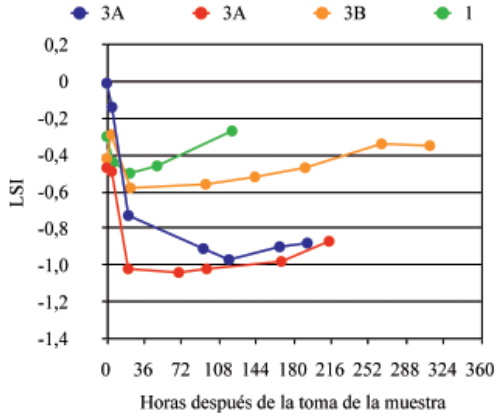


Figura 3.10: Evolución del LSI del agua remineralizada de varias desaladoras con infradosificación de CO_2.

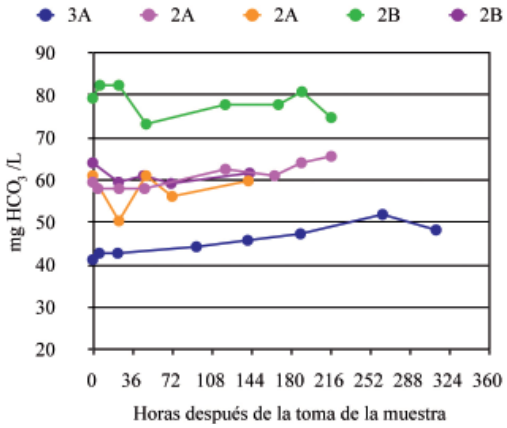


Figura 3.11: Evolución del HCO_3^- del agua remineralizada de varias desaladoras con ligera sobredosificación de CO_2.

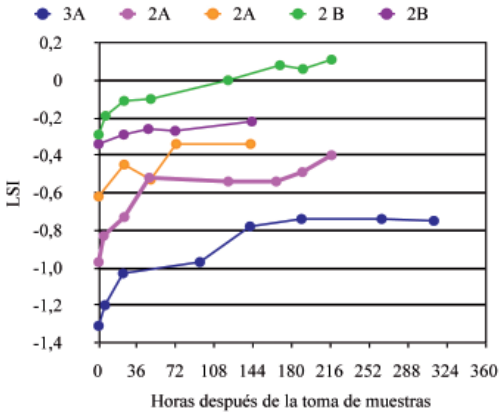


Figura 3.12: Evolución del LSI del agua remineralizada de varias desaladoras con ligera sobredosificación de CO_2.

3.3.5 Relación entre de la alcalinidad y la dosificación de CO_2

La Figura 3.13 ilustra la relación entre la alcalinidad de un agua remineralizada y la dosificación requerida de CO_2, asumiendo que no hay pérdida de CO_2 después de la salida del bastidor de ósmosis inversa y que la eficiencia es del 100%.

Estos datos se han obtenido por simulación matemática[4] y para un agua con TDS=180 mg/L, 1,5 mg Ca^{2+}/L y 20ºC. Estableciendo un pH objetivo de 8,2 y un contenido en CO_2 después de la remineralización de 0,7 mg CO_2/L.

Como ha podido verse anteriormente, en condiciones normales, la alcalinidad del permeado suele estar alrededor de 1-2 mg $CaCO_3$/L, por lo que dependiendo del pH del permeado la dosis de CO_2 puede estar entre 12 y 24 mg CO_2/L

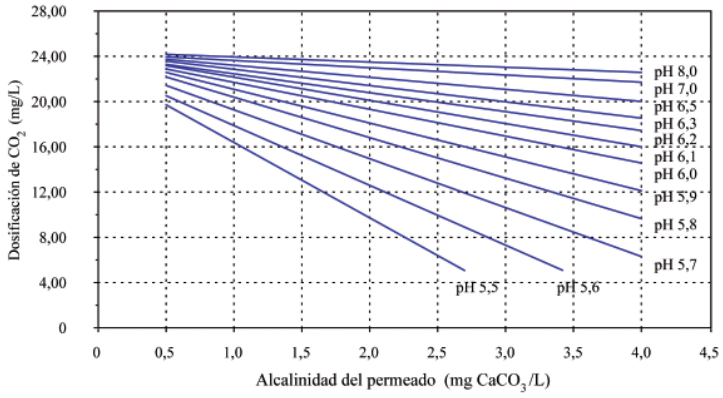


Figura 3.13: Relación entre la alcalinidad del permeado y la dosificación de CO_2 para conseguir con lechos de calcita un agua remineralizada a pH 8,2 y con 0,7 mg CO_2/L. Datos simulados a partir de un agua desalada con 180 mg STD/L, 1.5 mg Ca^{2+}/L y 20 ºC.[4]

3.3.6 Efecto de la temperatura en la remineralización

La Figura 3.14 ilustra la relación entre la alcalinidad de un agua con distintos niveles de remineralización y el LSI, a distintas temperaturas y para un sistema abierto, esto es, en equilibrio con la atmósfera. Los datos han sido obtenidos por simulación matemática[4] y se refieren a una remineralización con CO_2 y lecho de calcita.

Se observa una relación directa entre el aumento de alcalinidad y el aumento del LSI. La alcalinidad que se obtiene añadiendo más CO_2 implica un exceso de CO_2 después de la remineralización. Este exceso de CO_2 se pierde a la salida de la planta de remineralización a medida que el agua se equilibra con la atmósfera. Así, el LSI pasa a ser positivo. A su vez, un aumento de temperatura incrementa aún más este efecto, ya que el CO_2 disuelto disminuye con el incremento en la temperatura. El efecto de los cambios de temperatura en el LSI en los rangos de trabajo en las plantas desaladoras es del orden de ±0,1 LSI.

En la Figura 3.14, puede observarse también, que un agua remineralizada hasta 100 mg $CaCO_3$/L de alcalinidad y a 40ºC no supera el valor LSI = 0,7, una vez equilibrada con la atmósfera. A este nivel de remineralización le corresponde una concentración de 40 mg Ca^{2+}/L.

En este punto conviene aclarar que, tal y como ha sido indicado por otros autores[2,3], las aguas remineralizadas no precipitan fácilmente aunque el LSI alcance valores de 0,7 y la temperatura 40ºC siempre que pH no supere el valor de 8,4 después de la remineralización. Esto es relativamente sencillo de conseguir con los lechos de calcita. Mientras que no resulta tan fácil con los tratamientos a base de $Ca(OH)_2$. Véase Apartado 5.3 de esta Guía.

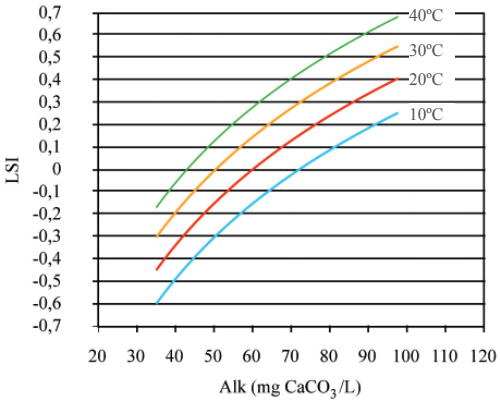


Figura 3.14: Relación entre el LSI y la alcalinidad para aguas remineralizadas y a distintas temperaturas. Datos simulados.[4]

3.4 Conclusiones

Según este estudio, se considera que el agua remineralizada deberá tener las condiciones que se presentan en la Tabla 3.1 para un rango de temperaturas entre 14ºC y 25ºC.

TABLA 3.1: CARACTERÍSTICAS RECOMENDADAS PARA LAS AGUAS DESALADAS CON UN NIVEL ADECUADO DE REMINERALIZACIÓN.

Parámetro	Rango
pH	8,2 ± 0,1
Alk, (mg $CaCO_3$/L)	56 ± 3
HCO_3^-, (mg/L)	68 ± 3
Ca^{2+}, (mg/L	21 ± 2
CO_2, (mg/L)	0,7 ± 0,1
LSI	± 0,15

Existe la opción de añadir más CO_2 para aumentar la alcalinidad y la dureza pero que entonces el CO_2 remanente será excesivo para estar en equilibrio con la atmósfera y se perderá en algunas horas haciendo subir el pH y obteniendo de esta forma un LSI positivo.

El efecto de los cambios de temperatura en el LSI en los rangos de trabajo en las plantas desaladoras es del orden de ±0,1 LSI.

En muchas redes de distribución se requieren valores de LSI entre +0,1 y +0,5 con el fin de proteger las instalaciones. Esto se consigue aumentando ligeramente el pH después del postratamiento de calcita con la adición de Na(OH) (2-4 mg NaOH/L). En las instalaciones con $Ca(OH)_2$ se consigue por medio una ligera sobredosificación de $Ca(OH)_2$. En algunas ocasiones limitaciones técnicas en el control de la dosificación exacta de $Ca(OH)_2$ puede generar un incremento de la turbidez por encima de 1 NTU.

3.5 Referencias

1. TILLMANS, J. AND HEUBLEIN, O. Investigation of the Carbon Dioxide Which Attacks Calcium Carbonate in Natural Waters. Gesundh. Ing. (Ger.), 35:669, 1912.
2. KEVIN RAFFERTY, Scaling in geothermal heat pump systems. Geo-Heat Center, GHC Bulletin, March 2000
3. ROBERT R. CAVANO – Scranton Associates, Incorporated, Saturation, Stability and Scaling Indices, Corrosion (2005) Paper No. 05063 en www.nace.org
4. WATER-PRO Schott Software, Publicado por ChemSW®, Inc. http://www.chemsw.com
5. JAMES N. BUTLER, G. (2003). Ionic Equilibrium: Solubility and pH calculations, 1998, John Wiley & Sons Inc.

4. CÁLCULO INDIRECTO DEL LSI Y DEL SAR DEL AGUA REMINERALIZADA A PARTIR DE LOS DATOS DE CE_{25} Y PH ANTES Y DESPUÉS DE LA REMINERALIZACIÓN

4.1 Introducción

Tal y como se indica en el Capítulo 2, el LSI se calcula a partir de los valores de la conductividad eléctrica (CE_{25}) o los sólidos totales disueltos, el calcio, la alcalinidad, el pH y la temperatura.

