

PRUEBA PARA IMPLEMENTACIÓN DE DIÓXIDO DE CLORO EN EL SISTEMA
DE TRATAMIENTO DE AGUA DE LA COMPAÑÍA ELÉCTRICA SOCHAGOTA
PARA EL CONTROL DE MANGANESO Y CLORUROS

LAURA MARCELA BRAVO MEJÍA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2019

PRUEBA PARA IMPLEMENTACIÓN DE DIÓXIDO DE CLORO EN EL SISTEMA
DE TRATAMIENTO DE AGUA DE LA COMPAÑÍA ELÉCTRICA SOCHAGOTA
PARA EL CONTROL DE MANGANESO Y CLORUROS

LAURA MARCELA BRAVO MEJÍA

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico

DIRECTOR

Gilles Henri Gauthier, Ph.D.

CODIRECTOR

José Herney Rodríguez

Jefe de Departamento Químico

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2019

DEDICATORIA

A Díos, forjador de mí camino,
por ser el apoyo y fortaleza
en aquellos momentos de dificultad y debilidad.

A mí madre Gloria Mejía y hermana
por su cariño, compañía y aliento,
que desde el primer momento creyeron en este sueño
que ahora se hace realidad.

A mí abuelita Amelia Adame
por brindarme su gran amor e innumerables consejos,
enseñándome que cada día es un continuo aprendizaje
y una nueva oportunidad para triunfar.

A mis tíos y primos
por su inmenso apoyo y confianza
a lo largo de este camino,
sin ustedes esto no habría sido posible,
no tengo palabras para expresar mi gratitud.

A esa personita incondicional Jazer Guerra
y a todos mis amigos
por brindarme su compañía a lo largo de este tiempo,
en los buenos y malos momentos,
por tener la fortuna de conocerlos.

Infinitas gracias a todos por ser parte
de este gratificante momento de mí vida.

Laura Marcela Bravo Mejía.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la Compañía Eléctrica Sochagota por brindarme la oportunidad de llevar a cabo esta enriquecedora experiencia que me permitió poner en práctica todos mis conocimientos y experimentar el entorno de la vida laboral.

Al señor José Herney Rodríguez jefe de departamento químico quien me dio su apoyo y orientación en el campo laboral durante el desarrollo de este proyecto, brindándome su amplio conocimiento y experiencia.

Al departamento químico, especialmente a la señora Olga Lucía, quienes con su experiencia y grata colaboración contribuyeron significativamente en la construcción de este proyecto.

A mi director de tesis, Gilles Henri Gauthier por su tiempo, apoyo constante, valiosos conocimientos y significativos aportes durante la elaboración de este proyecto de grado.

A todas las personas en general que con sus pequeñas o grandes contribuciones hicieron parte de este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	13
1. METODOLOGÍA	21
1.1 RECONOCIMIENTO DEL PROCESO	21
1.2 ANÁLISIS DE PRUEBAS A NIVEL DE LABORATORIO.	22
1.3 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DEL ClO_2 PARA OXIDAR MANGANESO Y DISMINUIR LA CONCENTRACIÓN DE CLORUROS EN LA PRUEBA DE CAMPO.....	22
1.3.1 Eficiencia del generador.....	22
1.3.2 Pruebas de jarras durante la prueba en campo.....	23
1.3.3 Seguimiento a parámetros en estudio y registro de datos.....	23
1.4 COMPARACIÓN ENTRE OXIDANTES NaClO Y ClO_2	23
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS	24
2.1 PRUEBAS DE JARRAS	24
2.1.1 Remoción de manganeso con ClO_2 y NaClO	24
2.1.2 Demanda y residual de Dióxido de cloro.	25
2.2 RESULTADOS PRUEBA EN CAMPO	26
2.2.1. Eficiencia del generador de Dióxido de cloro.	26
2.2.2 Análisis de jarras durante la prueba en campo.	27
2.2.3 Parámetros de estudio durante la prueba en campo.	28
2.3 COMPARACIÓN ENTRE LOS OXIDANTES HIPOCLORITO DE SODIO (NaClO) Y DIÓXIDO DE CLORO (ClO_2) PARA CONTROL DE MANGANESO.	31
2.3.1 Comparación en sistema de clarificación.	31
2.3.2 Comparación de las características del agua en la torre de enfriamiento.	34
3. CONCLUSIONES.....	36
4. RECOMENDACIONES.....	38
BIBLIOGRAFÍA.....	43

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Concentración de Manganeseo en el periodo de 2015-2017.	24
Tabla 2. Costos generales de operación con ClO_2 y NaClO	35

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Sistema de Clarificación de agua.	14
Figura 2. Sin depósitos: a1) Intercambiador de calor b1) Tanque de agua filtrada c1) Pared línea de floculación. Formación de depósitos: a2) Intercambiador de calor b2) Tanque de agua filtrada c2) Pared línea de floculación.....	16
Figura 3. Esquema de la metodología realizada.....	21
Figura 4. Resultados de la concentración en ppm de Mn en pruebas de jarras: a) Con ClO_2 . b) Con NaClO	25
Figura 5. Pruebas preliminares: a) Dióxido de cloro en agua bruta y como residual. b) Manganeseo en agua bruta y posterior al tratamiento.....	26
Figura 6. Porcentaje de la eficiencia del generador durante la prueba en campo.	27
Figura 7. Pruebas durante el proceso: a) Manganeseo en agua bruta y residual posterior al tratamiento. b) Dióxido de cloro en agua bruta y residual posterior al tratamiento.	28
Figura 8. Seguimiento a la demanda de Dióxido de cloro y concentración de manganeseo durante la fase de operación continua.....	30
Figura 9. Seguimiento de la concentración de Cloruros en fase de operación continua...	31
Figura 10. Comparación de la remoción de manganeseo empleando NaClO y ClO_2 en el sistema de clarificación.	32
Figura 11. Comparación del incremento de cloruros empleando NaClO y ClO_2 en el sistema de clarificación.	33
Figura 12. Comparación del incremento de cloruros y conductividad empleando NaClO y ClO_2 en la torre de enfriamiento.	35

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Condiciones del agua bruta, clarificada y torre de enfriamiento.	47
Anexo B. Contaminantes presentes en el agua eliminados en clarificación y desmineralización.	49
Anexo C. Sistema de Enfriamiento.....	50
Anexo D. Composición de las películas formadas en tanque de agua filtrada e intercambiador de calor.....	53
Anexo E. Antecedentes de la contaminación del río Chicamocha.	55
Anexo F. Métodos de remoción de manganeso.....	56
Anexo G. Características generales del Dióxido de cloro.	57
Anexo H. Equipo generador de Dióxido de cloro.	58
Anexo I. Prueba de jarras.	61
Anexo J. Método de Dióxido de cloro con reactivos de Hach.....	63
Anexo K. Método yodométrico para concentración de Dióxido de cloro.....	65
Anexo L. Análisis concentración de Manganeso.	66
Anexo M. Análisis concentración de Cloruros.	67
Anexo N. Métodos de análisis y equipos empleados para medición.	68
Anexo O. Cálculo de la eficiencia del generador de Dióxido de cloro.	69
Anexo P. Concentración residual de Dióxido de cloro.	71
Anexo Q. Fase de acondicionamiento del sistema durante la prueba en campo.....	73
Anexo R. Comparación de la remoción de manganeso empleando NaClO y ClO ₂ en la torre de enfriamiento.....	76
Anexo S. Imágenes del proceso.....	77

RESUMEN EN ESPAÑOL

TÍTULO: PRUEBA PARA IMPLEMENTACIÓN DE DIÓXIDO DE CLORO EN EL SISTEMA DE TRATAMIENTO DE AGUA DE LA COMPAÑÍA ELÉCTRICA SOCHAGOTA PARA EL CONTROL DE MANGANESO Y CLORUROS.*

AUTOR: LAURA MARCELA BRAVO MEJÍA**

PALABRAS CLAVE: Ensuciamiento, sistema de enfriamiento, manganeso, clarificación, ClO_2 .

DESCRIPCIÓN:

Durante los últimos años, las actividades de inspección de las instalaciones de la compañía eléctrica Sochagota evidenciaron la formación de películas de ensuciamiento sobre las superficies de algunos equipos, principalmente en los sistemas de enfriamiento y clarificación de agua. Este tipo de ensuciamiento ocasiona problemas como corrosión, disminución en la eficiencia del sistema de enfriamiento, aumento en el requerimiento de agua de enfriamiento, crecimiento de microorganismos, entre otros. Los resultados de análisis realizados a estas películas indican que su composición en gran parte es manganeso como óxido proveniente del agua del río Chicamocha, la cual es empleada en el proceso de clarificación. Los altos niveles de contaminación del agua de este río se deben principalmente al vertimiento de las aguas residuales provenientes de los municipios aledaños, la cárcel de Combita, y pequeñas industrias cercanas.

Debido a las altas concentraciones de manganeso, el oxidante comúnmente empleado en el tratamiento de agua no logra remover este metal hasta el valor objetivo (0,03 ppm) y además genera iones cloruro que se concentran rápidamente en la torre de enfriamiento superando el valor permitido, por tal razón, parte de este continúa hacia el sistema de enfriamiento, donde se concentra aún más debido a la constante evaporación, recirculación y reposición de agua en la balsa de la torre. Como una alternativa para aumentar la remoción de manganeso, se emplea ClO_2 como oxidante en el sistema de clarificación durante una prueba de campo. El seguimiento realizado durante este tiempo evidenció que aun cuando fue necesario incrementar la demanda de Dióxido de Cloro establecida mediante las pruebas a nivel de laboratorio debido a la baja eficiencia del generador, el nivel de manganeso se mantuvo por debajo del límite definido y además se redujo la concentración de cloruros tanto en el agua tratada como en la torre de enfriamiento.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Gilles Henri Gauthier, Ph.D. Codirector: José Herney Rodríguez, Jefe de Departamento Químico de C.E.S.

ABSTRACT

TITLE: TEST FOR CHLORINE DIOXIDE IMPLEMENTATION IN THE CAMPANIA ELECTRICA DEL SOCHAGOTA'S WATER TREATMENT SYSTEM FOR MANGANESE AND CHLORIDE CONTROL. *

AUTHOR: LAURA MARCELA BRAVO MEJÍA **

KEYWORDS: Soiling, cooling system, manganese, clarification, ClO_2 .

DESCRIPTION: On recent years, the compania electrica Sochagota's facility inspection activities showed the formation of soiling films on some equipment surfaces, mainly on the cooling and clarification systems. This type of soiling causes problems such as corrosion, cooling system's decrease in efficiency, increase in the cooling water demand, growth of microorganisms, among others. The results of the analysis made to these films indicate that its composition is mainly manganese as oxide coming from water of Chicamocha river, which is used in the clarification process. This river's high levels of water contamination are mainly due to wastewater dumping from neighboring towns, Combita's jail and nearby small industries.

Due to high manganese concentrations, the oxidizer commonly used on water treatment, does not manage to remove this metal to the goal value (0,03 ppm) and in addition it generates chloride ions that concentrate quickly in the cooling tower exceeding the allowed value, for that reason, part of it goes towards the cooling system, where it concentrates even more due to the constant evaporation, recirculation and water replenishment in the tower raft. As an alternative to increase the removal of manganese, ClO_2 is used as an oxidant in the clarification system during a field test. The follow-up during this time showed that even when it was necessary to increase the Chlorine Dioxide demand established through laboratory tests due to low generator efficiency, manganese level remained below the defined limit and also reduced chlorides concentration in both treated water and cooling tower.

* Final project

** Physical-Chemical Engineering Department. Chemical Engineering School. Director: Gilles Henri Gauthier, Ph.D. Codirector: José Herney Rodríguez, Chemical department head C.E.S.

INTRODUCCIÓN

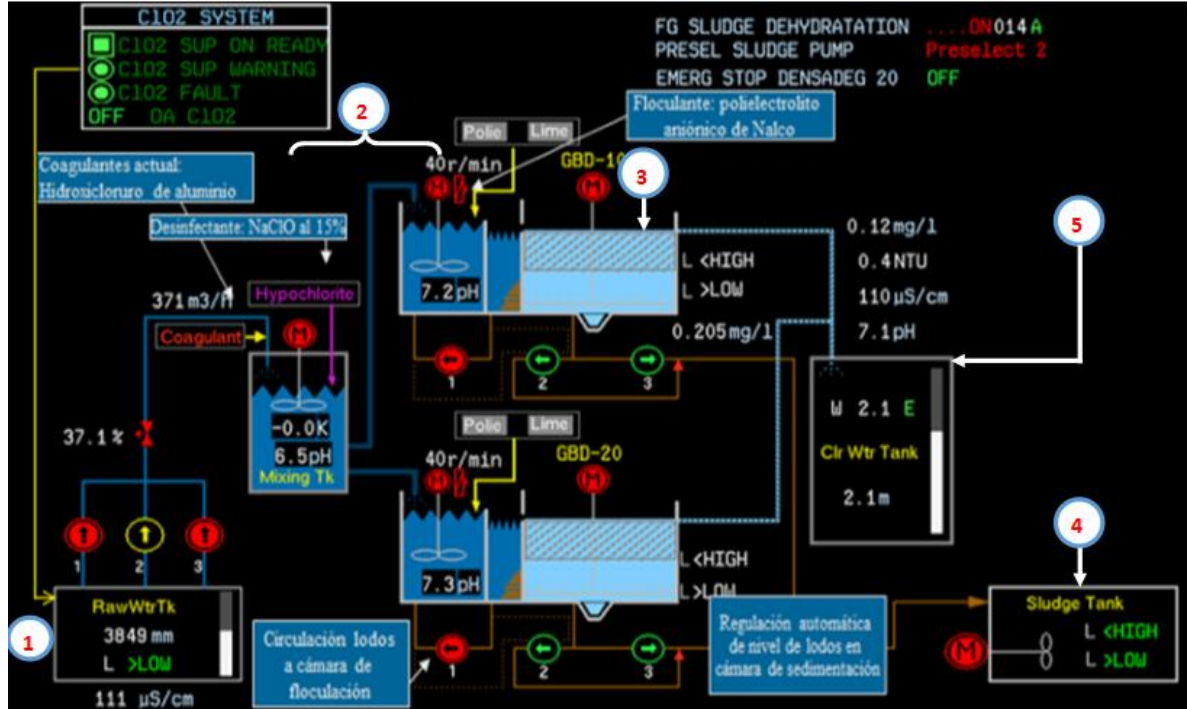
La Compañía Eléctrica Sochagota es una empresa de carácter privado cuyo objeto es la generación de energía eléctrica a través de la transformación de las materias primas (agua y carbón); posee una capacidad máxima de producción de 165 MW, y se encuentra ubicada en el municipio de Paipa, departamento de Boyacá. La empresa cuenta con una experiencia de 20 años en generación de energía eléctrica a través de los cuales ha ido optimizando el proceso para tener una máxima eficiencia garantizando altos estándares de seguridad, disponibilidad de la energía, protección al medio ambiente y reducción de costos [1].

El proceso, mostrado en la **Figura 1**, inicia desde la captación del agua proveniente del río Chicamocha para tratarla en la etapa de clarificación, cuyo objetivo es eliminar contaminantes (sustancias no deseadas presentes en el agua) [2], los cuales pueden afectar el desempeño de los equipos. Inicialmente, se emplea un proceso mecánico de retención física para remover el contenido de material grueso; este consta de limpia rejillas fijos y móviles (1).

La siguiente etapa se denomina coagulación-floculación, donde se realiza la remoción de partículas suspendidas. Para esto es necesario aplicar un coagulante (Hidroxiclورو de aluminio) que debe ser distribuido de manera uniforme, por lo cual requiere de agitación continua. Permite la formación de microflocs que posteriormente son aglomerados mediante la aplicación de un floculante (polímero aniónico SEDIFLOC 810) para formar macroflocs; para que esto sea posible, se requiere un mezclado lento que permite una distribución uniforme y aglomeración de los flóculos de menor tamaño generados inicialmente en la coagulación (2).

Para aumentar el número de colisiones y optimizar la floculación es preciso recircular parte de los lodos que se forman en la etapa de sedimentación en donde los macroflocs decantan más rápido por gravedad. En su parte superior, cuenta con paneles lamelares que ayudan a disminuir la velocidad que presentan las partículas para así facilitar su decantación (3).

Figura 1. Sistema de Clarificación de agua.



Fuente: Compañía Eléctrica Sochagota.

Los lodos extraídos se disponen en un tanque de almacenamiento (4) donde posteriormente se deshidratan mediante la adición de coagulante polielectrolito (SEDIFLOC 810) y finalmente pasan por el equipo de filtro-prensado para obtener como resultado lodos secos [1].