En la práctica, la CE_{25}, el pH y la temperatura se suelen medir en continuo en la mayoría de las desaladora. No así el calcio dado que requiere de una sonda específica y más costosa. La alcalinidad, por su parte, no se puede analizar en continuo ya que no existen equipos comerciales que lo permitan.

En algunas desaladoras se han colocado medidores de carbono inorgánico total, lo que puede ser correlacionado con la alcalinidad, pero son equipos caros por lo que su implantación es limitada.

Se requiere, por tanto, de un método de cálculo sencillo que permita estimar con cierta precisión el aumento de la alcalinidad y dureza que se ha logrado con la remineralización.

En el caso de la remineralización tradicional, tal cual se plantea en esta Guía, las reacciones implicadas son:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad [1]$$

$$Ca(OH)_2 + 2\,CO_2 \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad [2]$$

Se deduce a partir de estas ecuaciones que el incremento de la conductividad eléctrica producido por la remineralización es directamente proporcional al aumento de la alcalinidad, puesto que sólo se ha incrementado el contenido de bicarbonatos y de calcio.

También es a tener en cuenta que el impacto del aumento de la alcalinidad no es el mismo en un agua desalada con baja conductividad, i.e bajo contenido en cloruro sódico, que en un agua desalada con alta conductividad, i.e. alto contenido en cloruro sódico. Por tanto, este aspecto debe ser tenido en cuenta.

En procesos donde se añade ácido clorhídrico o ácido sulfúrico en lugar de CO_2, las proporciones son diferentes, pero estos casos no han sido considerados en esta Guía.

Por tanto, al ser así, resulta justificado investigar la relación entre los incrementos de $\Delta CE_{25} = CE_{25(r)} - CE_{25(o)}$ y de $\Delta Alk = Alk_{(r)} - Alk_{(o)}$, con el fin de poder extrapolar los valores de alcalinidad del agua remineralizada.

Este trabajo se ha hecho en base a datos reales tomados en distintas desaladoras así como a cálculos teóricos basados en la aportación de cada ion a la conductividad del agua y según se publican en el Standard Methods.[1]

4.2 Materiales y métodos

En primer lugar se han utilizado datos reales analizados en el laboratorio para estimar el valor de la razón $\Delta CE_{25}/\Delta Alk$.

Por otro lado, se ha obtenido el valor del cociente utilizando, en primer lugar, un modelo de remineralización con calcita[2] con distintos niveles de dosificación de CO_2 y en segundo lugar calculando la CE_{25} del agua remineralizada a partir del método de aportación iónica publicado en el Standard Methods.[1]

4.3 Resultados

En la Figura 4.1 se presentan los resultados de los cálculos de $\Delta CE_{25}/\Delta Alk$, obtenidos a partir de los datos reales de tres desaladoras, y por medio del cálculo de la aportación iónica a la CE_{25} para tres aguas remineralizadas típicas pero con niveles de CE_{25} creciente.

Para la simulación de la calidad del agua remineralizada se ha considerado que el agua alcanza un LSI igual a cero a partir de un permeado con un pH de 6,2 y donde los valores de Na, K y Cl varían proporcionalmente según la CE_{25} siguiendo las relaciones de la Figura 1.2. Los valores de Mg^{2+}, Ca^{2+} y SO_4^{2-} se calcularon según $Mg^{2+} = 1{,}8 \times K^+$; $Ca^{2+} = Mg^{2+}/1{,}7$ y $SO_4^{2-} = 0{,}9 \times K^+$.

La Tabla 4.1 ilustra la composición de partida de estas aguas desaladas. A partir de ahí se ha dosificado 20, 27 y 35 mg CO_2/L y se ha calculado la composición del agua remineralizada por simulación matemática[2]. El valor de la CE_{25} teórico del agua remineralizada se ha calculado según los criterios del SM-2010[1].

Los resultados teóricos que se presentan en la Figura 4.1 para los tres niveles de CE: 300, 500 y 700 μS/cm, apuntan a una clara reducción del cociente $\Delta CE_{25}/\Delta Alk$ con un incremento de la conductividad. Como puede observarse también en la Figura 4.1 este efecto se corresponde, aunque de forma bastante difusa, con los datos obtenidos de distintas desaladoras.

Con el fin de analizar el impacto que supone la CE_{25} en el valor del cociente $\Delta CE_{25}/\Delta Alk$ se ha ampliado el estudio teórico para obtener la relación entre la CE_{25} del permeado y el valor de coeficiente. La Figura 4.2 ilustra presenta esta relación. Para la Figura 4.2 se ha utilizado sólo el valor de dosificación de 27 mg CO_2/L lo que corresponde con un pH de equilibrio de 8,14.

TABLA 4.1: COMPOSICIÓN TEÓRICA DE LAS AGUAS DESALADAS CON UNA CE_{25} DECRECIENTE. VALORES OBTENIDOS SEGÚN CRITERIOS EXPLICADOS EN EL TEXTO.

CE_{25} μS/cm	700	600	500	400	300	200	100
pH	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
Ca^{2+}, mg/L	1,67	1,44	1,22	0,99	0,77	0,54	0,31
Mg^{2+}, mg/L	2,87	2,49	2,10	1,71	1,32	0,93	0,54
Na^{+}, mg/L	108,64	93,15	77,66	62,17	46,68	31,19	15,70
K^{+}, mg/L	5,17	4,47	3,77	3,07	2,37	1,67	0,97
Cl^{-}, mg/L	205,31	175,28	145,25	115,22	85,19	55,16	25,13
SO_4^{2-}, mg/L	4,71	4,07	3,43	2,80	2,16	1,52	0,89
HCO_3^{-}, mg/L	2,17	1,88	1,58	1,29	1,00	0,70	0,41

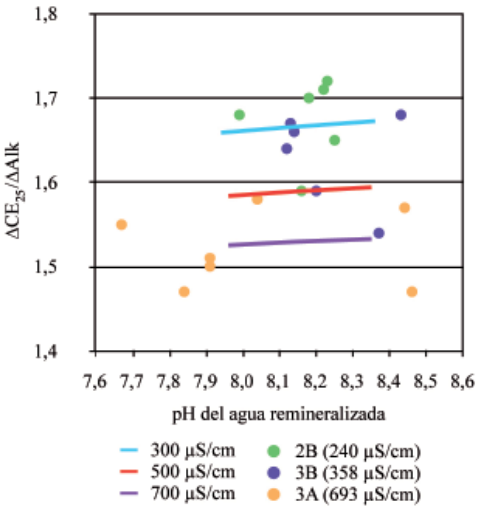


Figura 4.1: Relación entre el pH del agua remineralizada y el cociente $\Delta CE_{25}/\Delta Alk$. Líneas para 300, 500 y 700 μS/cm han sido obtenidas por medio de simulación matemática[1,2].

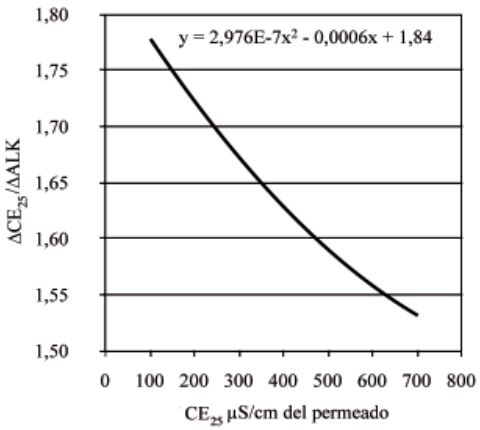


Figura 4.2: Relación entre la CE_{25} del agua de permeado y el cociente $\Delta CE_{25}/\Delta Alk$ para las aguas remineralizadas hasta pH 8,2. Línea obtenida a partir de una simulacion matemática de la remineralización[1,2].

TABLA 4.2: ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE EL CÁLCULO DEL LSI UTILIZANDO PARA $\Delta CE_{25}/\Delta ALK$ LA RELACIÓN [3] Y EL $CA^{2+}=ALK_{(r)}/2,5$ y COMPARADO CON LOS ANÁLISIS OBTENIDOS EN EL LABORATORIO.

Planta nº. (fecha)	3A (1-06-09)		3A (11-06-09)		3B (11-06-09)		2B (03-06-09)		2B (23-06-09)		6 (27-05-09)		6 (19-05-09)	
	Calc.	Lab	Calc.	Lab	Calc.	Lab	Calc.	Lab	Calc.	Lab	Calc.	Lab	Calc.	Lab
$CE_{25(r)}$, μS/cm	777,3	777,3	729,7	730,0	416,4	416,4	325,6	325,6	341,9	341,9	694,0	694,0	687,9	687,9
$CE_{25(O)}$, μS/cm	728,3	728,3	656,9	660,0	358,1	358,1	220,4	220,4	259,6	259,6	639,0	639,0	610,8	610,8
ΔCE_{25}, μS/cm	49,0	49,0	72,8	70,0	58,3	58,3	105,2	105,2	82,3	82,3	55,0	55,0	77,1	77,1
$Alk_{(r)}$, mg $CaCO_3$/L	33,00	35,00	47,85	33,75	35,95	38,75	61,78	67,50	48,99	52,50	36,35	40,00	50,16	47,50
$Alk_{(o)}$*, mg $CaCO_3$/L	1,61	1,61	1,61	1,61	0,90	0,90	0,70	0,70	0,70	0,70	1,50	1,50	1,50	1,50
ΔAlk	31,39	31,94	46,24	31,89	35,05	37,85	61,08	64,30	48,29	51,80	34,85	58,04	48,66	46,00
$\Delta CE_{25}/\Delta Alk$	1,56	1,53	1,57	2,20	1,66	1,54	1,72	1,64	1,70	1,59	1,58	0,95	1,58	1,68
pH	8,46	8,46	7,60	7,60	8,37	8,37	7,99	7,99	8,16	8,16	7,83	7,83	9,04	9,04
Ca^{2+}, mg/L	13,20	12,64	19,14	13,58	14,38	15,80	24,71	28,23	19,60	21,42	14,54	15,17	20,06	17,22
Temperatura, ºC	23,70	23,70	23,20	23,20	22,10	22,10	22,10	22,10	22,50	22,50	20,40	20,40	19,80	19,80
LSI-2330	-0,31	-0,31	-0,83	-1,14	-0,29	-0,22	-0,18	-0,09	-0,21	-0,14	-0,89	-0,83	0,54	*0,45*

*) El valor de la $Alk_{(o)}$ ha sido estimado a partir de la CE_{25} dado que el método empleado en el laboratorio no permitió determinar con precisión valores de alcalinidad < 5 mg $CaCO_3$/L.

4.3.1 Cálculo indirecto del LSI a partir del cociente $\Delta CE_{25}/\Delta Alk$

De acuerdo con la Figura 4.2:

$$\Delta CE_{25}/\Delta Alk = 2{,}976E^{-7} \times [CE_{25(o)}]^2 - 0{,}0006 \times CE_{25(o)} + 1{,}84 \quad [3]$$

A continuación el calcio del agua remineralizada se ha estimado como $Ca^{2+}_{(r)} = Alk_{(r)}/2{,}5$.

El pH y la temperatura son los medidos *in situ*.

Los resultados aparecen en la Tabla 4.1 y la correlación entre los valores de LSI calculados y del laboratorio aparecen en la Figura 4.3.

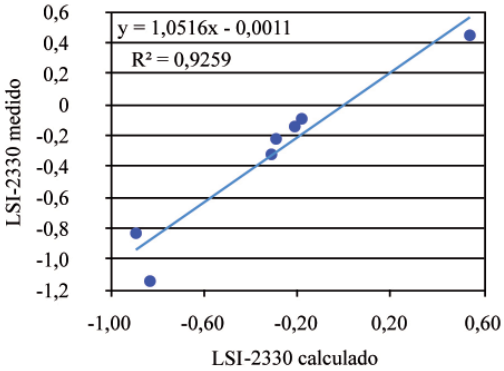


Figura 4.3: Relación entre el LSI calculado según los criterios del párrafo 4.3.1 y según los datos del laboratorio.

4.3.2 Cálculo indirecto del SAR

Para el cálculo del SAR se debe utilizar la correlación establecida para el agua osmotizada (ver Figura 1.2 del Capítulo 1) donde:

$$Na^{+}_{(r)}(mg/L) = Na^{+}_{(0)}(mg/L) = 0{,}1549 \times CE_{25(0)} + 0{,}2137$$

Para el Magnesio se puede asumir que:

$$Mg^{2+}_{(r)} = Mg^{2+}_{(0)} = 1{,}8 \times mg\ K^{+}/L$$

o también

$$Mg^{2+}_{(r)} = Mg^{2+}_{(0)} = 2{,}5\ mg\ Mg^{2+}/L$$

El Ca^{2+} en mg/L se obtiene a partir de la relación:

$$Ca^{2+}_{(r)} = Alk_{(r)}/2{,}5$$

4.3.3 Consideraciones de muestreo y análisis

Como se ha observado en los capítulos anteriores, es importante en la toma de muestras evitar la pérdida de CO_2. Por tanto, es conveniente optimizar la toma de muestras en este sentido evitando airearla. En particular las muestras de pH y temperatura deben, preferentemente, ser tomadas en línea. En caso contrario se recomienda seguir el protocolo propuesto en el Cap. 5 de esta Guía y en las referencias específicas.[2,4]

Es conveniente referenciar las medidas de CE_{25} a 25ºC. Por último se recomienda siempre realizar las medidas de alcalinidad siguiendo el procedimiento SM-2320B.[5]

4.4 Conclusiones

Los resultados obtenidos apuntan a que el LSI del agua remineralizada ($LSI_{(r)}$) puede ser calculado a partir del incremento de la CE_{25} producido por la remineralización, utilizando el cociente:

$\Delta CE_{25}/\Delta Alk \approx 1{,}6$ (o bien la fórmula [3] de la Fig. 4.2)

Donde:

$\Delta Alk = Alk_{(r)} - Alk_{(o)}$
$\Delta CE_{25} = CE_{25(r)} - CE_{25(o)}$

$Alk_{(o)}$ varía entre 0,5 y 2,8 mg $CaCO_3$/L para valores de $CE_{25(o)}$ entre 250 μS/cm y 700 μS/cm respectivamente.

El valor de $Ca_{(r)}^{2+}$ del agua remineralizada puede calcularse a partir de la razón $Ca_{(r)} = Alk_{(r)}/2{,}5$.

Los valores de $pH_{(r)}$ y $T_{(r)}$ deberán ser los tomados *in situ* a través de los equipos de medida colocados en línea.

Una vez obtenidos todos los parámetros, el método de cálculo del $LSI_{(r)}$ debe ser el SM2330.[3]

Este procedimiento permite estimar el $LSI_{(r)}$ con una aproximación de ±0,05, en el rango en que se opera en las plantas desaladoras, LSI ± 0.5.

De acuerdo con el estudio realizado, y para alcanzar los niveles óptimos apuntados en la Tabla 4.1, el incremento de alcalinidad deberá de ser al menos 55 mg $CaCO_3$/L

Lo que implica que el incremento de CE_{25} causado por la remineralización deberá estar en el rango:

$\Delta CE_{25} = 85 - 97\ \mu S/cm$

Para el cálculo del $SAR_{(r)}$ se puede asumir que:

$Ca_{(r)}^{2+} = Alk_{(r)}/2{,}5$
$Mg_{(r)}^{2+} = 2{,}5$ mg/L
$Na_{(r)}^{+}$ (mg/L) = $0{,}1549 \times CE_{25(0)} + 0{,}2137$.

Las condiciones de muestreo deben optimizarse para evitar la pérdida de CO_2 y obtener valores de pH y temperatura lo más próximos a las condiciones de operación antes y después del sistema de remineralización.

4.5 Referencias

1. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. Method 2510: Conductivity. 21st ed. 2005. ISBN 0-87553-047-8.
2. WATER-PRO Schott Software, Publicado por ChemSW®, Inc. http://www.chemsw.com.
3. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. Method 2330: Calcium Carbonate Saturation. 21st ed. 2005. ISBN 0-87553-047-8.
4. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. Method 4500-H^+, pH Value. 21st ed. 2005. ISBN 0-87553-047-8.
5. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. Method 2320B, Alkalinity, Titration Method. 21st ed. 2005. ISBN 0-87553-047-8.

5. TÉCNICAS PARA LA REMINERALIZACIÓN DE LAS AGUAS DESALADAS

5.1 Introducción

Las técnicas de remineralización tienen como objetivo aumentar la dureza cálcica y la alcalinidad del agua desalada hasta valores que permitan alcanzar un LSI próximo a cero (LSI ± 0,5 rango del RD 140/2003). En algunos casos, como ocurre generalmente con las aguas desaladas destinadas a abastecimiento, el objetivo es también conseguir un agua remineralizada que sea estable en contacto con la atmósfera.

La remineralización reduce el carácter agresivo del agua desalada al aumentar el LSI y el contenido en bicarbonatos respecto al cloro y a los sulfatos.

Para aguas de uso agrícola, la remineralización mejora la calidad del agua desalada al aumentar el contenido en calcio respecto al sodio.

En la Figura 5.1 se ilustra el principio de la remineralización de las aguas desaladas, desde el punto de vista del equilibrio CO_2 <=> HCO_3^- <=> CO_3^{2-} y para un agua desalada normal: pH = 6,0; 1,5 mg HCO_3^-/L; 3 mg CO_2/L; 200 mg STD/L y T=20 ºC.

Tal y como ilustra el diagrama, el proceso de la remineralización hace aumentar el contenido en bicarbonatos hasta los 75 mg/L consumiendo el CO_2 hasta dejarlo de 0,7 mg/L. Por tanto, en equilibrio con la atmósfera. Este aumento en bicarbonatos va acompañado de un aumento en el pH. En el caso supuesto hasta pH 8,2.

La Tabla 5.1 ilustra las distintas técnicas de remineralización.

Aunque la Tabla 5.1 señala cinco técnicas para la remineralización, las más utilizadas en la práctica son realmente la 1 y la 2.

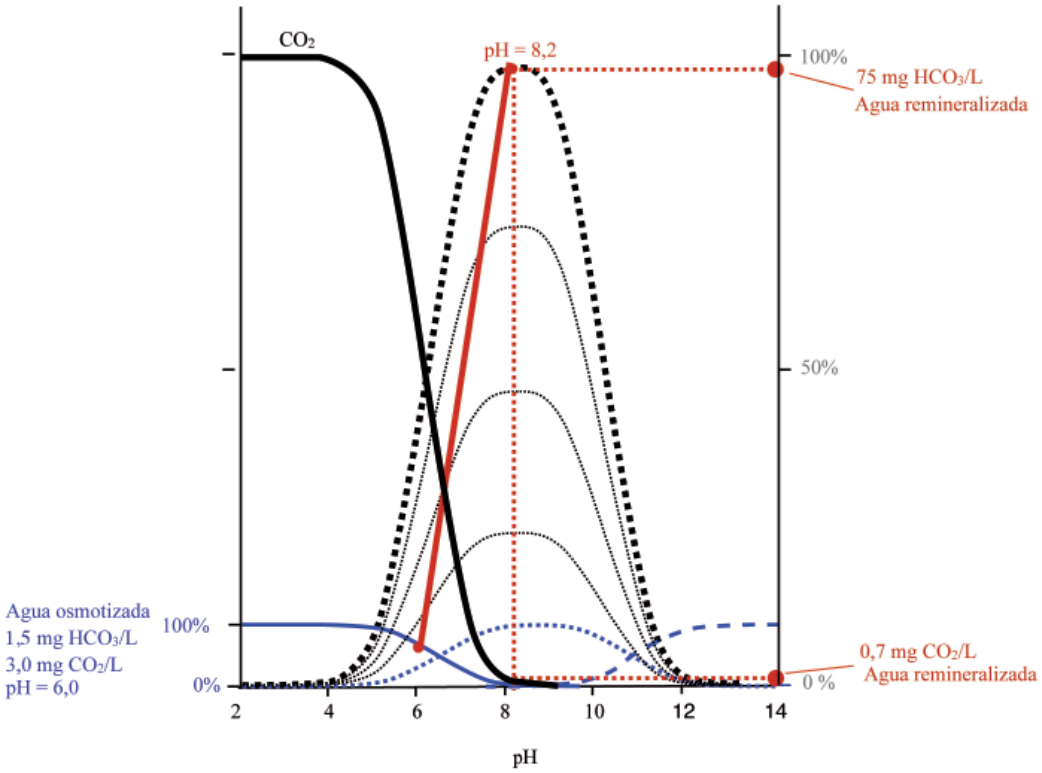


Figura 5.1: Aspectos del equilibrio CO_2 <=> HCO_3^- en el proceso de remineralización del agua osmotizada.