Para reducir la cantidad de carbono orgánico y microbiológico se dosifica Hipoclorito de sodio a la salida de la cámara de mezcla, lo que evita la formación de biopelícula en los equipos; el agua que ha sido acondicionada se denomina agua clarificada, la cual, posteriormente, es almacenada en el tanque de agua clarificada (5).

El agua tratada hasta este punto, ahora sin contenido de sólidos suspendidos, materia orgánica reducida y baja salinidad, es empleada para los servicios generales, dilución de productos químicos, reposición de la torre de enfriamiento (90%) y para los sistemas de filtración, usando, inicialmente, filtros de arena y carbón donde se elimina materia orgánica, trazas de Cl_2 y sólidos suspendidos que

puedan estar presentes debido a arrastres, problemas operativos o condiciones críticas del río. De allí pasa a un tanque de almacenamiento de agua filtrada.

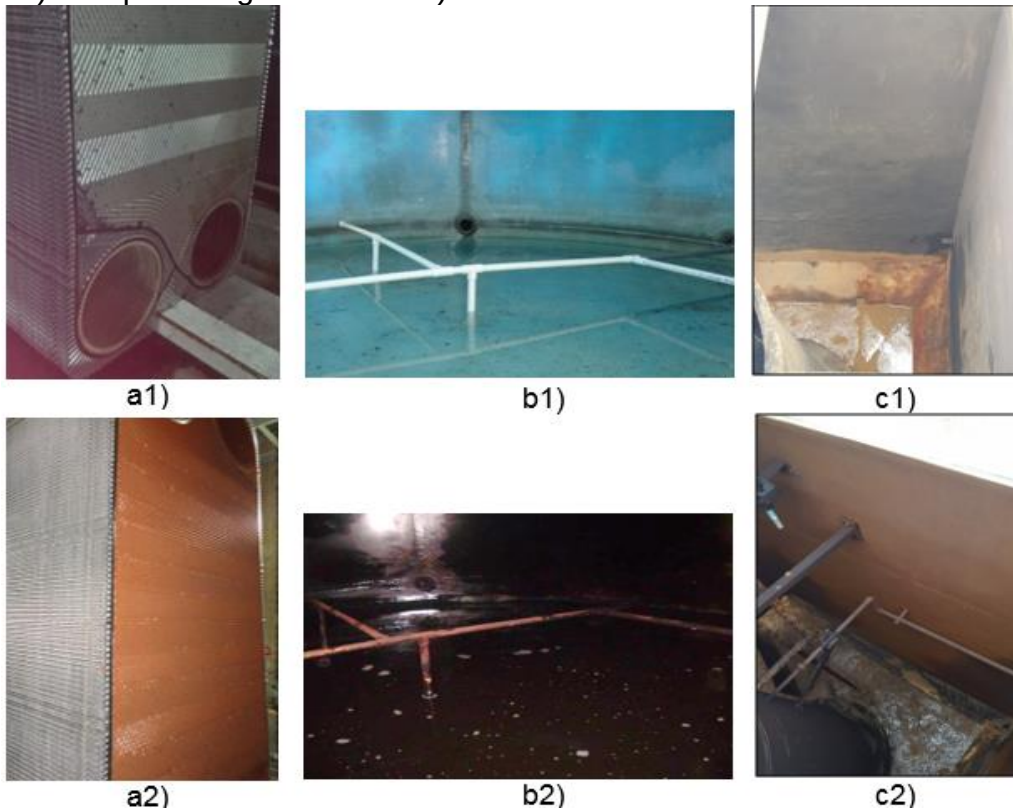
Enseguida, el agua es tratada en un sistema de osmosis inversa donde se elimina la salinidad del agua (se retienen sólidos disueltos) y, para finalizar, ingresa al sistema de desmineralización pasando a través de una serie de resinas catiónica, aniónica y mixta; el agua queda en condiciones óptimas para ser alimentada a la caldera y producir vapor con características fisicoquímicas adecuadas para el proceso de generación de energía.

En el **Anexo A** se registra un promedio de la calidad del agua bruta, clarificada y en la torre de enfriamiento; en el **anexo B** se encuentran los contaminantes presentes en el agua y la parte del proceso en el cual son eliminados.

El agua alimentada a la caldera se evapora mediante el incremento de temperatura logrado con el aprovechamiento de la energía liberada en la combustión del carbón, proceso en el cual la energía química del combustible se convierte en energía térmica. El vapor gira la turbina donde cambia a energía mecánica y, finalmente, pasa a ser energía electromagnética en el generador. Para que toda esta transformación sea posible, la planta posee un sistema de enfriamiento encargado de eliminar el calor generado en los equipos durante el proceso de generación de energía y condensar el agua del vapor para ser reutilizado en el ciclo, ver **Anexo C**.

Periódicamente, se realiza mantenimiento a los sistemas operativos de la planta, comprendiendo actividades de revisión, reparación, modificación y limpieza de equipos; de esta manera, se reducen costos y se prolonga la vida útil de las maquinas [3]. Durante las actividades de inspección a los sistemas por parte del departamento químico de C.E.S, se evidenciaron problemas de formación de depósitos en algunos equipos como el intercambiador de placas del circuito cerrado de enfriamiento, las paredes de los tanques de almacenamiento de agua potable y paredes de los sistemas de floculación de la planta de agua clarificada entre otros, como se aprecia en la **Figura 2**.

Figura 2. Sin depósitos: a1) Intercambiador de calor b1) Tanque de agua filtrada c1) Pared línea de floculación. Formación de depósitos: a2) Intercambiador de calor b2) Tanque de agua filtrada c2) Pared línea de floculación.



Fuente: Compañía Eléctrica Sochagota.

El análisis de dichos depósitos mostró que contenían en mayor proporción óxido de Mn (ver **Anexo D**) y biopelícula (agregados microbianos). Este tipo de formación se denomina ensuciamiento [4], ocasiona disminución en la eficiencia de los equipos como es el caso de los intercambiadores de calor pues la transferencia se reduce, se aumentan costos de operación, costos de mantenimiento [5] y resistencia al flujo [6]. Por otra parte, el bio-ensuciamiento o formación de biopelícula, además de contribuir con lo ya mencionado, favorece la corrosión debido a la actividad biológica [7]; la acumulación de manganeso a través de los sistemas de distribución de agua genera un tipo de corrosión de los componentes metálicos llamada corrosión bajo depósito [8].

Los hallazgos anteriores se originaron debido a que el agua utilizada para el proceso de generación de energía en C.E.S, es captada del río Chicamocha, aguas arriba, este recibe un efluente generado en la represa de La Playa que es una laguna de oxidación (un sistema biológico que permite la purificación natural y estabilización mediante la interacción entre bacterias, algas y otros organismos) [9], de aguas residuales de varias ciudades como Tunja, Cómbita, Soracá, Chivatá y Oicatá y la prisión el Barne, principalmente. Las aguas residuales de varias industrias también se disponen a lo largo del curso del río. Eso ocasiona incremento en la concentración de metales presentes en el agua y estimula el crecimiento de plantas acuáticas como el Buchón de Agua, que es un agente natural de biorremediación para la retención de metales como hierro y manganeso, aunque, por otro lado, esta agota el oxígeno disuelto, produciendo olores desagradables, motivo por el cual los habitantes de las zonas aledañas solicitaron la extracción de dicha planta, generando aumento en la concentración de contaminantes que eran retenidos por la misma inicialmente, en el **Anexo E** se amplía esta información.

A causa del aumento de estas sustancias no deseadas en el agua del río, el proceso de clarificación en la planta se ve afectado negativamente y la calidad del agua disminuye, lo que afecta la eficiencia del sistema de refrigeración. Con el fin de prevenir la realización de mantenimientos correctivos al sistema de enfriamiento, el agua se acondiciona desde el proceso de clarificación. Posteriormente, en la balsa de agua de circulación de la torre de enfriamiento se adiciona un agente biocida (NaClO 17%), cuya función es evitar crecimiento bacteriano, así como un agente antiincrustante (3D Trasar 3D T424 de Nalco) que permite mantener las sales disueltas y evitar su incrustación. A medida que el agua se evapora en la torre de enfriamiento, la concentración de sales y sólidos disueltos aumenta, lo que ocasiona junto con la adición de Hipoclorito de sodio un incremento de la conductividad y concentración de cloruros. Esto conlleva a reducir el tiempo en el cual es necesario realizar purga para mantener en equilibrio las condiciones químicas del agua de enfriamiento el cual está limitado por el cumplimiento de cualquiera de estas dos

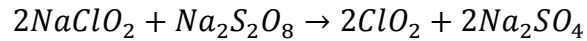
condiciones: La concentración de cloruros sea superior al valor de 250 ppm[†] y/o el número de ciclos de concentración se aproxime a 7.

El valor de concentración de manganeso permitida para agua potable es de 0.05 mg/L [12]. Para el sistema de tratamiento de agua de C.E.S el valor límite establecido de Mn residual es de 0.03 mg/L con el objetivo de asegurar que no haya post-precipitación de óxidos de manganeso en el sistema de enfriamiento. El manganeso presenta varios estados de oxidación [10], su concentración normal en agua dulce está en el rango de 0.001 a 0.2 mg/L pudiéndose presentar en algunos casos valores más elevados, según las condiciones medioambientales y fisicoquímicas del entorno, además de la cercanía a actividades antropogénicas como descargas de aguas residuales municipales o minería.

Existe una variedad de procesos físicos, químicos y biológicos utilizados para eliminar manganeso de diversas fuentes de agua, como se muestra en el **Anexo F**. Por sus características biocida y oxidante [11], C.E.S decidió emplear el Dióxido de cloro ClO₂ (el cual se dosifica en la balsa de agua bruta) como solución alternativa al uso de NaClO como agente oxidante de manganeso; este último ha generado aumento de la cantidad de cloruros en el agua, obligando, como se mencionó anteriormente, a cumplir el número de ciclos de concentración establecido en menor tiempo. El Dióxido de cloro ha sido aplicado en diversas industrias [13] por sus ventajas como oxidante en el tratamiento de remoción de manganeso, destacando su efectividad a bajas dosificaciones, lo que contribuye a un aporte más bajo de cloruros y alta solubilidad en el agua [14]. Adicionalmente, debido a la baja reactividad con la materia orgánica, su uso disminuye la producción de trihalometanos (THM), compuestos que se generan de la reacción del cloro con esta [15]. Algunas de sus características más relevantes se presentan en el **Anexo G**. Debido a que es un gas inestable [16], el Dióxido de cloro no puede ser comprimido ni almacenado; por lo tanto, debe ser producido *in situ* mediante el uso de

[†] A lo largo de este estudio, el uso del término ppm significa mg/L.

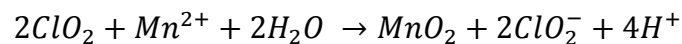
generadores. Existen diferentes reacciones de formación de Dióxido de cloro [14]; para este caso se empleó la generación de ClO_2 mediante la siguiente reacción:



Clorito de sodio + Persulfato de sodio $\rightarrow$ Dióxido de cloro + Sulfato de sodio

Se utilizan como reactivos una solución de clorito de sodio y una solución de persulfato de sodio [17], ver **Anexo H**.

Como agente oxidante, reacciona con la forma soluble del manganeso formando precipitados de óxido del mismo, los cuales pueden ser eliminados en clarificación. Se requiere aproximadamente de 20 segundos y 2.5 mg/L de Dióxido de cloro para eliminar 1 mg/L de manganeso [18]. La reacción llevada a cabo es de primer orden [19] y es la siguiente [20]:



Dióxido de cloro + Ión Manganeso (II) + Agua $\rightarrow$ Dióxido de manganeso + Clorito + Hidrón

Cuando el Dióxido de cloro es empleado como oxidante y/o desinfectante, genera algunos subproductos inorgánicos como cloritos y cloratos. Se ha establecido que aproximadamente un 60% del ClO_2 que reacciona se reduce a iones clorito (ClO_2^-) [21] y cerca de un 30% a iones clorato (ClO_3^-) y cloruro (Cl^-) [16].

Por último, es preciso mencionar que, debido a la reducida generación de cloruros como subproductos de la reacción de oxidación de manganeso y otros componentes de agua con Dióxido de cloro, la concentración de Cl^- debería disminuir en la torre de enfriamiento. Esto debe contribuir a prolongar el tiempo en el cual se cumple el número de ciclos de concentración establecidos, lo que se refiere al grado de concentración del agua circulante en torre con respecto al agua de reposición (clarificada); usualmente los ciclos son calculados por conductividad o concentración de cloruros debido a que estos permanecen disueltos en el agua [22]. El cálculo del número de ciclos de concentración se puede realizar con las siguientes ecuaciones [23]:

$$\text{Ciclos de concentración} = \frac{\text{Conductividad del agua circulante}}{\text{Conductividad del agua de reposición}} = \frac{C_c}{C_r}$$

$$\text{Ciclos de concentración} = \frac{\text{Concentración de cloruros de agua circulante}}{\text{Concentración de cloruros de agua de reposición}} = \frac{Cl_c^-}{Cl_r^-}$$

La baja producción de cloruros debe permitir prolongar el tiempo entre purgas [24] y, por otro lado, cumplir con el valor límite máximo permisible en vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas de 250 mg/L de cloruros, establecido en la resolución 0631 de 2015 artículo 14 por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible [25].

Para el desarrollo de este trabajo de grado se estableció como objetivo general evaluar el comportamiento del Dióxido de cloro como oxidante para el control de la concentración en manganeso y reducción de la concentración en cloruros en el sistema de clarificación de agua de la Compañía Eléctrica Sochagota (C.E.S.). Tuvo los siguientes propósitos específicos:

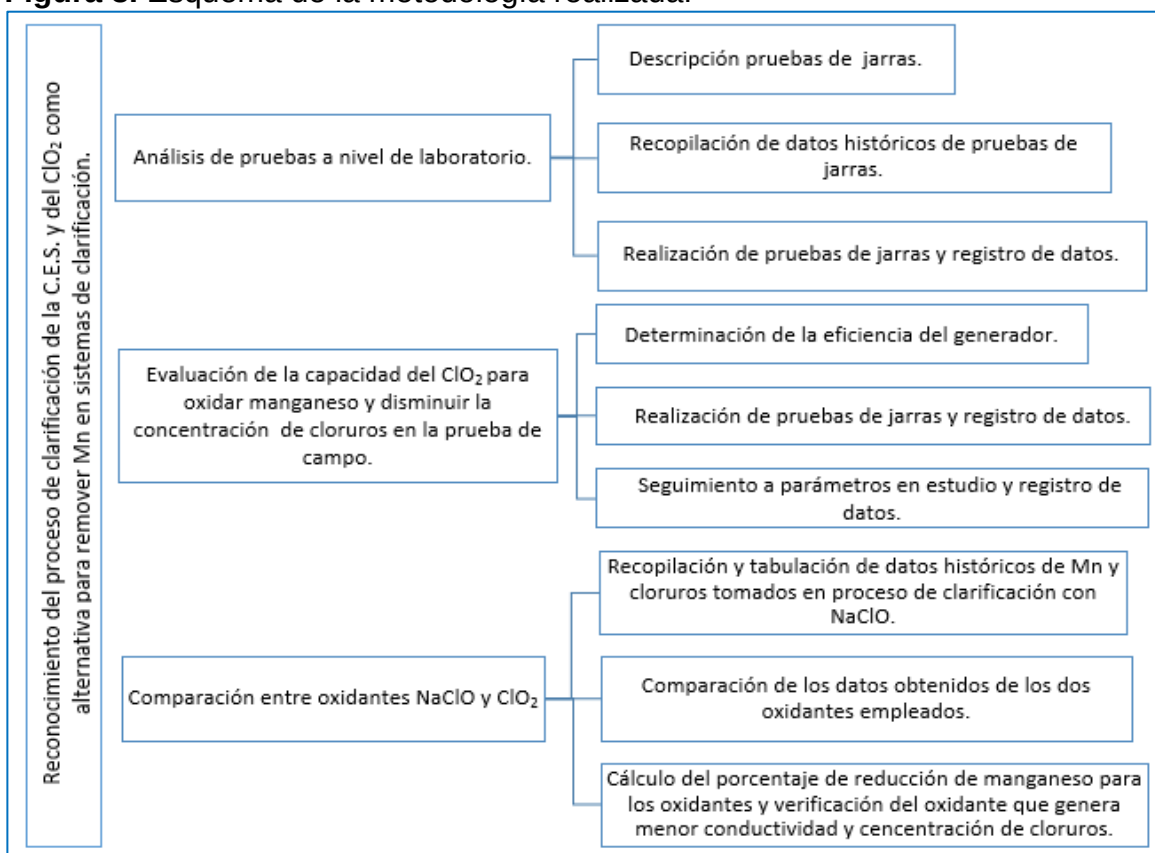
- Analizar los resultados de pruebas de jarras para establecer las condiciones necesarias para el proceso de clarificación (demanda y residual de Dióxido de cloro).
- Verificar la capacidad del Dióxido de cloro para oxidar el manganeso y disminuir la cantidad de cloruros en el sistema de clarificación de C.E.S.
- Comparar el aporte de cloruros en ppm y el porcentaje de reducción de la concentración de manganeso usando Hipoclorito de sodio y Dióxido de cloro como oxidantes en el sistema de agua clarificada.