	Proceso de remineralización	*Reacción del proceso*	*Consumo de químicos por incremento de 1 mmol (61 mg) de HCO_3^-*	*Incremento del contenido en cationes y aniones por 1 mmol (61 mg) de HCO_3^-*
1	*Carbonato cálcico + Dióxido de carbono*	$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightharpoons Ca^{2+} + 2(HCO_3^-)$	*50,1 mg $CaCO_3$ 100% 22 mg CO_2*	*20 mg Ca^{2+}*
2	*Hidróxido Cálcico + Dióxido de carbono*	$Ca(OH)_2 + 2CO_2 \leftrightharpoons Ca^{2+} + 2(HCO_3^-)$	*37,1 mg $Ca(OH)_2$ 100% 44 mg CO_2/L*	*20 mg Ca^{2+}*
3	*Dolomita + Dióxido de carbono*	$MgOCaCO_3 + 3CO_2 + 2H_2O \leftrightharpoons Mg^{2+} + Ca^{2+} + 4(HCO_3^-)$	*35,1 mg $MgOCaCO_3$ 100% 33 mg CO_2*	*6,1 mg Mg^{2+} 10 mg Ca^{2+}*
4	*Carbonato cálcico + Acido Sulfurico*	$2CaCO_3 + H_2SO_4 \leftrightharpoons Ca^{2+} + 2(HCO_3^-) + Ca(SO_4)$	*100,1 mg $CaCO_3$ 100% 49 mg H_2SO_4 100 %*	*40,1 mg Ca^{2+} 48 mg SO_4^{2-}*
5	*Cloruro Cálcico + Bicarbonato sódico*	$CaCl_2 + 2NaHCO_3 \leftrightharpoons Ca^{2+} + 2(HCO_3^-) + 2NaCl$	*55,5 mg $CaCl_2$ (100%) 84 mg $NaHCO_3$ (100%)*	*23 mg Na^+ 20 mg Ca^{2+} 35,5 mg Cl^-*

A continuación se resume información práctica respecto a estas dos técnicas. Más detalles puede obtenerse en la literatura específica.[1 a 17]

5.2 Remineralización con $CaCO_3 + CO_2$

Este tipo de tratamiento, utiliza carbonato cálcico para neutralizar el gas carbónico agresivo durante la filtración dando lugar a bicarbonato y calcio en disolución, aumentando de esta manera la alcalinidad y la dureza del agua. La reacción es la siguiente:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2(HCO_3^-) \qquad [1]$$

El material filtrante que usualmente se emplea es la calcita granulada de pureza alrededor del 99%. La granulometría recomendada suele estar alrededor de 1-4 mm.

Los lechos filtrantes se instalan dentro de filtros abiertos o cerrados a presión. Los dos sentidos de filtración son posibles: ascendente o descendente. Existe una variante de los lechos ascendentes que son los de alimentación en continuo o altura constante.[17] (Véase también Figuras 5.12, 5.13 y 5.15).

Cuando se trata de flujo descendente, el material neutralizante desempeña también el papel de filtro mecánico: al hacerlo presenta una tendencia al atascamiento en su parte inferior, que varía con el porcentaje de finos de la calcita. Generalmente, esto obliga a efectuar lavados a contracorriente cada 10-14 días. Los contralavados se hacen coincidir con las recargas de los filtros. Los contralavados se hacen siguiendo una secuencia como la siguiente:

1. Aire 3 min a 80 Nm^3/h y m^2
2. Aire 5 min a 80 Nm^3/h y m^2 + agua a 20 m/h.
3. Agua 5 min a 30 m/h
4. Agua 5 min a 50 m/h.
5. Agua 30 min a caudal nominal (10-16 m/h).

El consumo anual de agua de estos lavados es equivalente a la producción de la planta en un día.

Cuando la filtración es ascendente el procedimiento se hace coincidir también con el proceso de carga aunque el paso 4: Agua 5 min a 50 m/h no es necesario.

Para el caso de los lechos de flujo ascendente y altura constante, el mantenimiento requiere sólo de esponjamientos periódicos 1 ó 3 veces al año. El objetivo de los esponjamientos es eliminar los posibles cauces preferenciales que puedan haberse generado en el lecho. Para los esponjamientos se recomienda la siguiente secuencia:

1. 3 min con aire a 80 Nm^3/h y m^2
2. 30-45 min con agua a caudal nominal (10-16 m/h)

En todos los casos se recomienda siempre un lavado inicial de los lechos con el objetivo de obtener una turbidez inferior a 1 NTU. Existen procedimientos para el llenado y limpieza de los lechos.[18] Una variante utilizada en la práctica para lechos grandes es:

1. 3 min con aire 80 Nm^3/h y m^2
2. 10 min a 32 m/h

Esta secuencia se repite 4 ó 5 veces dependiendo de la altura del lecho y el porcentaje de finos de la calcita.

Es importante constatar que las limpiezas de los lechos de calcita, sobre todo después de carga inicial deben hacerse según estas recomendaciones, ya que en caso de contralavados insuficientes permanece en el lecho material suficiente para causar problemas de turbidez durante algún tiempo.

La altura del lecho filtrante suele estar entre 2 y 3 metros. Lechos de mayor altura suponen un problema a la hora de poder limpiarlos. La velocidad de filtración suele estar entre 8 y 16 m/h.

A continuación se describen en detalles los criterios de diseño para los lechos de calcita ascendentes.

5.2.1 Velocidad ascensional

En los lechos ascendentes con dosificación en continuo, la calidad de la calcita dicta la turbidez del agua de salida.

La Figura 5.2 ilustra esta relación para lechos de partículas de 2 mm. Los ensayos se realizaron después de llevar la planta en funcionamiento varios meses. Estos datos han sido corroborados posteriormente con otras plantas.

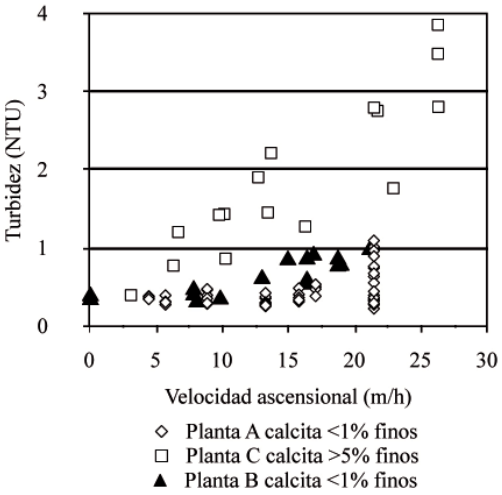


Figura 5.2: Relación entre la velocidad ascensional y la turbidez del agua de salida para calcitas con distintos porcentaje de finos.

De acuerdo con los datos se observa que el valor de 1 NTU se supera generalmente a partir de los 20 m/h. En la práctica se seleccionan velocidades entre 10 y 15 m/h. En los lechos de calcita sin alimentación en continuo las velocidades son similares.

5.2.2 Tiempo de contacto ó EBCT

El cálculo del tiempo de contacto en lecho vacío o EBCT (Empty Bed Contact Time) se realiza por medio de una simulación matemática del proceso de saturación de los lechos de calcita.[14] Dicha simulación está contrastada con numerosos datos de campo. Se asume que la calcita tendrá una pureza del 99% y una granulometría de 1-3 mm. Los resultados de la simulación que aparecen en las Figuras 5.3 a 5.7 se refiere a un permeado normal: pH = 6,2; 2,8 mg HCO_3^-/L; 1,5 mg Ca^{2+}; 3 mg CO_2/L; 200 mg STD/L y T = 22ºC. y a una dosificación de 23 mg CO_2/L.

De acuerdo con estos gráficos se selecciona normalmente un tiempo de contacto de 11 minutos aunque para aguas más frías se alcanzan los 14-20 minutos (ver Figuras 5.8 y 5.9).

Cuando se busca aumentar la alcalinidad y dureza aumentando la dosis de CO_2, por ejemplo hasta 70 mg CO_2/L, se requieren un EBCT de 18-20 minutos para alcanzar la fase casi plana de la curva de saturación.

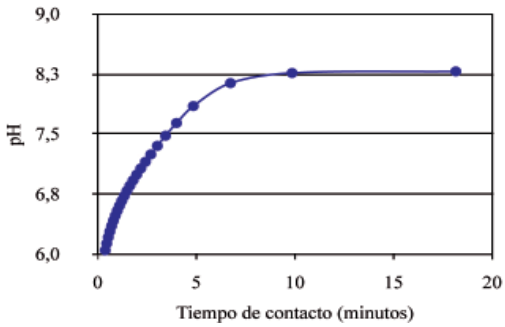


Figura 5.3: Relación entre el pH y el tiempo de contacto en minutos para un lecho de calcita de flujo ascendente (ver texto para los detalles de la simulación)

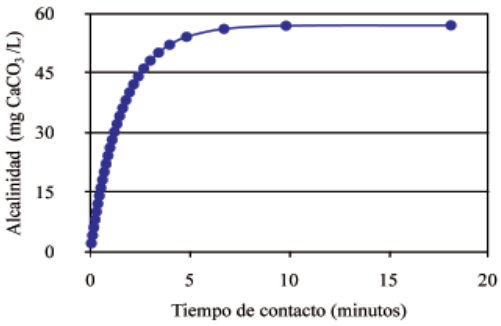


Figura 5.4: Relación entre la alcalinidad y el tiempo de contacto en minutos para un lecho de calcita de flujo ascendente (ver texto para los detalles de la simulación)

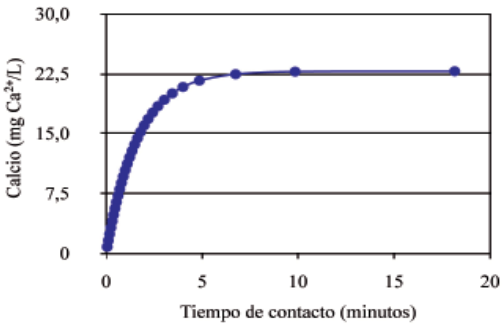


Figura 5.5: Relación entre la calcio y el tiempo de contacto en minutos para un lecho de calcita de flujo ascendente (ver texto para los detalles de la simulación)

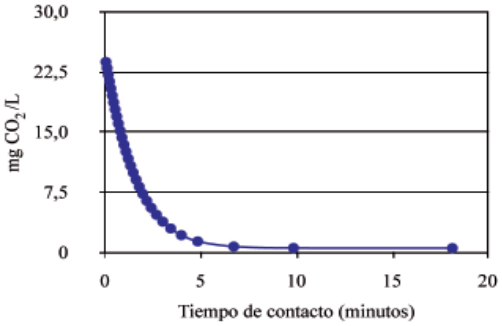


Figura 5.6: Evolución del consumo del CO_2 y el tiempo de contacto en minutos para un lecho de calcita de flujo ascendente (ver texto para los detalles de la simulación)

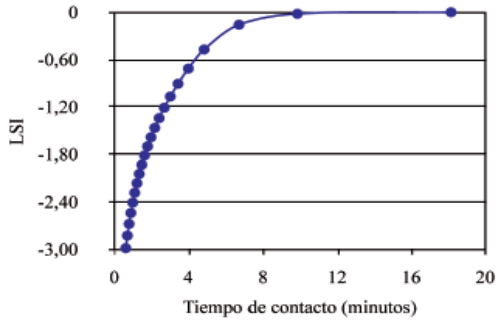


Figura 5.7: Evolución del LSI y el tiempo de contacto en minutos para un lecho de calcita de flujo ascendente (ver texto para los detalles de la simulación)

5.2.3 Efecto de la temperatura

En algunos casos conviene ajustar el tiempo de contacto a condiciones de temperatura más extremas.

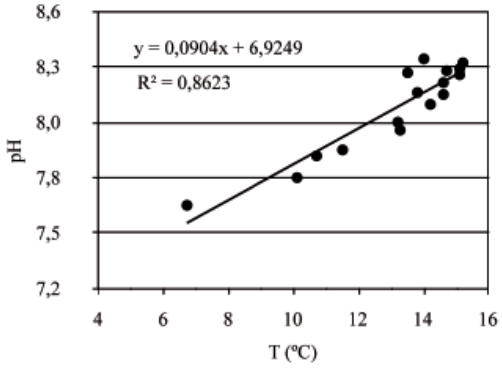


Figura 5.8: Relación entre pH y la temperatura del agua para un lecho de calcita con un tiempo de contacto de 12,3 minutos y velocidad ascensional de 12,8 m/h.

La caída de temperatura produce un descenso en la velocidad de reacción y por tanto en el rendimiento de los lechos de calcita. La Figura 5.8 ilustra este descenso para un lecho de calcita con 12,3 min de EBCT y a velocidad ascensional de 12,8 m/h. Los datos muestran que para un EBCT de 12,3 minutos, el pH, y por consiguiente la remineralización alcanzada, desciende linearmente con la temperatura.

La Figura 5.9 ilustra la correlación (±5%) entre la temperatura y el tiempo de contacto para alcanzar un pH de 8,2 en las aguas desaladas. Esta curva está contrastada con datos de la literatura y la experiencia práctica de este autor.[19]

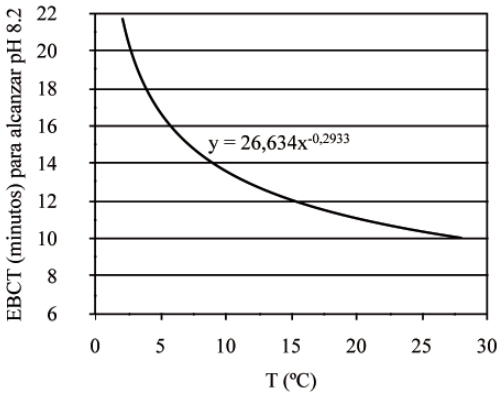


Figura 5.9: Relación entre EBCT y la temperatura para los lecho de calcita de flujo ascendente (±5%).

5.2.4.Pérdida de carga del lecho y fluidización

La fluidización del lecho es a veces necesaria para la realización de la limpieza de finos. La Figura 5.10 ilustra la relación entre la velocidad ascensional y la perdida decarga para un lecho de calcita de 1 - 3 mm de diámetro de partículas. De acuerdo con estos datos la expansión del lecho comienza a los 30 m/h y la fluidización completa se alcanza a partir de los 50 m/h.

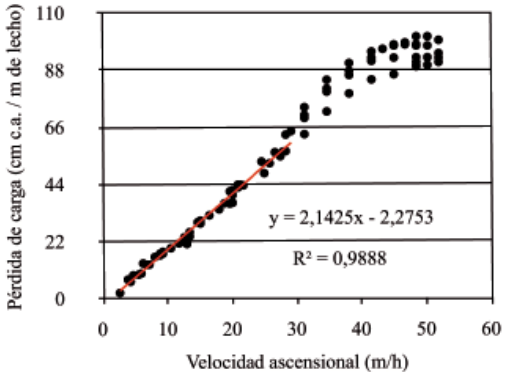


Figura 5.10: Relación entre la pérdida de carga y la velocidad ascensional para los lechos de calcita de flujo ascendente y 1-3 mm de diámetro de partículas.

Para obtener un agua con una turbidez menor de 1 NTU después de los contralavados hay que mantener el caudal nominal (10-16 m/h) unos 30-45 minutos. El mismo tiempo es el que se necesita para volver a la normalidad cuando se aumenta de forma repentina el caudal del agua por la entrada en funcionamiento de un nuevo rack de ósmosis inversa. La Figura 5.11 ilustra esta evolución.

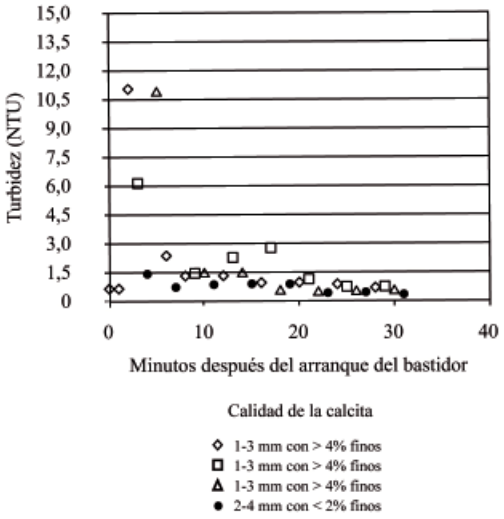


Figura 5.11: Relación entre la turbidez y el tiempo después de haber arrancado un bastidor.

5.2.5. La calidad de la calcita

Es importante disponer de calcita libre de polvo (Ø < 40 μm) y con una granulometría uniforme. La granulometría debería ser 1-3 mm, aunque también es frecuente encontrar plantas operadas con partículas de 2-4 mm.

La calidad recomendada para un buen funcionamiento de los lechos tanto ascendentes como descendentes se resume en la Tabla 5.2. Deberá contar también con el certificado para uso en abastecimientos.

Figura 5.12: Vista de las celdas de una planta de calcita de flujo descendente.

TABLA 5.2: RECOMENDACION PARA CALIDAD DE LA CALCITA VALORES EN % EN PESO SECO.

Parámetro	Valor recomendado
Pureza	> 97%
SiO_2	< 1%
Al_2O_3	< 1%
MgO	< 0,3%
SO_3	< 1%
Óxido de Hierro	< 0,1%
Peso específico (t/m^3)	2,7
PE granulado seco (t/m^3)	1,5
PE granulado húmedo (t/m^3)	1,8
% partículas Ø 0,3 mm	< 3%
% partículas Ø 0,1 mm	< 1%
Material insoluble >50 μm	< 0,5%

5.2.6 Dosificación final de Na(OH) para conseguir un LSI positivo

En algunos casos es necesario añadir Na(OH) para subir el pH del agua y alcanzar un LSI positivo. La dosis en estos casos es generalmetne de $2 \pm 0,5$ mg Na(OH)/L al 33% de pureza.

5.2.7 Configuración de los lechos de calcita

Los lechos de calcita se diseñan en celdas rectangulares de distintos tamaños o bien en depósitos circulares.

En el caso de lechos sin dosificación en continuo el caudal máximo por celda alcanza hasta los 20.000 m^3/d.

La Figura 5.12 ilustra el aspecto exterior de una celda tradicional de flujo descendente.

Para los lechos ascendentes y de altura constante, esto es con alimentación en continuo, la capacidad de tratamiento de las celdas rectangulares no supera, generalmente, los 8.000 m^3/d y para los depósitos circulares los 2.500 m^3/d (3 m de diámetro).

Las Figuras 5.13 y 5.14 ilustran un ejemplo del diseño de los lechos de calcita de altura constante.[19]

La Figura 5.15 muestra la zona de carta de los silos de calcita de una planta de flujo ascendente y altura constante.

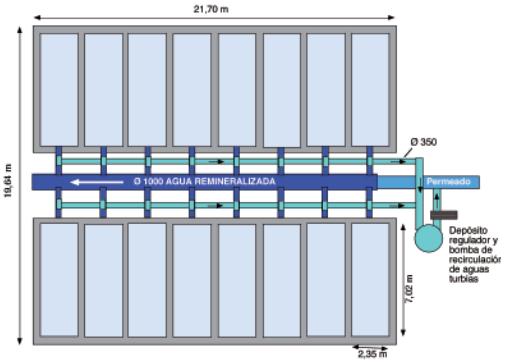


Figura 5.13: Planta de lechos de calcita donde se ilustra de forma esquemática la recuperación de aguas turbias de los contralavados.

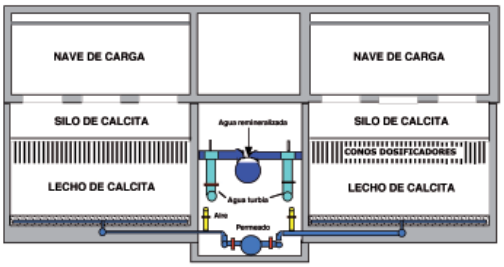


Figura 5.14: Sección transversal de las celdas de calcita de flujo ascendente y altura constante donde se ilustra la alimentación y la recogida de aguas turbias y remineralizadas

Figura 5.15: Vista de la zona de carga de los silos de calcita de una planta de calcita de flujo ascendente y altura constante.