Con el desarrollo de las actividades establecidas inicialmente para el cumplimiento de dichos objetivos, el análisis de los resultados obtenidos y las respectivas conclusiones, se espera demostrar la efectividad del Dióxido de cloro como oxidante en el proceso de tratamiento de agua y las ventajas que este presenta sobre el oxidante dosificado anteriormente. Con esto se pretende dar paso al análisis de viabilidad para la implementación definitiva de ClO_2 en el sistema de clarificación.

1. METODOLOGÍA

A continuación, se presenta el esquema de la metodología realizada en el proyecto.

Figura 3. Esquema de la metodología realizada.



1.1 RECONOCIMIENTO DEL PROCESO

Se realizó el reconocimiento del proceso empleado por la empresa para la generación de energía haciendo énfasis en el sistema de clarificación de agua. Para esto, se hicieron recorridos continuos por la planta donde se identificaron los equipos que intervienen, la función que llevan a cabo y se reconocieron los problemas que se presentan en algunos de ellos debido a la formación de biopelícula y depósitos que contienen en mayor proporción Mn (como óxido). Por otra parte, se hizo la inducción en cuanto a temas de seguridad relacionados con la generación, manejo del Dióxido de cloro (ClO_2) y el principio de reacción en clarificación para remover Mn del agua.

1.2 ANÁLISIS DE PRUEBAS A NIVEL DE LABORATORIO.

Las pruebas de jarras son pruebas de laboratorio muy utilizadas a nivel industrial, generalmente empleadas en tratamiento de aguas donde existen procesos de coagulación-floculación [26], estas son desarrolladas de acuerdo con la norma ASTM D2035-80 [27], como se presenta en el **Anexo I**.

Mediante el registro y recopilación de las pruebas de jarras (simulación de un sistema de tratamiento de agua a escala de laboratorio) que fueron previamente realizadas por parte del departamento químico de C.E.S, se llevó a cabo la comparación entre los oxidantes, Hipoclorito de sodio y Dióxido de cloro con el fin de demostrar la diferencia entre la demanda de oxidante requerido para el tratamiento y la remoción de manganeso, por parte de cada uno. Por otro lado, se desarrolló curvas de tendencia que permitieron establecer los valores de demanda y residual adecuado para iniciar la prueba de campo manteniendo la mínima concentración de manganeso en el agua clarificada teniendo como referencia el valor objetivo de 0.03 ppm de Mn posterior al tratamiento, tal como está establecido por la empresa.

1.3 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DEL ClO_2 PARA OXIDAR MANGANESO Y DISMINUIR LA CONCENTRACIÓN DE CLORUROS EN LA PRUEBA DE CAMPO.

La prueba en campo se basó en emplear Dióxido de cloro como oxidante y biocida en el proceso de clarificación de C.E.S, tomando como puntos de referencia la concentración en ppm de ClO_2 para demanda y residual obtenidos en laboratorio, necesarios para oxidar manganeso y mantener una mínima concentración posterior al tratamiento de agua.

1.3.1 Eficiencia del generador. El Dióxido de cloro es producido mediante los precursores clorito de sodio (NaClO_2) y persulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) suministrados en solución al equipo generador, ver **Anexo H**; para mantener un registro de la eficiencia del equipo se realizó análisis de ClO_2 mediante el método yodométrico

según la metodología Standard Method 4500-ClO₂-B el cual se usa para soluciones concentradas, en el **Anexo K** se encuentra el desarrollo del análisis.

1.3.2 Pruebas de jarras durante la prueba en campo. Ocasionalmente, se llevaron a cabo pruebas de jarras según los cambios en las condiciones fisicoquímicas del agua bruta para mantener un control de la demanda de ClO₂ en ppm, esto con el fin de determinar si era necesario modificar la producción en línea del equipo generador de Dióxido de cloro.

1.3.3 Seguimiento a parámetros en estudio y registro de datos. Diariamente fueron tomadas muestras del agua involucrada en el proceso (bruta, clarificada y torre de enfriamiento), para realizar los análisis respectivos de concentración de Mn (ver **Anexo L**), cloruros (ver **Anexo M**), concentración de ClO₂ por medio de la metodología Standard Method 4500 ClO₂ D mediante los reactivos de Hach [28], ver **Anexo J**. Todos estos análisis se llevaron a cabo según lineamientos de estándares internacionales (Standard Methods), usando los equipos con los que cuenta la empresa. En el **Anexo N** se registra el listado de las metodologías y equipos empleados.

1.4 COMPARACIÓN ENTRE OXIDANTES NaClO Y ClO₂

Usando los datos previos a iniciar la prueba con Dióxido de cloro, es decir agua clarificada con Hipoclorito de sodio, y los datos obtenidos en la prueba en campo con Dióxido de cloro (sección anterior), se realizó la comparación gráfica de la conductividad, concentración de manganeso, cloruros, y carbono orgánico total. Por otra parte, se calculó el porcentaje de reducción para Mn, carbono orgánico total y el porcentaje de incremento de conductividad y cloruros. Adicionalmente, durante el transcurso de la prueba con Dióxido de cloro como oxidante, se hicieron cambios ocasionales en los cuales se reemplazó el tratamiento con ClO₂ por Hipoclorito de sodio, con el fin de observar el efecto en el agua clarificada.

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1 PRUEBAS DE JARRAS

A partir de los datos históricos de análisis fisicoquímicos del agua objeto de este estudio (bruta, clarificada y torre de enfriamiento), expuestos en el **Anexo A** y los resultados de la composición de las muestras formadas en las paredes tanto en el intercambiador de calor como el tanque de agua filtrada, ver **Anexo D**, se evidenció que el principal componente detectado en este problema es el manganeso. En la **Tabla 1** se muestra de manera resumida la concentración de Mn presente en el agua en los últimos años:

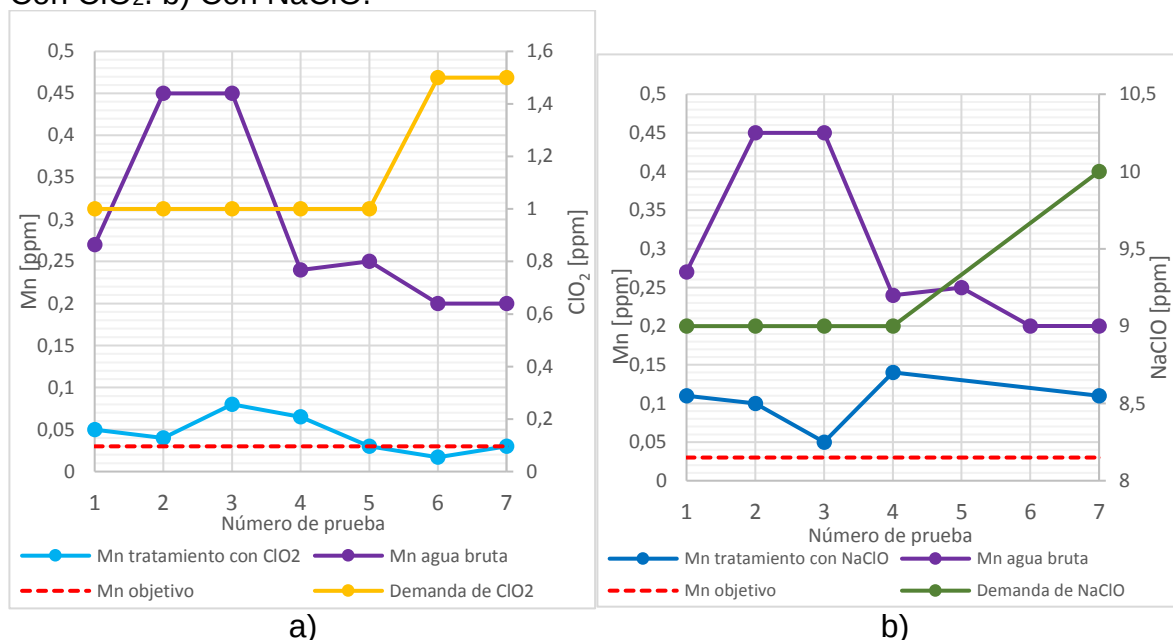
Tabla 1. Concentración de Manganeso en el periodo de 2015-2017.

	Manganeso [mg/L]			
	Periodo			Promedio
	2015	2016	2017	
Agua Bruta	0.17	0.29	0.3	0.25
Agua Clarificada	0.04	0.06	0.09	0.06
Agua Torre de enfriamiento	0.2	0.2	0.4	0.27

Como se observa, parte del manganeso presente en el agua bruta es removido mediante el proceso de clarificación, pero los resultados son muy fluctuantes debido a la variación de las condiciones del río y superan el valor límite establecido de 0.03 ppm de Mn; de esta manera la remoción no es eficiente, permitiendo que parte del manganeso continúe su camino hacia otros sistemas. En la torre de enfriamiento, la concentración de manganeso es elevada a causa de la constante recirculación, evaporación y reposición del agua.

2.1.1 Remoción de manganeso con ClO_2 y NaClO . A partir de los resultados anteriores se inició el desarrollo de pruebas de jarras para evaluar el efecto del Dióxido de cloro como alternativa para remoción de manganeso. En la **Figura 4** se evidencia el comportamiento de la concentración de Mn para los oxidantes Dióxido de cloro (ClO_2) e Hipoclorito de sodio (NaClO).

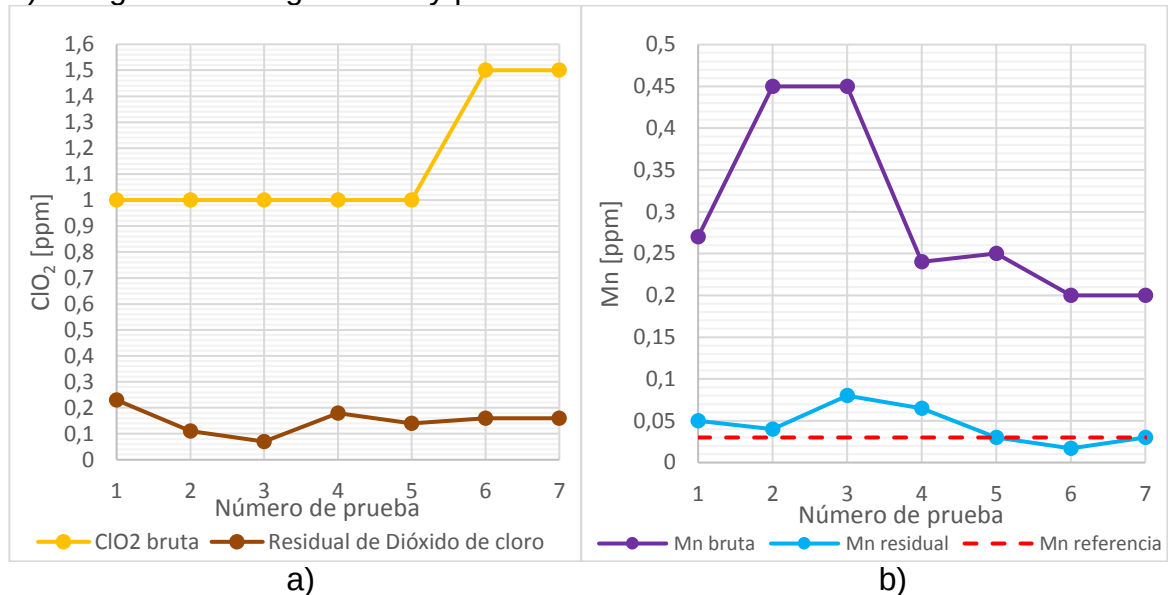
Figura 4. Resultados de la concentración en ppm de Mn en pruebas de jarras: a) Con ClO_2 . b) Con NaClO .



La remoción de manganeso según las pruebas de laboratorio indica que el Dióxido de cloro es más eficiente como oxidante, debido a que la cantidad de ClO_2 requerida para oxidar Mn es mucho menor que la demanda de NaClO empleada generalmente en el tratamiento de agua de la empresa. Además, la concentración del Hipoclorito de sodio no es suficiente para lograr el valor objetivo de manganeso de 0.03 ppm.

2.1.2 Demanda y residual de Dióxido de cloro. Se procede a establecer el valor de la demanda y el residual de Dióxido de cloro como punto de partida para la prueba de campo. En la **Figura 5** se observa que el valor residual de ClO_2 varía según la demanda de este, que a su vez depende de la concentración de manganeso presente en el agua bruta. El valor residual promedio de oxidante según las pruebas es de 0.15 ppm; teniendo en cuenta que se busca reducir la concentración de Mn hasta un valor inferior a 0.03 ppm, es necesario que el valor residual sea mayor y para esto se debe aumentar la concentración de Dióxido de cloro inicial. Esto se evidencia en las pruebas 5, 6 y 7 donde la remoción de manganeso es mayor cuando este valor aumenta alrededor de 0.18 ppm.

Figura 5. Pruebas preliminares: a) Dióxido de cloro en agua bruta y como residual. b) Manganeseo en agua bruta y posterior al tratamiento.



Debido a que los resultados pueden presentar pequeñas desviaciones, para estimar el valor residual de Dióxido de cloro, se definió emplear una concentración por encima del valor que se evidencia según el comportamiento de la **Figura 5**, definiendo así que 0.2 ppm de ClO₂ es el valor adecuado para dar inicio a la prueba en campo, para cumplir con este valor se establece un promedio de demanda de Dióxido de cloro aproximado de 2 ppm el cual puede aumentar o disminuir según la concentración de manganeseo en el agua del río.

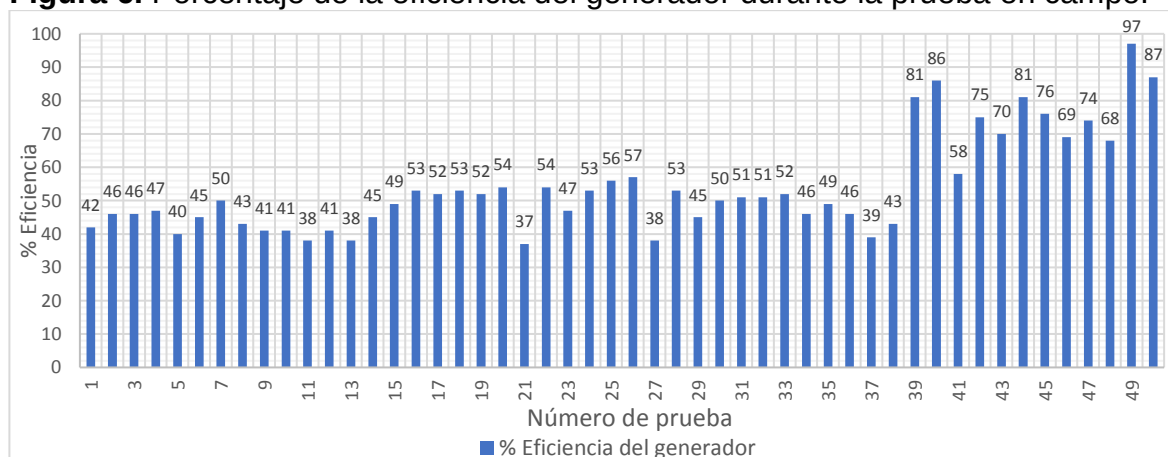
2.2 RESULTADOS PRUEBA EN CAMPO

Durante el transcurso de la prueba en campo se llevó a cabo el seguimiento de la eficiencia del generador, las concentraciones de Dióxido de cloro, manganeseo y cloruros, con el fin de determinar si el ClO₂ cumple con la función de oxidación en el proceso de clarificación como se evidenció en las pruebas de laboratorio.

2.2.1. Eficiencia del generador de Dióxido de cloro. Se realizó ocasionalmente análisis de concentración de la solución de ClO₂ a la salida de generador, la cual posteriormente es alimentada a la balsa de agua bruta para iniciar el proceso de

oxidación. Con los resultados obtenidos se calculó el porcentaje de eficiencia del generador. En el **Anexo O** se presenta un ejemplo de cómo se obtuvo este valor.

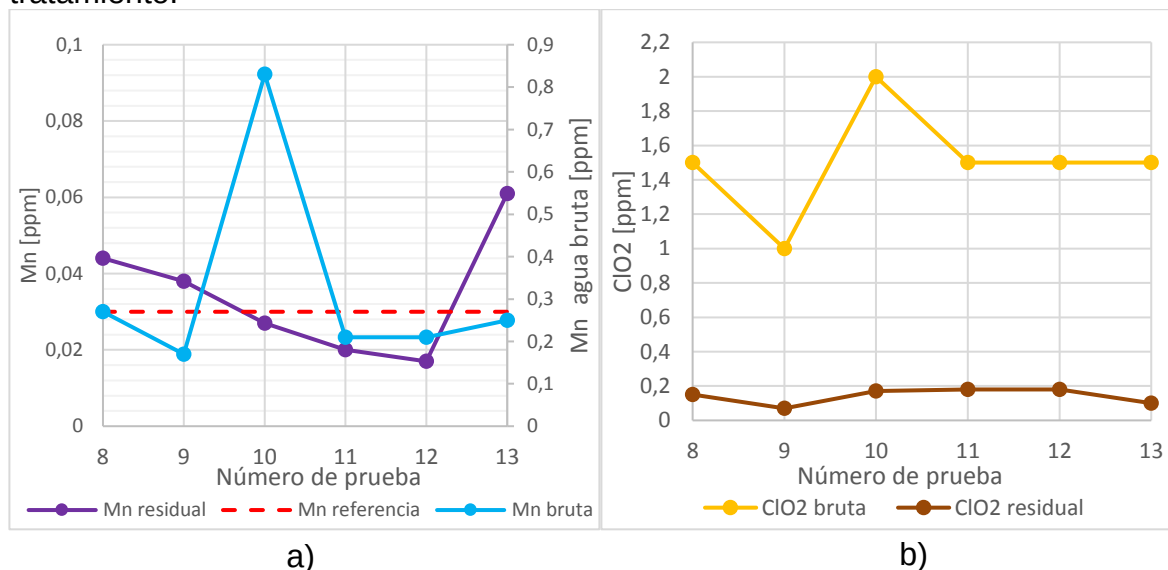
Figura 6. Porcentaje de la eficiencia del generador durante la prueba en campo.



En la **Figura 6** se destacan dos secciones marcadas por la diferencia en sus porcentajes. La primera parte (hasta la prueba número 39) muestra fluctuaciones en un rango de 37 a 57%; en base a estos resultados, la empresa prestadora del servicio realizó los siguientes cambios en el equipo generador de Dióxido de cloro: aumento en la concentración de la solución de persulfato de sodio con el fin de asegurar la oxidación de una mayor cantidad de clorito de sodio para generar ClO_2 y modificaciones a nivel técnico cuyo objetivo fue aumentar el tiempo de permanencia de los precursores dentro del generador debido a que el producto generado es dosificado inmediatamente a la balsa de agua bruta. Con estos cambios se evidenció un incremento en el porcentaje de eficiencia delimitando así la segunda sección cuyo rango de eficiencia varió desde 58 hasta 97 %.

2.2.2 Análisis de jarras durante la prueba en campo. De acuerdo con el cambio de las condiciones fisicoquímicas del agua durante la prueba en campo, se realizaron análisis de jarras para determinar la demanda y el residual de Dióxido de cloro necesarios para el tratamiento en planta. La **Figura 7** presenta estos resultados.

Figura 7. Pruebas durante el proceso: a) Manganeso en agua bruta y residual posterior al tratamiento. b) Dióxido de cloro en agua bruta y residual posterior al tratamiento.



El análisis de estos resultados demuestra que es necesario aumentar la producción de Dióxido de cloro en el generador con el fin de reforzar la concentración de este en el agua bruta hasta el valor requerido y mantener el residual de ClO₂ cercano a 0.2 ppm para remover el manganeso hasta el nivel objetivo.

2.2.3 Parámetros de estudio durante la prueba en campo. Se realizó seguimiento a las corrientes de agua en estudio (bruta, clarificada y torre de enfriamiento), teniendo en cuenta las concentraciones de Dióxido de cloro como demanda (ppm de ClO₂ requerido para oxidar determinada cantidad de Mn), residual (ver **Anexo P**), cloruros y manganeso. El desarrollo de la prueba en campo se divide en dos fases, acondicionamiento del sistema y operación continua, como se describe a continuación:

- **Fase de acondicionamiento.** En esta primera parte, la producción de agua clarificada fue intermitente, el flujo de agua tratada no superó los 300 m³/h y el periodo de generación no excedió las 3 horas, motivo por el cual se dificultó el ajuste del sistema, pues el tiempo no era suficiente para mantener un residual de ClO₂

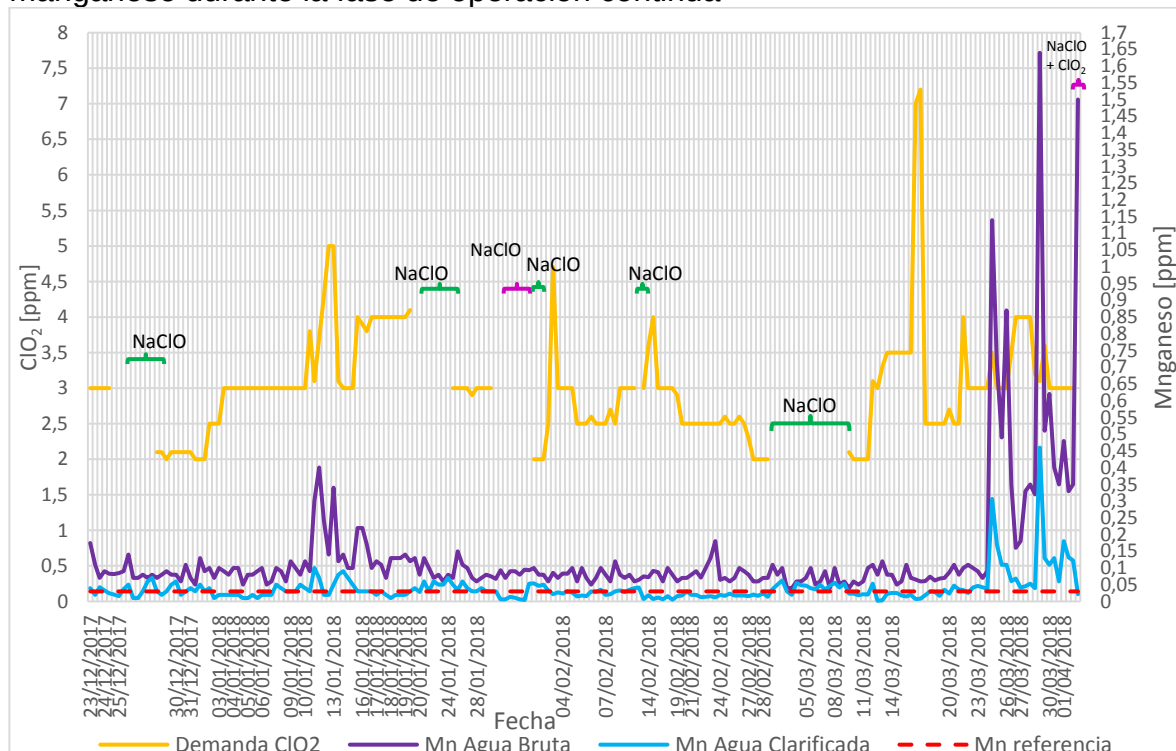
cercano al objetivo. Esta fase comenzó el día 17 de noviembre de 2017 cuando se dio inicio a la producción de Dióxido de cloro y finalizó el 22 de diciembre del mismo año, momento en el cual la producción de agua clarificada se mantuvo constante y la concentración de manganeso después del tratamiento se acercó a 0.03 ppm. En el **Anexo Q** se describe el comportamiento de los parámetros en estudio.

- **Fase de operación continua.** Este periodo transcurrió desde el 23 de diciembre de 2017 hasta el 2 de abril de 2018, durante el cual se mantuvo constante la producción de agua clarificada, lo que permitió un mejor ajuste de la demanda y residual de Dióxido de cloro para remover el manganeso hasta valores cercanos al objetivo de 0.03 ppm.

En la **Figura 8** se observa que la demanda química de Dióxido de cloro está directamente relacionada con la concentración de manganeso en el agua a tratar, por lo tanto, es necesario realizar ajuste de este parámetro cada vez que se presentan cambios en las condiciones fisicoquímicas del agua, como en los periodos comprendidos entre el 10 al 14 de enero de 2018 y del 24 de marzo al 01 de abril de 2018, en los cuales se ajustó la demanda de Dióxido de cloro para cumplir con el valor de manganeso objetivo en clarificación. Los días 3 de febrero y 16 de marzo de 2018 se aumentó la dosificación ClO_2 con el objetivo de aumentar la eficacia biocida del oxidante en clarificación, puesto que se estaba presentado formación de biopelícula en algunas superficies en el sistema de tratamiento de agua. Adicionalmente, se realizaron sustituciones de oxidante por NaClO , los cuales ocasionaron un incremento en la concentración de manganeso en el agua clarificada por encima de 0.03 ppm como se delimita en la **Figura 8** y en el periodo del 30 de enero a 1 de febrero de 2018 se adicionaron los dos oxidantes simultáneamente con el fin de observar el cambio en la concentración de Mn posterior al proceso de clarificación demostrándose así que el uso de ClO_2 y NaClO al mismo tiempo es eficiente, manteniendo la concentración del metal por debajo del objetivo, aunque esto conlleva a un aumento en la concentración de Cl^- y en los costos, por tanto no sería viable para la empresa. Para finalizar la prueba, se

dosificaron los dos oxidantes pues no se contaba con suficientes precursores para la generación de Dióxido de cloro necesario para remover las elevadas concentraciones de Mn en el agua bruta ya que durante esta época del año las compuertas de la presa La Playa son abiertas debido al invierno y parte del agua allí acumulada es liberada.

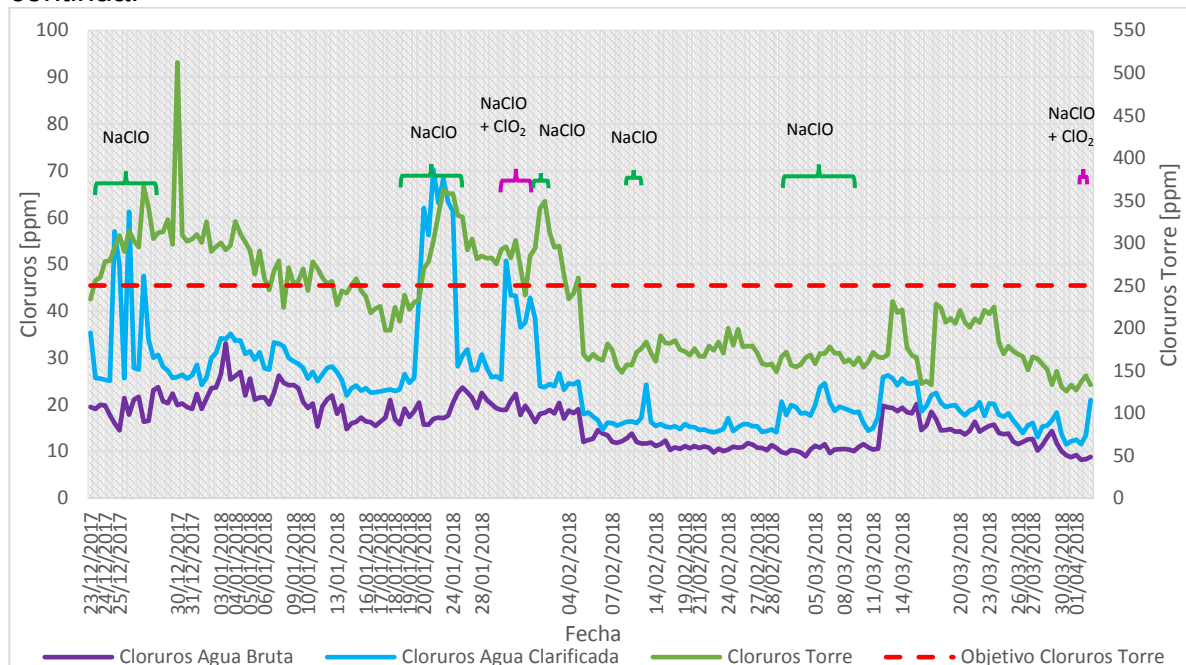
Figura 8. Seguimiento a la demanda de Dióxido de cloro y concentración de manganeso durante la fase de operación continua



De igual manera que en la fase de acondicionamiento, la formación de cloruros en agua clarificada varía según el oxidante empleado para el tratamiento, los días en los que se realizaron pruebas con Hipoclorito de sodio el aporte de este parámetro es mucho mayor en el agua tratada; como consecuencia de esto, hubo incremento del mismo en la torre de enfriamiento donde este se concentra a medida que hay evaporación y reposición de agua, superando así el nivel establecido como límite; por lo tanto, fue necesario realizar purgas para disminuir la concentración de los Cl⁻ bajo el límite establecido, como se observa en la **Figura 9**. En el periodo de 1 a 9

de marzo de 2018 los cloruros con NaClO se observan disminuidos en la torre por purgas realizadas en el sistema debido al alto contenido de microorganismos presentes en el agua del río, razón por la cual en los días posteriores fue necesario aumentar la dosificación de ClO₂ para incrementar su efecto biocida en clarificación y así evitar flujo de estos al sistema de enfriamiento.

Figura 9. Seguimiento de la concentración de Cloruros en fase de operación continua.



2.3 COMPARACIÓN ENTRE LOS OXIDANTES HIPOCLORITO DE SODIO (NaClO) Y DIÓXIDO DE CLORO (ClO₂) PARA CONTROL DE MANGANESO.

El análisis de la comparación se llevó a cabo en el periodo comprendido a partir de enero de 2017 y finaliza el 2 de abril de 2018.

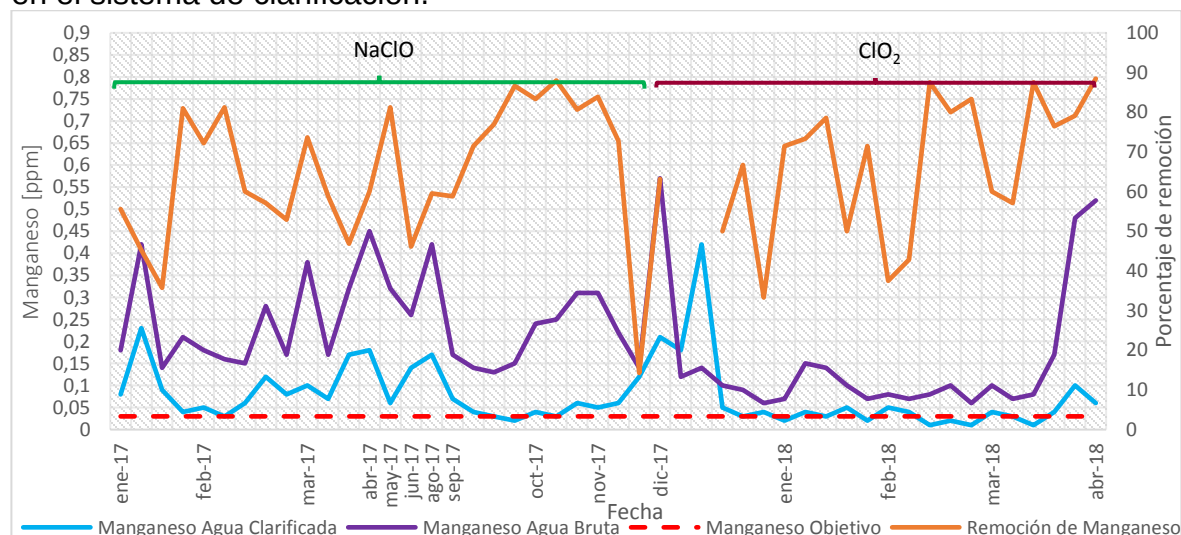
2.3.1 Comparación en sistema de clarificación. Se realizó mediante los parámetros de control por medio de porcentajes de aumento de cloruros y remoción de manganeso, los cuales se calcularon de la siguiente manera:

$$\% \text{ Aumento(Cl)} = \frac{\text{Agua clarificada [ppm]} - \text{Agua bruta [ppm]}}{\text{Agua bruta [ppm]}} \times 100$$

$$\% \text{ Remoción(Mn)} = \frac{\text{Agua bruta [ppm]} - \text{Agua clarificada [ppm]}}{\text{Agua bruta [ppm]}} \times 100$$

Las fluctuaciones de la concentración de manganeso en el agua del río no permiten establecer una diferencia clara entre los dos oxidantes en cuanto al porcentaje de remoción de este metal en el agua, aunque es claro que, al contrario del hipoclorito, el uso de ClO_2 para el tratamiento mantiene el Mn dentro del objetivo como se observa en la **Figura 10**. En la curva del porcentaje de remoción, la sección discontinua se presenta debido a que la concentración de manganeso en el agua clarificada fue en esos puntos más elevada que en el agua bruta a causa del arrastre de una parte del ensuciamiento formado en las paredes del sistema de clarificación, por lo tanto, el porcentaje arrojaría valores negativos indicando un incremento posterior al tratamiento.