5.2.8 Dosificación de CO_2

Generalmente es necesario un cierto aporte de CO_2 al agua desalada para poder realizar una adecuada remineralización. Tal y como se indica en la Sección 3.3.5 del Capítulo 3 de esta Guía, la dosificación de CO_2 para alcanzar el objetivo de remineralización propuesto en la Tabla 3.1 varía según la alcalinidad (i.e. bicarbonatos) del agua desalada. Tal y como se indica en la Figura 3.13 para un agua con una alcalinidad de 1,5 mg $CaCO_3$ se requiere una dosificación del orden de 18 mg CO_2/L.

La dosificación de CO_2 funciona bien con inyección directa tubería con flujo descendente. La velocidad del agua en la tubería de inyección debe mantenerse en 0,07 ± 0,02 m/s para así evitar el arrastre de las burbujas. La presión diferencial entre el agua y la del gas debe ser del orden 0,25 bares. Una mayor presión diferencial incrementa el tamaño de las burbujas dentro del agua. El tiempo de contacto entre el punto de inyección y la entrada a los lechos de calcita se puede reducir hasta unos 5 segundos siempre que se respeten las condiciones anteriores.

No se recomienda la dosificación de CO_2 en tubería horizontal dado que las burbujas tienden a subir rápidamente a la pared superior y avanzar arrastradas con el agua. La colocación de un mezclador en la dosificación horizontal implica una pérdida de carga y no se han podido encontrar datos experimentales que justifiquen esta solución. La dosificación de parte del caudal a mayor presión (2-6 bares) es energéticamente costosa por lo que es poco frecuente en las desaladoras.

5.3 Remineralización con $Ca(OH)_2$ + CO_2

El aporte de dureza y alcalinidad se realiza en el agua desalada según la reacción:

$$Ca(OH)_2 + 2CO_2 \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} Ca^{2+} + 2(HCO_3^-) \qquad [2]$$

Como se muestra en la Figura 5.16 la respuesta del agua desalada a la dosificación de $Ca(OH)_2$ es prácticamente inmediata.

Sin embargo, con un aumento en el contenido en CO_2 del agua la curva va perdiendo pendiente, permitiendo una dosificación más precisa. Téngase en cuenta que la precisión que se consigue con este sistema es del orden de ±2 mg $CaCO_3$/L. En cualquier caso, se trata de un proceso difícil de controlar.

La Figura 5.17 ilustra los componentes de una instalación típica de dosificación de lechada de cal y CO_2. Como puede verse . El CO_2 se inyecta en algunos casos antes de la lechada de cal y en el propio depósito de agua tratada. El tiempo de contacto en el depósito suele ser suficiente para garantizar una reacción completa aunque, a veces, surgen problemas de turbiedad.

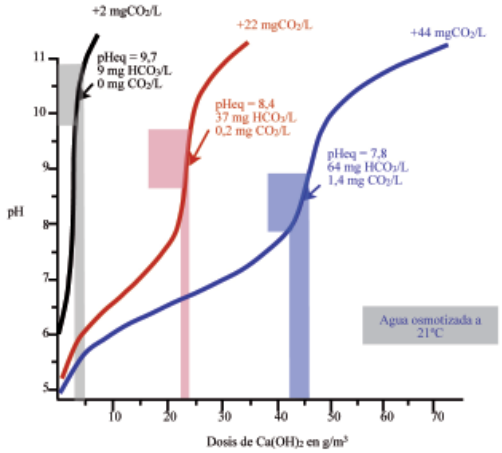


Figura 5.16: Relación entre la dosificación de $Ca(OH)_2$ y el aumento del pH para aguas desaladas con tres niveles de contenido en CO_2. Adaptado de Mutschmann y Stimmelmayr (2002).[15]

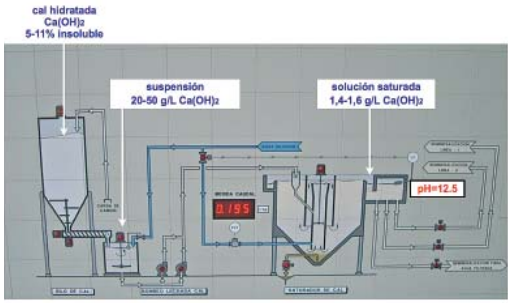


Figura 5.17: Esquema de una instalación de preparación de lechada de cal.

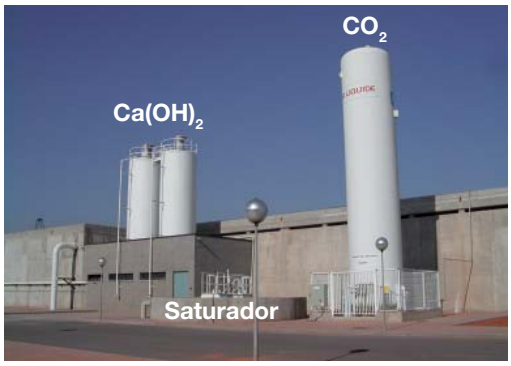


Figura 5.18: Planta de tratamiento con $Ca(OH)_2$ y CO_2.

En algunos casos la dosificación de CO_2 se hace después de la dosificación de la lechada de cal.

En otros, la dosificación se hace directamente en tubería. A veces también se utiliza un by-pass para hacer la mezcla de la lechada antes de inyectarla en la tubería general.

En las instalaciones con mayor grado de automatización la cal se dosifica en función de la CE_{25} de la lechada. La CE_{25} es en estos casos un mejor indicativo de la calidad de la dosificación que el pH.

La lechada se prepara en un concentrador hasta un máximo del 4% en $Ca(OH)_2$. A continuación se envía al decantador, también llamado saturador, para eliminar las impurezas. La velocidad ascencional en el decantador debe ser del orden de 1,8 m/h y la altura del mismo de, al menos, 3,5 m.

La Figura 5.18 muestra una foto de una instalación tipo de remineralización a base de lechada de cal.

Los problemas de compactación del silo de cal suelen ser serios debido a la tendencia de ésta a absorber agua y a adherirse a las paredes y las palas de agitación del silo.

Por tanto, es importante mantener la humedad dentro del silo lo más baja posible y reducir los períodos entre recargas para facilitar la renovación.[16]

La diferencia fundamental, en temas de costes, con el proceso de remineralización por filtración por lecho de calcita es que el proceso con $Ca(OH)_2$ requiere el doble de CO_2, además de frecuentes recargas y control de las obstrucciones por precipitación de carbonato cálcico.

5.3.1 Calidad del $Ca(OH)_2$

Aparte del certificado para uso en abastecimiento, la cal deberá tener la composición que se indica en la Tabla 5.3

TABLA 5.3: RECOMENDACION PARA CALIDAD DE LA CAL ($Ca(OH)_2$) . VALORES EN % EN PESO SECO.

Parámetro	Valor recomendado
Riqueza	96-97%
Granulometría:	90, μm
$Ca(OH)_2$ soluble	> 87% en peso
Residuo inerte	<10% en peso
$CaCO_3$	> 5% en peso
Arsénico	< 3 % en peso
Cadmio	< 1 % en peso
Cromo	< 16 % en peso
Níquel	< 2 % en peso
Plomo	< 5 % en peso
Antimonio	< 1 % en peso
Selenio	< 1 % en peso
Densidad a granel	< 0,6 t/m^3

5.4 Conclusiones

El análisis de las técnicas de remineralización demuestra que tanto la técnica de lechos de calcita como de lechada de cal tienen un alto nivel de desarrollo. El menor consumo de CO_2 y la menor complejidad del proceso apuntan a que los lechos de calcita son una técnica más estable para la remineralización de las aguas desaladas que la dosificación con lechada de cal.

La dosificación de CO_2 funciona bien con inyección directa en tubería con flujo descendente.La velocidad del agua en la tubería de inyección debe mantenerse en 0,07 ± 0,02 m/s para así evitar el arrastre de las burbujas. La presión diferencial entre el agua y la del gas debe ser del orden 0,25 bares. Una mayor presión diferencial incrementa el tamaño de la burbuja a la salida del difusor. El tiempo de contacto entre el punto de inyección de la solución sobresaturada de CO_2 y la entrada a los lechos de calcita se puede reducir hasta unos 5 segundos, siempre que se respeten las condiciones de diseño apuntadas. En cualquier caso, no se recomienda nunca la dosificación del CO_2 directamente en tubería horizontal.

Los descensos de temperatura hacen disminuir la velocidad de las reacciones que intervienen en la remineralización. En el caso de los lechos de calcita, el tiempo de contacto para alcanzar una remineralización adecuada aumenta de 10 a 14 minutos cuando la temperatura del agua desciende de 28ºC a 14ºC.