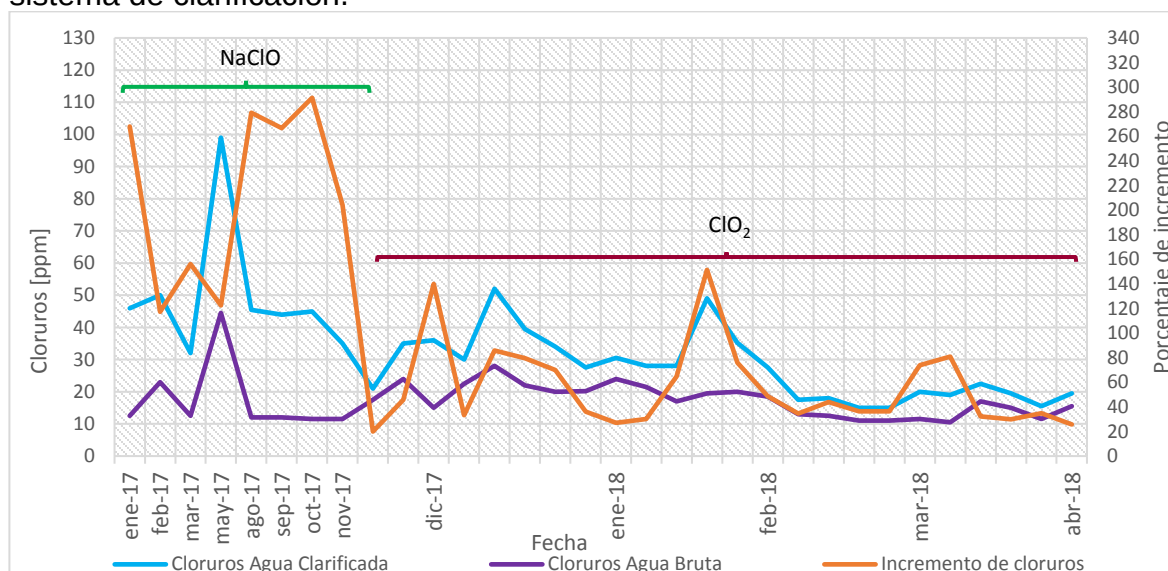
Figura 10. Comparación de la remoción de manganeso empleando NaClO y ClO_2 en el sistema de clarificación.



Durante el periodo de enero hasta mediados de noviembre de 2017 se presentaron porcentajes de incremento superiores al 100 %, puesto que se requirió mayor cantidad de NaClO para oxidar la concentración de manganeso presente en el río, lo que a su vez ocasiona mayor formación de cloruros.

Por otro lado, el aporte de cloruros en la reacción de oxidación con ClO_2 fue bajo, como se demuestra en la **Figura 11** durante la prueba en campo, donde se obtienen porcentajes de incremento entre 20 y 60%, a excepción de algunos picos que se observan en la línea de agua clarificada donde se dosificó Hipoclorito de sodio.

Figura 11. Comparación del incremento de cloruros empleando NaClO y ClO_2 en el sistema de clarificación.



Esta diferencia en la formación de iones cloruro producto de la utilización de los dos oxidantes en estudio se puede explicar a través de la capacidad de oxidación, la cual hace referencia al número de electrones transferidos en una reacción de oxidoreducción; la molécula de ClO_2 posee una amplia capacidad de oxidación en comparación con NaClO , ya que el átomo de cloro en esta molécula tiene el número de oxidación +4 así, la molécula puede aceptar 5e^- (de las sustancias que oxida) cuando se reduce a iones cloruro, mientras que el Hipoclorito de sodio solo puede aceptar 2e^- cuando el átomo de cloro de la molécula se reduce a ion cloruro (Cl^-). Adicionalmente, en este tipo de reacciones se tiene en cuenta el poder oxidante que posee una molécula, el cual hace referencia a la fuerza con que una sustancia oxidante reacciona con otra oxidable; entre mayor es el poder de una molécula, mayor variedad de sustancias susceptibles a ser oxidadas reaccionan con esta. En

este caso, el Hipoclorito de sodio presenta mayor poder en comparación con el Dióxido de cloro. Debido al bajo poder oxidante de la molécula ClO_2 , esta es más selectiva y solo reacciona con algunos compuestos presentes en el agua como algunos componentes que presentan enlaces de carbono activados, compuestos reducidos de hierro y manganeso, entre otros.

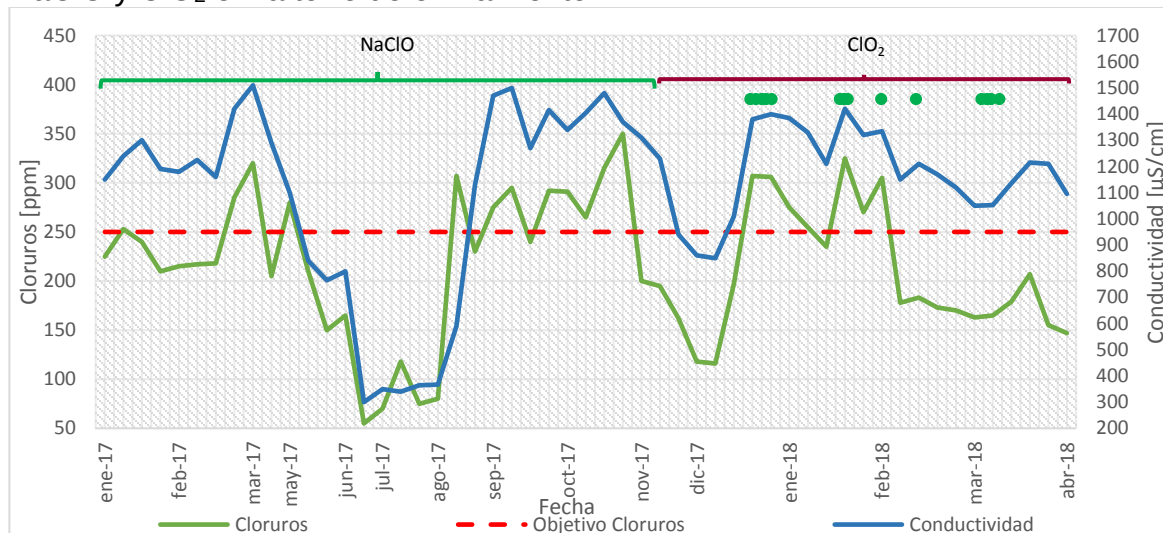
2.3.2 Comparación de las características del agua en la torre de enfriamiento.

Con la constante evaporación y reposición de agua en la torre de enfriamiento, las sales disueltas y otros componentes presentes en esta se concentran, lo que ocasiona problemas de incrustaciones y formación de biopelícula en superficies de la torre de enfriamiento; por lo tanto, es necesario monitorear las condiciones de ciertos parámetros con los cuales es posible definir la calidad del agua de enfriamiento.

- Concentración de Mn: Debido a la continua recirculación, evaporación y reposición de agua clarificada en la torre de enfriamiento, la concentración de este metal aumenta. Sin embargo, durante el tratamiento con NaClO como oxidante se observan concentraciones de manganeso más elevados y fluctuantes que durante el uso del ClO_2 . En el **Anexo R** se observa la curva que representa la concentración de Mn en la balsa de la torre empleando cada uno de los oxidantes.
- El aporte de cloruros contribuye directamente al aumento de conductividad independientemente del empleo de cualquiera de los dos oxidantes, con la diferencia que el Hipoclorito de sodio genera un mayor aumento de conductividad, como se puede ver en la **Figura 12**. Durante el periodo comprendido entre mayo y agosto de 2017, no hubo generación de energía; por lo tanto, la torre de enfriamiento no estuvo en continuo funcionamiento y no se presentaron pérdidas por evaporación. En la fase de acondicionamiento de la prueba en campo con generación de ClO_2 , en noviembre/diciembre de 2017, la concentración en cloruros y la conductividad se muestran disminuidos pues en este periodo la torre no estuvo en servicio de forma continua. En la fase de operación continua (después de final de diciembre 2017), se observan valores por encima del límite debido a cambios de

oxidante por Hipoclorito de sodio, los puntos verdes evidencian el cambio de dosificación en la prueba y a partir de febrero de 2018 con dosificación de Dióxido de cloro la concentración en cloruros se mantuvo por debajo del objetivo.

Figura 12. Comparación del incremento de cloruros y conductividad empleando NaClO y ClO₂ en la torre de enfriamiento.



Según los resultados arrojados, se demuestra claramente que el Dióxido de cloro es más eficiente en la remoción de manganeso con un menor aporte de cloruros. Sin embargo, los costos operativos con ClO₂ como oxidante son superiores en un 17% a los costos operativos estimados usando NaClO, como se puede evidenciar en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Costos generales de operación con ClO₂ y NaClO.

Costos operativos		Unidades	ClO ₂	NaClO 15%
Precursores químicos	Demanda química	g/m ³	3	23.5
	Consumo durante la prueba	Kg	2063	125802
	Costos por Kg	COP	\$ 80,130.00	\$ 1,090.00
	Costo total químicos	COP	\$ 165,308,190.00	\$ 137,124,180.00
	Diferencia	COP	\$ 28,184,010.00	
	% de diferencia		17	

3. CONCLUSIONES

- Mediante los resultados de las pruebas de jarras se pudo establecer que la demanda típica de Dióxido de cloro para remoción de manganeso en el tratamiento de agua clarificada de C.E.S es de 2 ppm, siendo necesario ajustar este valor según los cambios en las condiciones fisicoquímicas del agua del río Chicamocha.
- Según análisis de los resultados de las pruebas a nivel de laboratorio, se definió que el valor residual de ClO_2 con el cual se alcanza el valor objetivo de 0.03 ppm de manganeso en agua clarificada es de 0.2 ppm.
- El Dióxido de cloro aporta menor cantidad de cloruros producto de la reacción con componentes presentes en el agua, en comparación al Hipoclorito de sodio, esto gracias a su amplia capacidad oxidativa que conlleva a un bajo consumo de este para tratamiento de agua.
- Debido a la baja eficiencia inicial del generador de Dióxido de cloro y las condiciones variantes del agua del río, fue necesario ajustar continuamente las concentraciones de demanda y residual de ClO_2 en el proceso de agua clarificada, las cuales fueron establecidas en las pruebas de laboratorio para remoción de manganeso.
- En el tratamiento de agua utilizando Dióxido de cloro como biocida oxidante, se disminuyó la concentración de cloruros en la torre de enfriamiento, de tal manera que se mantuvo por debajo de los 250 ppm, límite establecido para vertidos de aguas industriales.
- El bajo aporte de cloruros como subproductos de la reacción de Dióxido de cloro con componentes del agua cruda, hizo que la conductividad del agua

clarificada y de torre de enfriamiento incrementa en menor cantidad en comparación con el uso de Hipoclorito de sodio como biocida.

- Técnicamente se logró demostrar que el Dióxido de cloro es un excelente oxidante y promueve la remoción de manganeso en el tratamiento de agua de C.E.S, aun cuando los costos de operación generados son más elevados en comparación con Hipoclorito de sodio. Como valor agregado se tiene que en los sistemas de clarificación de agua con Dióxido de cloro presentan menor carácter corrosivo e incrustante.

4. RECOMENDACIONES

- Sería interesante sustituir el Dióxido de cloro de baja concentración producido en el generador por una alternativa que garantice la producción eficiente del oxidante; de esta manera, la demanda y residual de ClO_2 aplicados en el proceso se mantendrían cercanos a los resultados obtenidos en laboratorio y la remoción de manganeso permanecería por debajo del valor objetivo a lo largo del tiempo.
- Convendría disminuir el valor objetivo de manganeso en agua clarificada; de este modo, la cantidad de Mn que circula en el agua de reposición a torre de enfriamiento sería mucho menor y así se evitaría la formación de películas frecuentemente sobre las superficies de equipos como en el caso de los intercambiadores de calor.
- Se sugiere realizar cambio en el punto de dosificación del Dióxido de cloro hacia la cámara de mezcla donde se dosificaba el Hipoclorito de sodio, de tal manera que se realice seguimiento al residual de ClO_2 y a la concentración de manganeso en el agua clarificada y con ello se verifique si se obtienen mejores resultados de estos parámetros, puesto que se espera que la concentración del oxidante en el agua tratada aumente cerca a los 0.2 ppm obtenidos en laboratorio y la remoción de manganeso se mantenga a lo largo del tiempo por debajo del valor objetivo.
- Se propone evaluar la sustitución del Hipoclorito de sodio empleado en la torre de enfriamiento como biocida por Dióxido de cloro, con lo cual se reduciría aún más el aporte de cloruros y de conductividad en el agua de la balsa de la torre, lo que contribuiría a aumentar el tiempo para realizar purgas en el sistema.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MEJÍA, Carlos. Curso de Operación. Compañía Eléctrica de Sochagota. Paipa, Boyacá. 2004. p. 95.
- [2] HENDRICKS, David. Fundamentals of Water treatment units processes physical, chemical, and biological. United States: CRC Press Taylor and Francis Group, 2011. p. 21.
- [3] MEDRANO MÁRQUEZ, José A; GONZÁLEZ AJUECH, Víctor L y DÍAZ de LEÓN SANTIAGO, Vicente M. Mantenimiento técnicas y aplicaciones industriales. México: Grupo Editorial Patria, 2017. p. 8. ISBN 978-607-744-709-2
- [4] FLEMMING, Hans Curt. Biofouling in water systems-Cases, causes and countermeasures. Applied Microbiology and Biotechnology. 2002, volume 59, Issue 6. p. 629-640.
- [5] WANG, Jianguo. *et al.* Fouling resistance prediction based on GA–Elman neural network for circulating cooling water with electromagnetic anti-fouling treatment. Journal of the Energy Institute. 2018, volume 91. DOI: 10.1016/j.joei.2018.07.022.
- [6] HOU, Tengfei, *et al.* Experimental study of fouling process and antifouling effect in convective heat transfer under ultrasonic treatment. Applied Thermal Engineering. 2018, volume 140, p. 671-678.
- [7] BOTT, T. R. Techniques for reducing the amount of biocide necessary to counteract the effects of biofilm growth in cooling water systems. School of Chemical Engineering, The University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham. Applied Thermal Engineering, 1998. p. 1059-1066.

- [8] FEDERAL-PROVINCIAL-TERRITORIAL COMMITTEE ON DRINKING WATER. Manganese in Drinking Water. Canadá, 2016. p. 112
- [9] BUTLER, Erick. *et al.* Oxidation Pond for Municipal Wastewater Treatment. Applied Water Science. 2017, Volume 7, Issue 1. p. 31-51.
- [10] NÁDASKA, Gabriela; LESNY, Juraj and MICHALÍK, Ivan. Environmental aspect of Manganese Chemistry. Department of Biotechnology, University of SS. Cyril and Methodius, Slovakia. p. 1-16.
- [11] TOBIASON, John E. *et al.* Manganese Removal from Drinking Water Sources. 2016, volume 2, Issue 3, p. 168–177.
- [12] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OFFICE OF WATER AND HEALTH AND ECOLOGICAL CRITERIA DIVISION WASHINGTON, DC. Drinking Water Health Advisory for Manganese. United States. 2004. p. 8.
- [13] AL-BLOUSHI, Mohammed, *et al.* Effect of organic on chemical oxidation for biofouling control in pilot-scale seawater cooling towers. Journal of Water Process Engineering 20, 2017. p. 1-7.
- [14] DEININGER, R.A; ANCHETA, A, and ZIEGLER, A. Chlorine Dioxide. School of Public Health. The University of Michigan Ann Arbor, Michigan, USA. p. 13.
- [15] AL- BLOUSHI, Mohammed, *et al.* Performance assessment of oxidants as a biocide for biofouling control in industrial seawater cooling towers. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2018. p. 127-133.

[16] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY and OFFICE OF WATER. Alternative disinfectants and oxidants guidance manual. United States.1999, Cap. 4, p. 1-31.

[17] HEMKER, Wilfred J and THOMPSON, Melissa A. Generation of Chlorine Dioxide. Ohio. 2007. p. 2-4.

[18] CRITTENDEN, John c, *et al.* Water treatment principles and design, Third Edition. United States: John Wiley & Sons Inc, 2012. p.1562. ISBN 978-0-470-40539-0

[19] KNOCKE, Willian R, *et al.*, Kinetics of Manganese and Iron Oxidation by Potassium Permanganate and Chlorine Dioxide. Journal in American Water Works Association. 1991, volume 83, Issue 6. p. 80-87.

[20] CIURANA, Joaquim. Dióxido de cloro y su efecto en la formación de trihalometanos. Revista Tecnología del Agua, 2000. Girona, España.p.1-8.

[21] AL-OTOUM, Fatima, *et al.* Disinfection by-products of chlorine dioxide (chlorite, chlorate, and trihalomethanes): Occurrence in drinking water in Qatar. Chemosphere. 2016, volumen 164. p. 649-656.

[22] JIMENO TEJEDA, Ivan José y OLMOS RUIZ, Carlos Alberto. Estudio y cálculo para la selección de una torre de enfriamiento en la compañía colombiana de Clinker s.a. Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero Mecánico. Cartagena: Corporación universitaria tecnológica de Bolívar. Facultad de ingeniería Mecánica. 1999.

[23] RODRÍGUEZ MONTENEGRO, Pedro A. Cálculo y diseño de una torre de madera para enfriamiento de agua, de tiro inducido. Trabajo de grado para optar por

él título de Ingeniero Químico Petrolero. México, D.F: Instituto Politécnico Nacional. Escuela superior de Ingeniería Química e industrias extractivas. 1960.

[24] SUEZ. Water Technologies & Solutions. An integrated approach to water reuse. Institute Cooling Technology. Texas, USA. February 2009.

[25] MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución N° 0631 (17, marzo, 2015). Por el cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. Bogotá D.C., 2015. p.1-62.

[26] BOUYER, D; ESCUDIE, R. and LINE, A. Experimental Analysis of Hydrodynamics in a Jar-Test. Process Safety and Environmental Protection. France. 2005, Volume 83, Issue 1. p. 22-30.

[27] ASTM INTERNATIONAL. Standard practice for Coagulation-Flocculation Jar Test of Water. D 2035-80. United States, 2003. p.1-4.

[28] HACH COMPANY. Chlorine Dioxide: DPD Method. USA. Edition1, 2014. p.1-8.

BIBLIOGRAFÍA

AL-BLOUSHI, Mohammed, *et al.* Effect of organic on chemical oxidation for biofouling control in pilot-scale seawater cooling towers. *Journal of Water Process Engineering* 20, 2017. p. 1-7.

AL- BLOUSHI, Mohammed, *et al.* Performance assessment of oxidants as a biocide for biofouling control in industrial seawater cooling towers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018. p. 127-133.

AL-OTOUM, Fatima, *et al.* Disinfection by-products of chlorine dioxide (chlorite, chlorate, and trihalomethanes): Occurrence in drinking water in Qatar. *Chemosphere*. 2016, volumen 164. p. 649-656.

ASTM INTERNATIONAL. Standard practice for Coagulation-Flocculation Jar Test of Water. D 2035-80. United States, 2003. p.1-4.

BOTT, T. R. Techniques for reducing the amount of biocide necessary to counteract the effects of biofilm growth in cooling water systems. School of Chemical Engineering, The University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham. *Applied Thermal Engineering* 1998. p. 1059-1066.

BOUYER, D; ESCUDIE, R. and LINE, A. Experimental Analysis of Hydrodynamics in a Jar-Test. *Process Safety and Environmental Protection*. France. 2005, Volume 83, Issue 1. p. 22-30.

BUTLER, Erick. *et al.* Oxidation Pond for Municipal Wastewater Treatment. *Applied Water Science*. 2017, Volume 7, Issue 1. p. 31-51.

CIURANA, Joaquim. Dióxido de cloro y su efecto en la formación de trihalometanos. Revista Tecnología del Agua, 2000. Girona, España.p.1-8.

CRITTENDEN, John c, *et al.* Water treatment principles and design, Third Edition. United States: John Wiley & Sons Inc, 2012. p.1562. ISBN 978-0-470-40539-0

DEININGER, R.A; ANCHETA, A, and ZIEGLER, A. Chlorine Dioxide. School of Public Health. The University of Michigan Ann Arbor, Michigan, USA. p. 13.

FEDERAL-PROVINCIAL-TERRITORIAL COMMITTEE ON DRINKING WATER. Manganese in Drinking Water. Canada, 2016. p. 112

FLEMMING, Hans Curt. Biofouling in water systems-Cases, causes and countermeasures. Applied Microbiology and Biotechnology. 2002, volume 59, Issue 6. p. 629-640.

HACH COMPANY. Chlorine Dioxide: DPD Method. USA. Edition1, 2014. p.1-8.

HEMKER, Wilfred J and THOMPSON, Melissa A. Generation of Chlorine Dioxide. Ohio. 2007. p. 2-4.

HENDRICKS, David. Fundamentals of Water treatment units processes physical, chemical, and biological. United States: CRC Press Taylor and Francis Group,2011. p. 21.

HOU, Tengfei, *et al.* Experimental study of fouling process and antifouling effect in convective heat transfer under ultrasonic treatment. Applied Thermal Engineering. 2018, volume 140, p. 671-678.

JIMENO TEJEDA, Ivan Jose, OLMOS RUIZ, Carlos Alberto. Estudio y cálculo para la selección de una torre de enfriamiento en la compañía colombiana de Clinker s.a. Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero Mecánico. Cartagena: Corporación universitaria tecnológica de Bolívar. Facultad de ingeniería Mecánica. 1999.

KNOCKE, Willian R, *et al.*, Kinetics of Manganese and Iron Oxidation by Potassium Permanganate and Chlorine Dioxide. Journal in American Water Works Association. 1991, volume 83, Issue 6. p. 80-87.

MEDRANO MÁRQUEZ, José A; GONZÁLEZ AJUECH, Víctor L y DÍAZ de LEÓN SANTIAGO, Vicente M. Mantenimiento técnicas y aplicaciones industriales. México: Grupo Editorial Patria, 2017. p. 8. ISBN 978-607-744-709-2

MEJÍA, Carlos. Curso de Operación. Compañía Eléctrica de Sochagota. Paipa, Boyacá. 2004. p. 95

MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución N° 0631 (17, Marzo, 2015). Por el cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. Bogotá D.C., 2015. p.1-62.

NÁDASKA, Gabriela; LESNY, Juraj and MICHALÍK, Ivan. Environmental aspect of Manganese Chemistry. Department of Biotechnology, University of SS. Cyril and Methodius, Slovakia. p. 1-16.

RODRÍGUEZ MONTENEGRO, Pedro A. Cálculo y diseño de una torre de madera para enfriamiento de agua, de tiro inducido. Trabajo de grado para optar por el título

de Ingeniero Químico Petrolero. México, D.F: Instituto Politécnico Nacional. Escuela superior de Ingeniería Química e industrias extractivas. 1960.

SUEZ. Water Technologies & Solutions. An integrated approach to water reuse. Institute Cooling Technology. Texas, USA. February 2009.

TOBIASON, John E. *et al.* Manganese Removal from Drinking Water Sources. 2016, volume 2, Issue 3, p. 168–177.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY and OFFICE OF WATER. Alternative disinfectants and oxidants guidance manual. United States. 1999, Cap. 4, p. 1-31.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OFFICE OF WATER AND HEALTH AND ECOLOGICAL CRITERIA DIVISION WASHINGTON, DC. Drinking Water Health Advisory for Manganese. United States. 2004. p. 8.

WANG, Jianguo. *et al.* Fouling resistance prediction based on GA–Elman neural network for circulating cooling water with electromagnetic anti-fouling treatment, Journal of the Energy Institute. 2018, volume 91. DOI: 10.1016/j.joei.2018.07.022.

ANEXOS

Anexo A. Condiciones del agua bruta, clarificada y torre de enfriamiento.

Tabla A.1. Condiciones del agua bruta.

PARÁMETRO	UNIDAD REPORTE	PERIODO				PROMEDIO
		2015	2016	2017	2018	
pH	Unid	6,90	6,90	6,90	6,80	6,88
Conductividad	μS/cm	155	131	158	146	148
Dióxido Cloro Libre	ppm ClO ₂			0,84	0,86	0,85
Turbidez	NTU	17	22	30	35	26
Sulfatos	mg/L SO ₄	18	17	19	19	18
Cloruros	mg/L Cl ⁻	14	9	20	15	15
Hierro Total	mg/L Fe	1,3	2,0	2,6	2,7	2,1
Manganeso	mg/L Mn	0,17	0,29	0,30	0,19	0,24
TOC	mg/L C	10,3	7,2	9,6	8,3	8,9
Recuento Total	UFC/ml	3E+03	2E+03	3E+04	8E+04	3E+04

Tabla A.2. Condiciones del agua clarificada.

PARÁMETROS	UNIDAD REPORTE	PERIODO				PROMEDIO
		2015	2016	2017	2018	
pH	Und	6,80	6,80	6,80	6,80	6,80
Conductividad	μS/cm	213	187	216	165	195
Cloro Libre	ppm Cl ₂	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2
Turbidez	NTU	0,3	0,3	0,5	0,3	0,4
Sulfatos	mg/L SO ₄	18	12	18	19	17
Cloruros	mg/L Cl ⁻	41	40	33	25	35
Hierro Total	mg/L Fe	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Manganeso	mg/L Mn	0,04	0,06	0,09	0,04	0,06
TOC	mg/L C	4,30	3,00	4,30	3,10	3,68
Recuento Total	UFC/ml	0E+00	1E+01	7E+04	2E+04	2E+04

Tabla A.3. Condiciones del agua de torre de enfriamiento.

PARÁMETROS	UNIDAD REPORTE	PERIODO				PROMEDIO
		2015	2016	2017	2018	
pH	Und	8,7	8,6	8,4	8,4	8,5
Conductividad	μS/cm	1443	1162	1150	1130	1221
Cloro Libre	ppm ClO ₂	0,1	0,1	0,2	0,4	0,2
Cloruros	mg/L Cl ⁻	268	222	222	193	226
Sulfatos	mg/L SO ₄	44	52	62	64	56
Hierro Total	mg/L Fe	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Recuento Total	UFC/ml	2E+02	1E+02	3E+04	3E+05	7,20E+04
Manganeso	mg/L Mn	0,2	0,2	0,4	0,3	0,3

Anexo B. Contaminantes presentes en el agua eliminados en clarificación y desmineralización.

Tabla B.1. Contaminantes presentes en el agua eliminados en clarificación.

CONTAMINANTE	PROBLEMAS CAUSADOS	MÉTODO DE TRATAMIENTO
Sólidos suspendidos	Causan depósitos en los equipos de intercambio de calor, caldera y líneas de agua.	Coagulación, sedimentación y filtración.
Turbidez	Interfiere con la mayoría de los procesos, formando depósitos en tuberías y equipos.	Coagulación, sedimentación y filtración.
Color	Puede causar depósitos, es formador de espumas y arrastre en caldera	Coagulación y filtración. Clorinación, adsorción por carbón.
PH	Bajo, produce corrosión.	Se puede incrementar con alcalinos y disminuir con ácidos.

Tabla B.2. Contaminantes presentes en el agua eliminados en desmineralización.

CONTAMINANTE	PROBLEMAS CAUSADOS	MÉTODO DE TRATAMIENTO
Sólidos suspendidos	Incrustaciones en altas concentraciones	Desmineralización
Alcalinidad	Incrustación, arrastre de sólidos en el vapor, bicarbonatos y carbonatos producen CO ₂ en el vapor causando corrosión en las líneas de condensado.	Desmineralización
Sulfatos SO₄⁻	Combinado con calcio, incrustaciones de sulfato de calcio.	Desmineralización
Cloruros Cl⁻	Incrementa el carácter corrosivo del agua	Desmineralización
Nitratos NO₃⁻	Suma en el contenido de sólidos del agua	Desmineralización
Sílica SiO₂	Incrustación en calderas, formador de depósitos insolubles en los alabes de la turbina por la evaporación de la sílice	Desmineralización
Hierro Fe₃⁺, Fe₂⁺, manganeso	Da color al agua, fuente de depósitos en tuberías y caldera.	Filtración, coagulación
Amonio NH₃	Corrosión de aleaciones de cobre y zinc.	Intercambio catiónico, clorinación, desaireación.
Oxígeno O₂	Corrosión	Desaireación en el tanque de alimentación.

Anexo C. Sistema de Enfriamiento.

Está conformado por tres secciones, las cuales se pueden observar en la **Figura C.1** y se presentan a continuación:

- **Sistema de circulación y torre de enfriamiento.** Ese sistema cuenta con tres bombas de circulación, de las cuales dos operan simultáneamente para enviar el agua proveniente de la balsa de la torre de enfriamiento hacia el condensador encargado de eliminar el calor del vapor proveniente de la turbina de baja y, finalmente, retorna a la parte superior de la torre donde se distribuye en cuatro secciones.

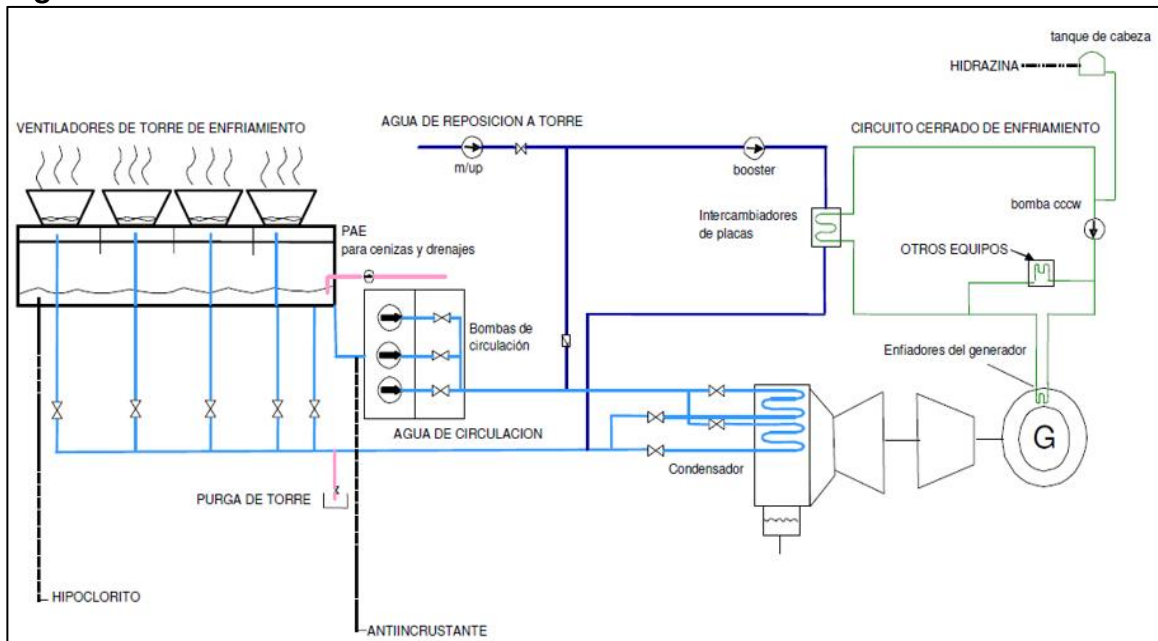
El agua se dispone sobre una superficie hueca de gran área donde es enfriada por el aire ascendente generado en cada uno de los ventiladores dispuestos en cada cámara. Este contacto cercano de aire frío y agua caliente ocasiona evaporación de una parte de esta, la cual se debe reponer con agua clarificada. En la **Tabla C.1** se presentan los flujos de agua en la torre.

Debido a la constante evaporación y reposición del agua de enfriamiento, la concentración de sales y otros componentes disueltos aumenta a medida que pasa el tiempo, por lo cual se requiere hacer purgas para mantener un control de dichos valores y así evitar problemas de depósitos. Para establecer cuando es necesario realizar purga, se emplea generalmente un indicador conocido como número de ciclos de concentración, el cual se refiere a la cantidad de veces que las sales disueltas en el agua de reposición se concentran por evaporación del sistema de enfriamiento.

- **Circuito Auxiliar de Enfriamiento (C.A.E).** Este circuito emplea el agua de reposición a torre de enfriamiento para eliminar el calor producido en el circuito cerrado de enfriamiento por medio del intercambiador de placas y luego continua hacia la descarga de circulación a torre. En el **Tabla C.2** se encuentran las condiciones de operación del intercambiador de calor.