5.5 Referencias

1. NALCO, Manual del agua, Su naturaleza, tratamiento y aplicaciones. Editorial McGraw-Hill/Interamericana de México, S.A. de C.V. 1993
2. DEGREMONT, MANUAL TÉCNICO DEL AGUA. Editorial Degremont, 1979
3. DEGREMONT, WATER TREATMENT MANUAL, 2007,. Ed. Degremont
4. TÉCNICA DE AGUAS, Editorial Alción, S.A. Andrés Aznar Carrasco, 2000
5. H. LUDWIG, Post-treatment and Potabilisation – A Quality Determining Factor in the Generation of Drinking Water by Mens Sea Water Desalination, Lecture at the IDA Congress on Desalination and Water Reuse, Octubre 1997
6. BORIS LIEBERMAN AND IGAL LIEBERMAN.A Post-Treatment computer program, Desalination and Water Reuse Journal Vol.9/2.
7. J.A. RUEDA, J. ZORRILLA, F. BERNAOLA, J.A. HERVÁS Calidad de Agua desalada dedicada al consumo humano, Congreso AEDyR de Murcia, Noviembre 2000
8. THÉORIE DES EAUX NATURELLES. Editorial Eyrolles, L. Legrand, G. Poirier, 1972-1976
9. MANUEL ADROER IGLESIAS Y JOSEP COMA SALVANS, Cálculo de equilibrios en soluciones acuosas (I) y (II), Publicación Ingeniería Química, Enero y Febrero 1998.
10. H. LUDWIG AND M. HETSCHEL, Treatment of Distillates and Permeates from Sea Water Desalination Plants to Make Potable Water, Desalination Journal, l983
11. PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS HANDBOOK, Sixth Ed., McGraw-Hill Bookl Co. Robert H. Perry, Don Green, 1984
12. QUÍMICA DEL AGUA, Jose Catalán de la Fuente, 1981
13. WATER QUALITY, George Tchobanoglous, Edward D. Schroeder, 1985, Addison-Wesley Ed.
14. WATER-PRO Schott Software, Publicado por ChemSW®, Inc. http://www.chemsw.com.
15. MUTSCHMANN J. Y STIMMELMAYR F., Taschenbuch der Wasserversorgung 13 Auflage, Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, (2002).
16. R.M. DHEILLY, J. TUDO, Y. SEBA1 BI, M. QUENEUDE, Influence of storage conditions on the carbonation of powdered $Ca(OH)_2$ Construction and Building Materials 16 (2002) 155–161.
17. HERNÁNDEZ, M., F. SUÁREZ, L. PRIETO, F. SANTANA. I+D sobre la remineralización de las aguas desaladas con lechos de calcita. Fundación Centro Canario del Agua, marzo 2004. ISBN: 84-609-0456-3.
18. DrinTec contactor tank design and operation, en www.fcca.es sección Productos: DrinTec limestone contactors consultada el 28 de septiembre 2009.
19. GERHARD BIWER. Wasserversorgung Kleine Kinzig, Schwarzwald, comunicación personal.

6. PROCEDIMIENTO PARA LA TOMA DE MUESTRAS, CONSERVACIÓN Y ANÁLISIS DE LAS AGUAS DESALADAS Y REMINERALIZADAS

6.1 Introducción

Generalmente, las aguas de plantas de osmosis inversa tienen un contenido muy bajo en bicarbonatos (1-3 mg HCO_3^-). Por ello, pequeños cambios en el contenido en CO_2 hacen variar el pH de forma sustancial. Así por ejemplo, un permeado normal a 17ºC con un pH de 5,8 y una alcalinidad de 0,97 mg HCO_3^- contiene alrededor de 3,6 mg CO_2/L. El mismo permeado aireado pierde CO_2 hasta 1,1 mg/L, con lo que el pH pasa a ser de 6,3.

El CO_2 actúa como un ácido. Cuando el agua absorbe CO_2 el pH disminuye, y cuando pierde CO_2 el pH aumenta. El contenido en CO_2 del aire en condiciones normales de presión y temperatura es del orden de 0,58 mg CO_2/L.

La pérdida o absorción de CO_2 pueden ocurrir tanto en la toma de muestra como durante su conservación por la existencia de una cámara de aire, o en el procedimiento de análisis cuando éste conlleva algún tipo de agitación.

En las aguas remineralizadas los valores de HCO_3^- suelen estar alrededor 60-70 mg/L. Esto hace que el agua esté mejor tamponada por lo que es menos proclive a sufrir grandes cambios durante el muestreo. Sin embargo, para los casos en que el agua tiene un exceso de CO_2 después de la remineralización, puede haber una pérdida del mismo si se utiliza un procedimiento analítico que conlleve agitación. En estos casos, el pH medido será, probablemente, mayor que el real.

Con el fin de minimizar la pérdida o absorción de CO_2, y de uniformar lo más posible los resultados entre diversos laboratorios, se recomienda el siguiente procedimiento para la toma de muestras, conservación y análisis de pH de las aguas desaladas y remineralizadas.[1,2] La Figura 6.1 ilustra el procedimiento de la toma de muestras.

6.2 Material

- Un cubo de plástico de unos 15 litros.
- Una botella de cristal de boca ancha con un buen cierre estanco (mejor de laboratorio), limpia y seca.
- Tres o cuatro metros de manguera flexible y de pared gruesa.

6.3 La toma de muestra

1. Conectar la manguera flexible directamente a la llave de toma de muestra del permeado, o del agua remineralizada, y llevarla hasta el fondo del cubo. Abrir despacio y dejar que el cubo se llene lentamente. Evitar que el agua salga a demasiada presión y que provoque turbulencias.
2. Llenar el cubo y dejarlo rebosar durante aproximadamente 1 minuto.
3. A continuación, introducir lentamente la botella hasta el fondo del cubo boca abajo y luego girarla lentamente en el fondo del cubo para que se llene lentamente.
4. Esperar hasta que la botella se llene totalmente y salga todo el aire que tenga dentro.
5. Tapar bien debajo del agua y sin dejar burbujas dentro de la botella.
6. Sacar la botella del cubo y darle la vuelta para comprobar que no tiene cámara de aire. En caso contrario repetir la toma de muestra.

En caso de no disponer de cubo y de tener que tomar la muestra directamente del grifo de salida hacerlo con poco caudal y dejando en la boca de la botella un menisco positivo para que al cerrarla no quede cámara de aire dentro de la botella.

La Figura 6.1 ilustra el procedimiento de la toma de muestras.

6.4 Conservación de la muestra

- En caso de analizarse en el momento o en menos de 1 hora, procurar conservar siempre la botella algo más fría a la que estaba el permeado en el momento de muestreo.[3] No exponerla al sol ni dejar que se caliente.
- En el caso de que las muestras deban almacenarse para analizarse otro día, las muestras deben conservarse a temperatura algo inferior a la del permeado.

6.5 Etiquetado de la muestra

- Poner en la etiqueta, lugar, fecha, hora y observaciones específicas como medidas *in situ* de temperatura, CE_{25} y pH.
- Conviene anotar el nombre de la persona que toma la muestra y la transporta hasta el laboratorio para mantener un protocolo de cadena de custodia.

6.6 Procedimiento de análisis en el laboratorio

- Sacar la botella de la nevera y dejarla atemperar el tiempo necesario para que quede aproximadamente a la temperatura algo inferior a la medida en la planta.
- Durante ese tiempo no agitarla. Darle la vuelta a la botella un par de veces solamente.
- Para medir el pH, abrir la botella, que será de boca ancha a ser posible, e introducir directamente la sonda de pH.
- Agitar muy suavemente la sonda o la botella unas 4 ó 5 veces. No introducir ningún agitador en la botella ni agitar demasiado fuerte. El objetivo es que no se altere el contenido en CO_2.

- Dejar entonces que se estabilice la lectura aproximadamente 30 segundos y tomar el dato. No esperar más tiempo puesto que el CO_2 varía y el pH también.
- El pHmetro debe ser calibrado no sólo a 4 y 7 sino también a 9,5 ó 10.4
- La alcalinidad debe ser analizada según el SM-2320B5.

A continuación se incluye un resumen del método SM-2320B para la medición de la alcalinidad por titulación.

En el análisis de alcalinidad por volumetría, los pH finales de valoración de una muestra vienen en función del contenido de la misma en alcalinidad total (TAC).

1. Para muestras de valores menores de 20 mg $CaCO_3$/L, la fórmula a aplicar será la siguiente:

$$\text{Alcalinidad, mg } CaCO_3/L = \frac{(2B-C) \times N \times 50.000}{\text{muestra ml}}$$

Donde:

B: ml titulante para pH 4,6.
C: ml titulante para pH 4,3 (0,3 unidades de pH de diferencia).
N: normalidad del ácido estándar.

2. Para muestras de valores mayores de 20 mg $CaCO_3$/l, la fórmula a aplicar será la siguiente:

$$\text{Alcalinidad, mg } CaCO_3/L = \frac{(A \times N \times 50.000)}{\text{muestra ml}}$$

Donde:

A: ml utilizados de ácido estándar para llegar al pH final.
N: normalidad del ácido estándar.

Y donde los pH finales, dependiendo de los valores de alcalinidad, serán:

- Para muestras de 20-30 mg $CaCO_3$/L el pH final es de 4,9.
- Para muestras de 30-150 mg $CaCO_3$/L, el pH final es de 4,6.
- Para muestras de 150-500 mg $CaCO_3$/L, el pH final es de 4,3.

6.7 Recomendaciones a tener en cuenta

- No se deben utilizar nunca botellas que puedan haber contenido agua gasificada. Esto es importante porque se ha observado que, de alguna forma, el CO_2 se absorbe en las paredes de la botella y altera las medidas de pH.
- Las botellas deben estar algo más fría que la temperatura ambiente antes de ser utilizadas para tomar datos *in situ*.

6.7 Referencias

1. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. Method 2510: Conductivity. 21st ed. 2005. ISBN 0-87553-047-8.
2. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. Method 4500-H+, pH Value. 21st ed. 2005. ISBN 0-87553-047-8.
3. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. Method 4500-CO_2 C,Titration Method for free Carbon Dioxide. 21st ed. 2005. ISBN 0-87553-047-8.
4. ALBALADEJO, GONZALO. Laboratorio de la Mancomunidad de los Canales del Taibilla, Cartagena. Comunicación personal.
5. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. Method 2320B, Alkalinity, Titration Method. 21st ed. 2005. ISBN 0-87553-047-8.

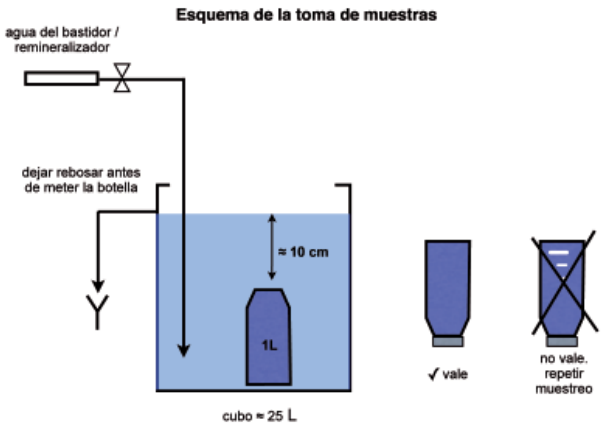


Figura 6.1: Esquema del procedimiento de muestreo para aguas desaladas y remineralizadas

7. SOBRE LAS MEZCLAS DE AGUAS REMINERALIZADAS CON AGUAS DESALADAS

7.1 Introducción

Frecuentemente se propone la idea de mezclar aguas desaladas con aguas remineralizadas para intentar reducir el tamaño de la unidad de remineralización aunque manteniendo el criterio LSI > - 0,5.