- **Circuito Cerrado de Enfriamiento (C.C.E).** Este circuito tiene como finalidad extraer el calor generado en los equipos. Algunas de las fuentes emisoras de calor son: la fricción en cojinetes y rodamientos, la compresión del aire, el rotor del generador y otros motores principales. Una vez el calor es cedido al C.C.E, este será transferido al C.A.E por medio del intercambiador de placas.

Figura C.1. Sistema de enfriamiento.



Fuente: Curso de Operación. Compañía Eléctrica de Sochagota. Paipa, Boyacá. 2004.

Flujo de agua en la torre de enfriamiento y condiciones de operación del intercambiador de calor.

Tabla C.1. Flujo de agua en la torre de enfriamiento.

Flujo de agua	15600 m³/h
Temperatura de entrada al condensador	25 °C
Temperatura de salida del condensador	37 °C
Pérdidas por evaporación y arrastre	275 m ³ /h (Max 295)
Pérdida por purga	70 m ³ /h (Max 105)
Total de pérdidas	345 m ³ /h (Max 400)

Tabla C.2. Condiciones del intercambiador de calor.

	Agua de reposición a torre	Agua de circulación
Presión de diseño	6 bar.	8 bar.
Temperatura de diseño	50 °C	50 °C
Volumen	587 litros	587 litros
Superficie de intercambio	316,16 m ²	316,16 m ²
Temperatura de entrada	24,6 °C	39,6 °C
Temperatura de salida	37,3 °C	32 °C

Anexo D. Composición de las películas formadas en tanque de agua filtrada e intercambiador de calor.

Tabla D.1. Composición de las películas formadas en tanque de agua filtrada.

Nombre	Compuesto/ Elemento	Composición [%]
	CH ₂ Cl ₂ extraíble	<1
Carbonato	CO ₂	1
Muestra secada a 105 °C.		
Manganeso	MnO ₂	55
Aluminio	Al ₂ O ₃	10
Hierro	Fe ₂ O ₃	4
Calcio	CaO	2
Bario	BaO	1
Cloruro	Cl	1
Sílice	SiO ₂	1
Titanio	TiO ₂	1
Zinc	ZnO	1
Pérdidas a 925 °C		24

Tabla D.2. Composición de las películas formadas en intercambiador de calor.

Intercambiador de calor		
Nombre	Compuesto/ Elemento	Composición [%]
Magnesio	MgO	0.3
Aluminio	Al ₂ O ₃	6.2
Sílice	SiO ₂	3.0
Fósforo	P ₂ O ₅	0.9
Azufre	SO ₃	3.2
Potasio	K ₂ O	0.2
Calcio	CaO	4.8
Titanio	TiO ₂	<0.1
Manganeso	MnO	40.1
Hierro	Fe ₂ O ₃	1.7
Cobalto	Co ₃ O ₄	0.1
Níquel	NiO	0.3

Cobre	CuO	<0.1
Zinc	ZnO	11.4
Estroncio	SrO	0.1
Bario	BaO	0.7
Plomo	PbO	<0.1
Cloro	Cl	0.4
Pérdidas por ignición		26.4

Anexo E. Antecedentes de la contaminación del río Chicamocha.

Antes del año 2003, la presa de la Playa estaba totalmente cubierta por Buchón de Agua, lo que permitía el control natural de metales disueltos como manganeso y hierro. Sin embargo, a partir de ese año, con acciones legales, los habitantes de la zona cercana a la presa solicitaron a los organismos de control ambiental que llevaran a cabo la extracción del Buchón de Agua (*Eichhornia crassipes*) para aumentar el oxígeno disuelto y reducir los olores desagradables. En inspecciones realizadas al sistema de enfriamiento de agua anteriores al año 2003 no se evidenció ninguna novedad en cuanto a formación de depósitos u otro problema asociado al tratamiento. Posterior a este año se encontraron depósitos de color café (mencionados anteriormente) y cuya caracterización química arrojó una concentración considerable de manganeso. Por tal motivo, se llegó a concluir que, al no haber una fuente de retención de metales (asociada con la biorremediación que ejercía la planta en la represa de La Playa), estos continuaron en el efluente del río llegando así hasta el punto de captación de la planta, donde inicia el proceso de acondicionamiento. Debido al aumento de concentración de estos compuestos en el efluente y según la variación de las condiciones del río, el proceso de clarificación junto al uso de biocida y oxidante (Hipoclorito de sodio) no logra disminuir la concentración de metales como manganeso hasta el nivel establecido (0.03 mg/L); por tal motivo, este continúa hacia otros sistemas de la planta, en mayor proporción al circuito de enfriamiento debido a que allí es donde se emplea aproximadamente el 90% del agua producida en clarificación.

Anexo F. Métodos de remoción de manganeso.

Existe una variedad de procesos físicos, químicos y biológicos utilizados para eliminar manganeso de diversas fuentes de agua, empleando en la mayoría de los métodos la diferencia de solubilidades a través de la cual, al oxidar Mn(II) a Mn(IV), estado de oxidación de menor solubilidad, se formará la precipitación de óxido de manganeso sólido, facilitando su remoción del agua. La **Figura F.1** muestra algunos de los diferentes métodos usados para eliminar manganeso del agua.

Figura F.1. Métodos de remoción de manganeso.



Fuente : TOBIASON, John E. *et al.* Manganese Removal from Drinking Water Sources.

Los métodos de remoción del manganeso disuelto emplean diferentes formas de funcionamiento. En el caso del intercambio iónico, se liberan cationes de la resina para ser cambiados por iones de la misma carga, en este caso manganeso (Mn^{2+}); por otro lado, la oxidación biológica, la sorción y oxidación catalítica y por último oxidación y precipitación usan la oxidación como principio básico para eliminar el manganeso empleando distintos procesos, incluyendo la utilización de bacterias, catalizadores (por ejemplo óxidos de manganeso mismos) y agentes oxidantes dentro de los que se destacan el Hipoclorito de sodio, el ozono, el permanganato de potasio, el Dióxido de cloro, entre otros. Adicionalmente, la remoción por medio de agentes oxidantes de manganeso disuelto y manganeso como partículas o coloides usan procesos de separación sólido/líquido que permiten removerlo del agua.

Anexo G. Características generales del Dióxido de cloro.

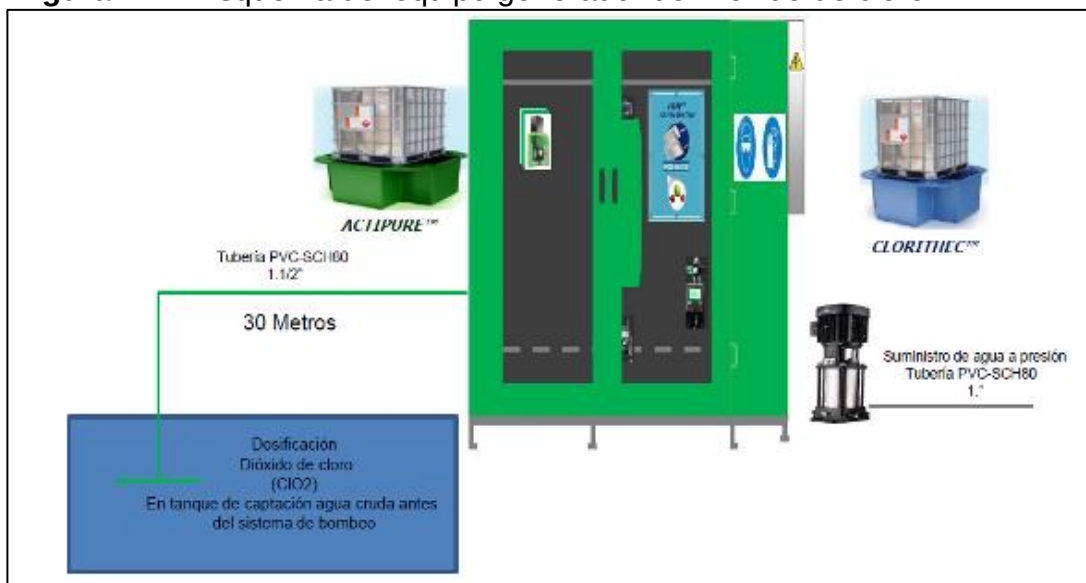
El Dióxido de cloro es una molécula volátil cuyo punto de ebullición y de ignición son 11 °C y 130 °C, respectivamente; presenta un color amarillo y, en solución, se encuentra como un gas disuelto y muy estable. En el aire, se considera explosivo cuando su concentración supera 10% en volumen a la presión atmosférica y existe una fuente de ignición. Es sensible a la luz ultravioleta, lo que ocasiona la generación de cloritos y pierda su poder oxidante.

Adicionalmente, el ClO_2 mejora las propiedades del agua ya que tiene la posibilidad de oxidar otros metales presentes en el agua como el hierro, elimina el color y neutralizar olores, funcionando en un rango amplio de pH (3 a 9), aunque su capacidad oxidativa incrementa con la acidez.

Anexo H. Equipo generador de Dióxido de cloro.

La empresa prestadora del servicio emplea como precursores una solución de persulfato de sodio y una solución de clorito de sodio del 25%, las cuales son dosificadas al generador P&M™ Green System Plus P-10 mediante dos bombas produciendo una solución de Dióxido de cloro de 0,3 a 1% que posteriormente es dosificada a la cámara de succión de las bombas de agua cruda. Se ha definido este punto de dosificación para mantener un tiempo de contacto adecuado de la solución de ClO_2 con los componentes del agua, especialmente con el manganeso, antes de que esta sea enviada al proceso de clarificación donde inicia la dosificación de coagulante. En la **Figura H.1** es posible observar el sistema de generación y el punto de dosificación. Adicionalmente el sistema requiere de agua de servicios industriales para diluir el Dióxido de cloro generado.

Figura H.1. Esquema del equipo generador de Dióxido de cloro.



El equipo instalado en la planta tiene un rango de máxima generación de 5 kg/h de Dióxido de cloro, donde 5,3 kg equivalente a 6 litros de cada uno de los precursores producirá 1kg de ClO_2 .

Para que el generador este en producción es necesario que una de las bombas de agua cruda este en servicio, esta señal será enviada al PLC (controlador lógico programable) desde PROCONTROL (sistema de control de la planta).

Las bombas que dosifican los precursores al reactor donde se genera el Dióxido de cloro bajo vacío están en relación 1:1. El producto generado es arrastrado a través de un eyector a presión y caudal de agua de dilución constante, que finalmente es enviado a la balsa de agua cruda.

En la siguiente tabla se presentan algunas especificaciones del reactor empleado para la generación de Dióxido de cloro.

Tabla H.1. Especificaciones del reactor.

Material	PVDF (Polifluoruro de Vinilideno)
Volumen Nominal	5,7 L
Presión interna de diseño	1000 PSI
Máxima temperatura	140 °C
Temperatura de reacción	50 °C

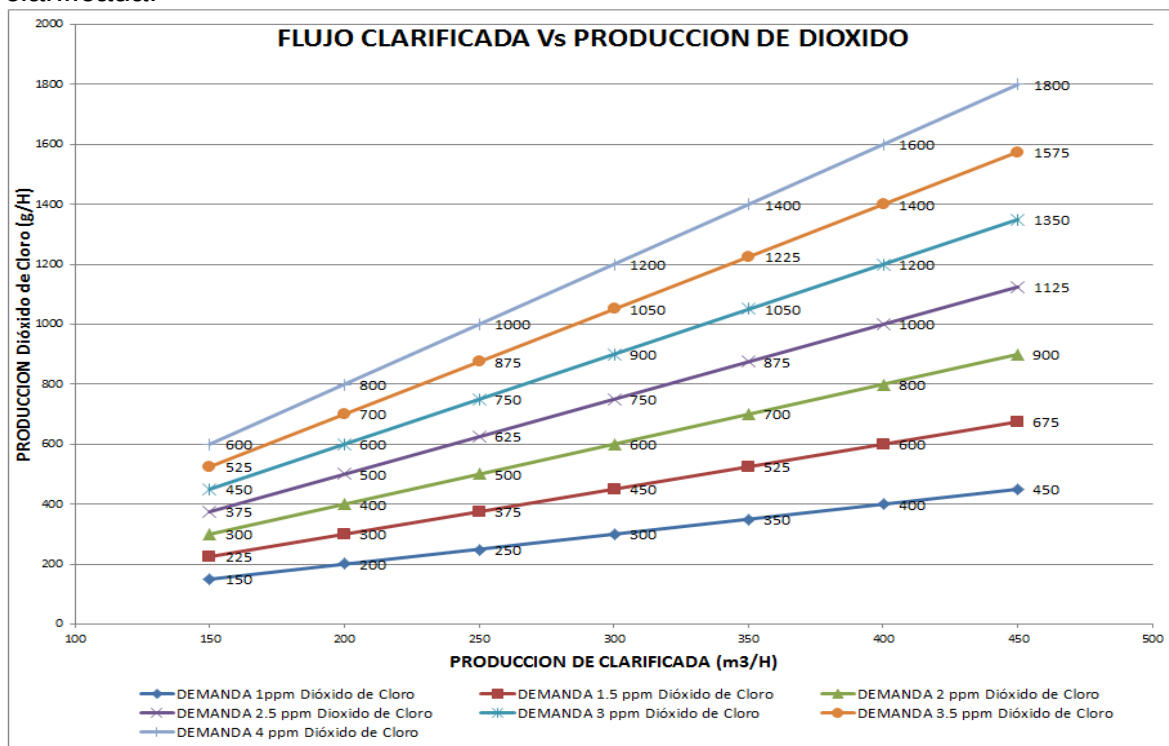
Cuando alguno de estos parámetros no se encuentra dentro de los valores aceptados se generan alarmas en el sistema deteniendo la producción de Dióxido de cloro.

Tabla H.2. Parámetros de control.

VARIABLES	LÍMITES DE CONTROL					
	Aceptado	Low-Low	Low	Normal	High	High-High
Presión Agua de Proceso [psi]	17-18	14	15	17	80	90
Caudal Agua de Proceso [m ³ /h]	3 - 4	2	2,5	4	5	6
Vacío del Generador [in Hg]	9 - 15	7	8	9	20	25

De acuerdo a la demanda en ppm de Dióxido de cloro y la producción de agua clarificada en m³/h se establece la generación de ClO₂ en g/h del reactor como se muestra en la siguiente gráfica:

Figura H.3. Producción de Dióxido de cloro de acuerdo con la producción de agua clarificada.



Anexo I. Prueba de jarras.

Las pruebas de jarras se realizan con el fin de estimar las cantidades de químicos que se deben dosificar para el tratamiento del agua y evitar sobredosificación de los mismos en los sistemas de tratamiento: La dosis adecuada posteriormente se aplica en planta y se evalúan las variables fisicoquímicas para garantizar la calidad del agua requerida para el proceso; también son empleadas cuando se requiere estudiar el comportamiento de nuevos productos o la implementación de tecnologías. En la **Figura I.1.** se observa la prueba de jarras con el equipo empleado para su desarrollo.

Figura I.1. Equipo para prueba de jarras



Equipos:

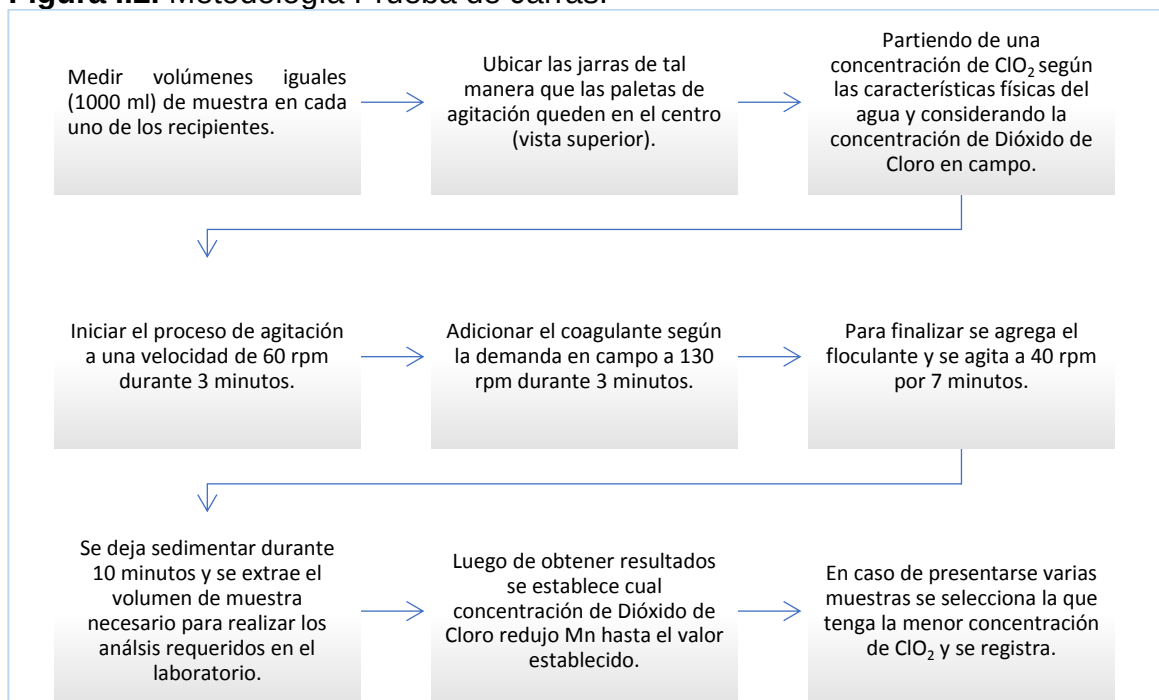
- Agitador múltiple: Agitador multiposición que permite variar la velocidad en un rango de 20 a 150 rpm. Con iluminación en cada sección que permita observar la formación de los flocs.
- Paletas de agitación: 4 paletas resistentes a la corrosión, con el mismo tamaño y configuración.
- Jarras: 4 jarras resistentes del mismo volumen y forma (capacidad de 2 litros).