Este capítulo valida, primeramente, resultados de dos modelos de simulación de mezclas. A continuación, utilizando el que mejor predice los resultados, se analizan distintas proporciones de mezcla de agua desalada y remineralizada. Por último se realiza un estudio de mezclas de permeado con aguas continentales.

7.2 Materiales y métodos

Se han utilizado dos programas de mezclas Water-Pro[1] y Softmix[2]. Los datos para la validación se han recopilado de los archivos del laboratorio de la Mancomunidad de los Canales del Taibilla (MCT) en Cartagena.

7.3 Resultados de la validación de programas de simulación de mezclas

Los resultados de la validación de la mezcla con el programa Water-Pro aparecen en las Figuras 7.1 a 7.4 para el calcio, la alcalinidad, el pH y el LSI-2330 respectivamente.

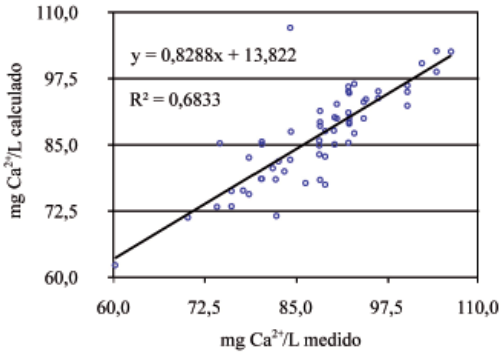


Figura 7.1: Relación entre el calcio medido y calculado para las mezclas de aguas de la MCT utilizando Water-Pro.

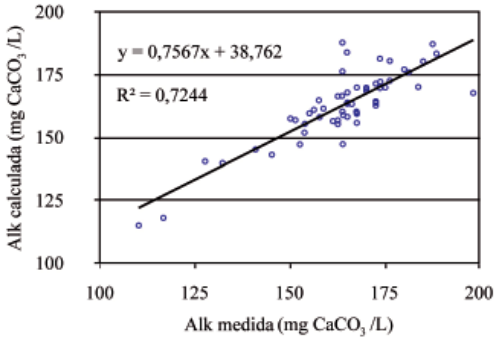


Figura 7.2: Relación entre la alcalinidad medida y calculada para las mezclas de agua de la MCT utilizando Water-Pro.

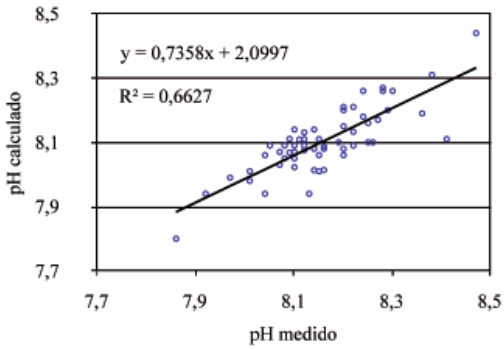


Figura 7.3: Relación entre el pH medido y calculado para las mezclas de agua de la MCT utilizando Water-Pro.

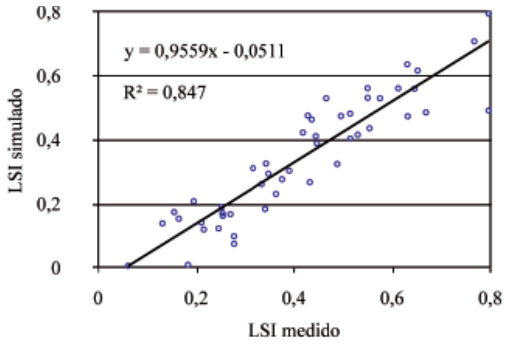


Figura 7.4: Relación entre el LSI medido y calculado para las mezclas de aguas de la MCT utilizando Water-Pro.

Los resultados apuntan a una correlación aceptable, en especial en lo referente al LSI (Figura 7.4).

Por su parte, los análisis con el programa Softmix demuestran una correlación inferior. A título de ejemplo se presentan los datos para el LSI (Figura 7.5)

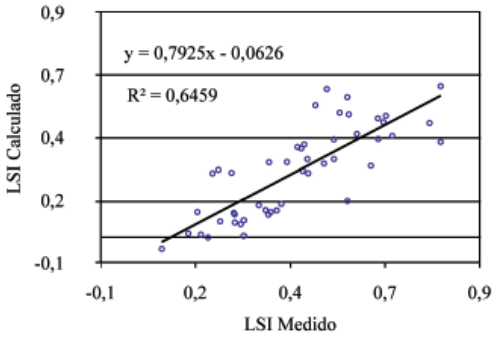


Figura 7.5: Relacion entre el LSI medido y calculado para las mezclas de aguas de la MCT utilizando SoftMix.

A la luz de estos resultados se ha seleccionado el programa Water-Pro para el estudio de mezclas con aguas desaladas.

7.5 Estudio de la mezcla de agua desalada y remineralizada

Se ha realizado la simulación para averiguar qué porcentaje de agua desalada puede mezclarse con agua plenamente remineralizada (LSI = 0), sin que el LSI pase a ser inferior a -0,5, límite inferior del RD 140/2003.

La Tabla 7.1 resume los resultados de la simulación. La Figura 7.6 presenta los mismos datos de forma gráfica.

De acuerdo con esta simulación puede concluirse que si se añade más del 15% de agua desalada a un agua remineralizada con 60 mg $CaCO_3$/L de alcalinidad, el LSI pasará a ser menor que -0,5.

Estos resultados se refieren a un sistema no abierto a la atmósfera por lo que para sistemas abiertos la pérdida de CO_2 puede permitir aumentar ligeramente el % de agua desalada.

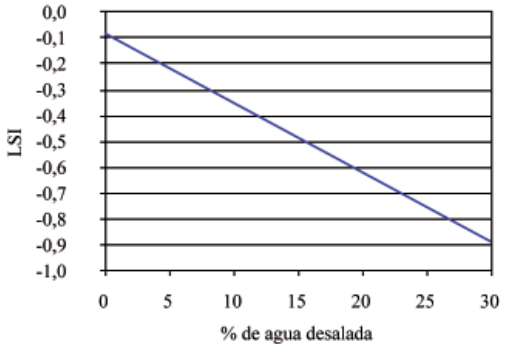


Figura 7.6: Valor del LSI según el porcentaje de agua desalada añadida a un agua remineralizada con 60 mg $CaCO_3$/L de alcalinidad.

En caso de querer aumentar el porcentaje de mezcla de agua no remineralizada es necesario aumentar la dosis de CO_2 y por tanto el grado de remineralización. Esto implica también un mayor contenido de CO_2 después de la mecla que debe eliminarse aireando o con la adición de Na(OH).

TABLA 7.1: VARIACIÓN EN LA COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DE AGUA REMINERALIZADA Y DESALADA SIN REMINERALIZAR SEGÚN EL % DE AGUA DESALADA EN LA MEZCLA PARA UN SISTEMA CERRADO (NO ABIERTO A LA ATMÓSFERA).

	% de agua desalada							
Parámetro	0%	5%	10%	15%	20%	25%	30%	100%
STD, mg/L	300	295	290	285	280	275	270	200
Alk, mg $CaCO_3$/L	60,00	57,20	54,30	51,50	48,60	45,80	42,90	3,00
pH	8,23	8,14	8,05	7,96	7,87	7,78	7,70	6,10
Ca^{2+}, mg/L	22,00	20,90	19,90	18,80	17,70	16,70	15,60	0,60
T, ºC	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Cl^-, mg/L	156,00	156,00	156,00	156,00	156,00	156,00	156,00	156,00
Mg^{2+}, mg/L	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
SO_4^{2-}, mg/L	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
CID, mg/L	14,44	13,82	13,20	12,58	11,96	11,34	10,71	2,03
CO_2, mg/L	0,67	0,79	0,93	1,09	1,26	1,45	1,65	4,76
LSI	-0,09	-0,21	-0,35	-0,48	-0,62	-0,75	-0,89	-5,03

7.6 Estudio de la mezcla de agua desalada y agua continental

En la Tabla 7.2 se muestran los resultados de la simulación con WaterPro de una mezcla de un agua continental con un agua desalada sin remineralizar. Según estos datos se puede llegar a añadir hasta un 50% de agua desalada sin remineralizar, sin que el LSI baje por debajo de -0,5.

Al igual que en el caso anterior, estos datos se refieren a un sistema cerrado, por lo que en un sistema abierto a la atmósfera con posibilidades de eliminar el exceso de CO_2 disuelto se podría aumentar en algunos puntos el porcentaje de mezcla de agua desalada.

TABLA 7.2: VARIACIÓN EN LA COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DE AGUA CONTINENTAL Y DESALADA SIN REMINERALIZAR SEGÚN EL % DE AGUA DESALADA EN LA MEZCLA, PARA UN SISTEMA CERRADO (NO ABIERTO A LA ATMÓSFERA).

Parámetro	Agua continental	Agua desalada sin remineralizar	Mezcla (sistema cerrado no expuesto a la atmósfera)
% del Caudal Total	50%	50%	100%
STD, mg/L	878	412	678
Alk, mg $CaCO_3$/L	192,00	2,00	110,90
pH	8,48	5,40	7,28
Ca^{2+}, mg/L	104,00	1,40	59,90
T, ºC	19,00	22,10	20,30
Cl^-, mg/L	133,00	116,00	125,70
Mg^{2+}, mg/L	54,00	2,30	31,80
SO_4^{2-}, mg/L	300,00	4,50	172,90
LSI	1,11	-4,02	-0,45

7.7 Referencias

1. WATER-PRO Schott Software, Publicado por ChemSW® , Inc. http://www.chemsw.com
2. SOFTMIX. Programa para mezclas de aguas. Publicado por la Fundación Centro Canario del Agua. http://www.fcca.es.

GOBIERNO DE ESPAÑA

MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE, Y MEDIO RURAL Y MARINO

acuaMed
Aguas de las Cuencas Mediterráneas

CENTRO CANARIO DEL AGUA

UNIÓN EUROPEA