Reactivos:

- Biocida y oxidante: Dióxido de cloro o Hipoclorito de sodio según el análisis que se realice.
- Coagulante: Hidroxicloruro de aluminio según condiciones de operación en el momento del análisis.
- Floculante: polímero aniónico SEDIFLOC 810 según condiciones de operación en el momento del análisis.

Procedimiento: En la **Figura I.2.** se encuentra la metodología detallada para el desarrollo de las pruebas de jarras.

Figura I.2. Metodología Prueba de Jarras.



Anexo J. Método de Dióxido de cloro con reactivos de Hach.

Equipos:

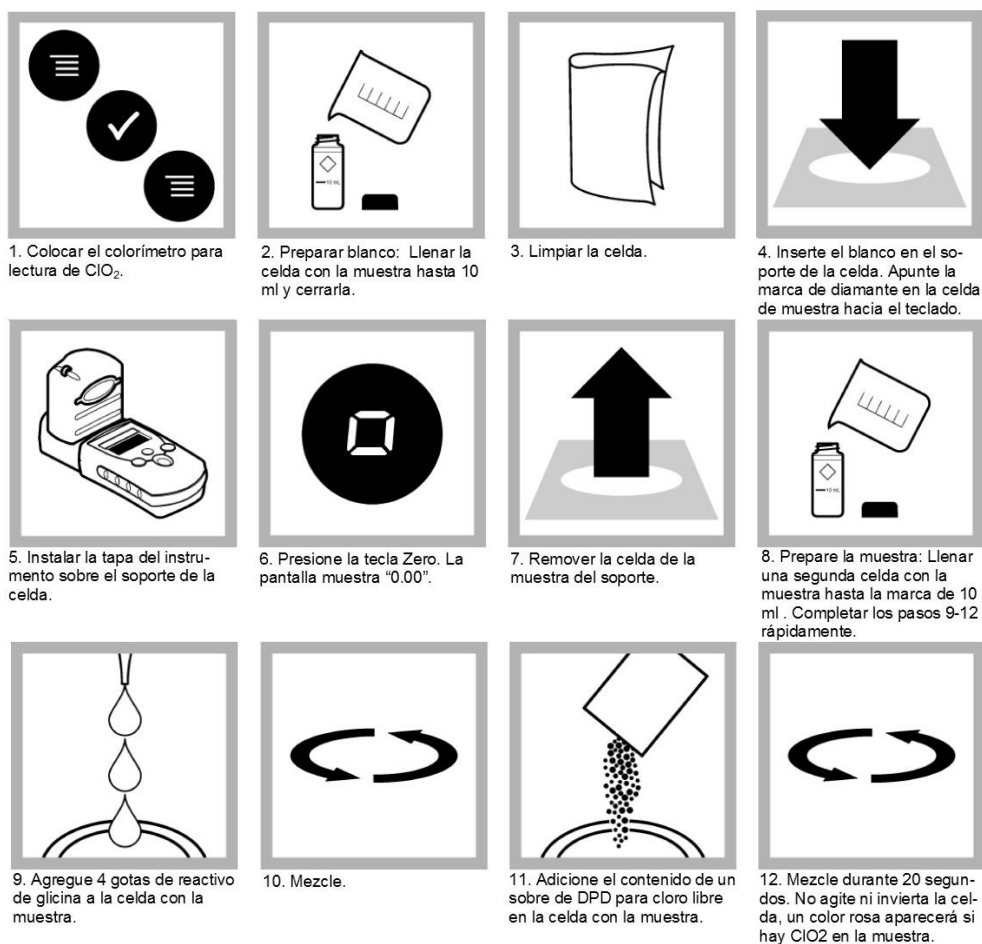
- Colorímetro portátil.
- Celdas para muestras de 25 mm-(10 ml).

Reactivos:

- Sobre con reactivo en polvo de DPD para cloro libre.
- Glicina en gotas.

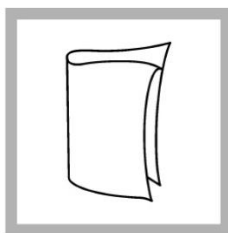
Procedimiento:

Figura J.1. Descripción de la metodología HACH, pasos 1 al 17.





13. Esperar 30 segundos para que el DPD no disuelto se decante, ya que puede afectar la lectura.



14. Limpie la celda con la muestra preparada.



15. Dentro del lapso de un minuto coloque la celda apuntando la marca de diamante hacia el teclado.



16. Instalar la tapa del instrumento sobre el soporte de la celda.



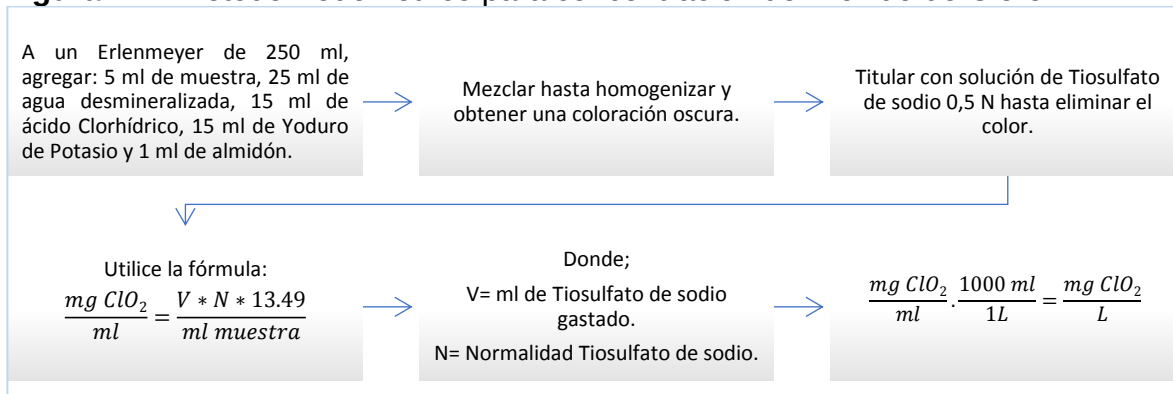
17. Oprima Read, los resultados se muestran en mg/L de ClO_2 .

Anexo K. Método yodométrico para concentración de Dióxido de cloro.

Reactivos:

- 25 ml de agua desmineralizada.
- 15 ml de Yoduro de Potasio.
- 15 ml de ácido Clorhídrico
- 1 ml de Almidón.
- Tiosulfato de sodio 0.5 N.

Figura K.1. Método Yodométrico para concentración de Dióxido de Cloro.

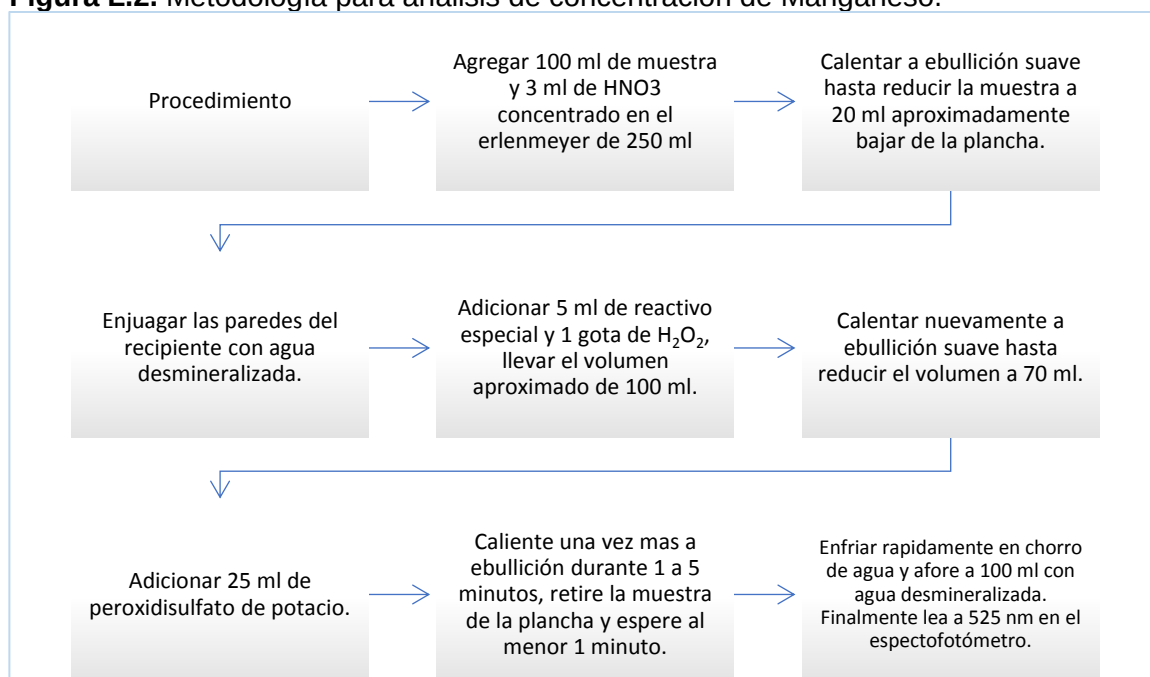


Anexo L. Análisis concentración de Manganeseo.

Reactivos:

- Ácido Nítrico (HNO_3) concentrado.
- Reactivo especial: Disuelva 37.5 g de sulfato de mercurio (HgSO_4) en una solución conformada por 100 ml de agua desmineralizada a la cual se le adiciona lentamente 200 ml de ácido nítrico concentrado (HNO_3). Cuando el sulfato de mercurio haya disuelto, adicione 100 ml de ácido fosfórico del 85 % y 0.05 g de nitrato de plata (AgNO_3), agitar hasta que se disuelva totalmente y finalmente complete el volumen a 500 ml con agua desmineralizada.
- Peroxisulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) al 5%: Pesar 50 gr y disolver con agua desmineralizada hasta un volumen de 1000 ml.
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

Figura L.2. Metodología para análisis de concentración de Manganeseo.



Anexo M. Análisis concentración de Cloruros.

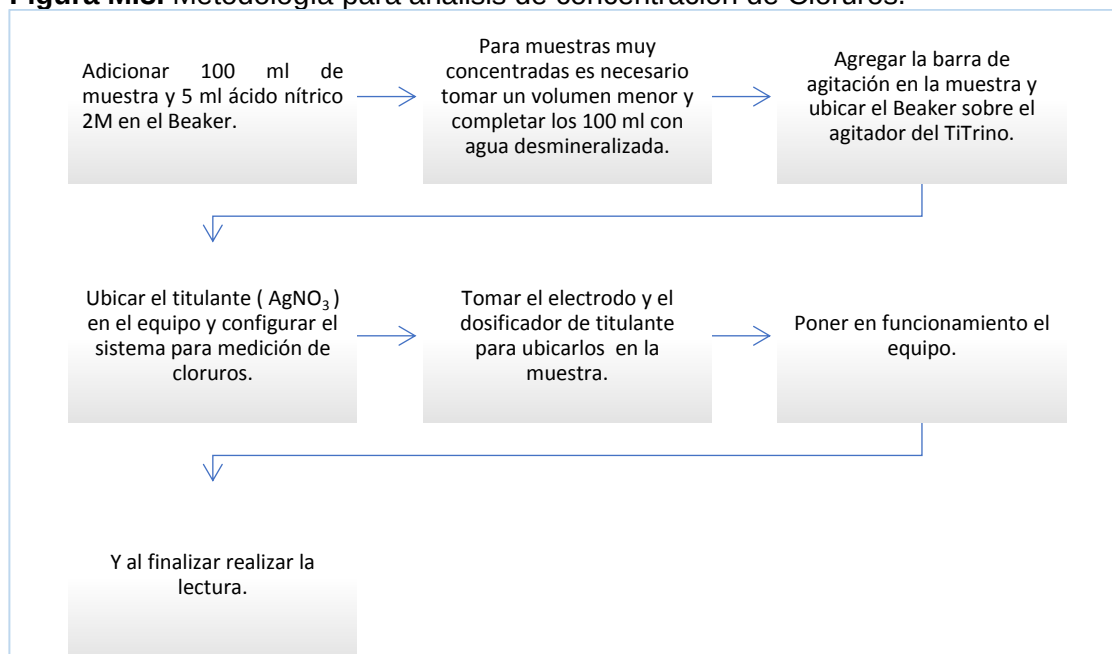
Equipos:

- TiTrino Plus 848.
- Beaker (Cap. 200 ml).
- Barra de agitación.

Reactivos:

- Ácido Nítrico (HNO_3) 2M 5ml.
- Nitrato de Plata (AgNO_3).

Figura M.3. Metodología para análisis de concentración de Cloruros.



Anexo N. Métodos de análisis y equipos empleados para medición.

Figura N.1. Metodología y equipos empleados.

Parámetro	Unidad	Métodos de análisis	Equipos
Conductividad total	$\mu\text{S/cm}$	ASTM D1125-95	Conductivímetro WTW 315i
Dióxido de cloro	mg/L ClO_2	STANDARD METHOD 4500- ClO ₂ -D	Colorímetro Hach DR/890
		STANDARD METHOD 4500- ClO ₂ -B	No se emplean equipos para lectura
Manganeso total	mg/L Mn	ASTM 858-95	Espectrofotómetro Beckman DU 650
Cloruros	mg/L Cl	ASTM D512-12	Titrimo Plus 848 Metrohm

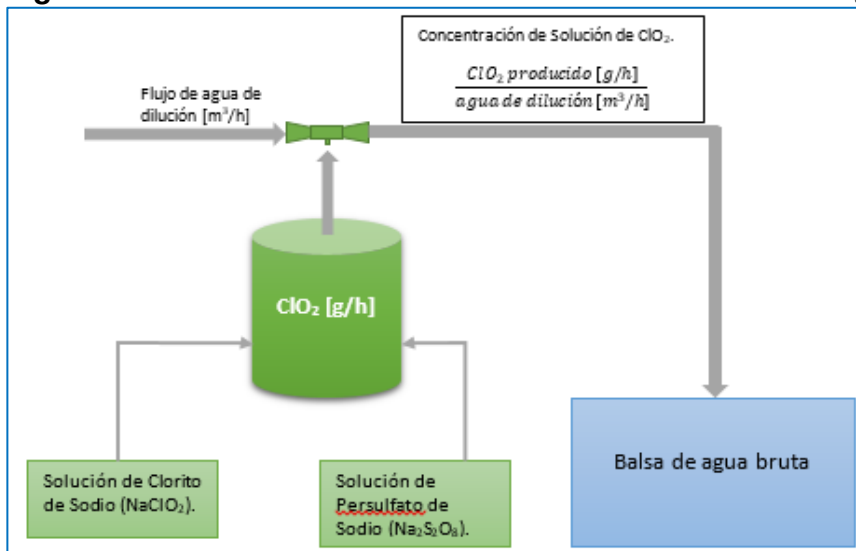
Anexo O. Cálculo de la eficiencia del generador de Dióxido de cloro.

El cálculo del porcentaje de eficiencia del generador de Dióxido de cloro se llevó a cabo de la siguiente manera:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{\text{Concentración } ClO_2 \text{ Análisis de laboratorio}}{\text{Concentración } ClO_2 \text{ Cálculo teórico}} \times 100$$

Donde el cálculo teórico se realizó teniendo en cuenta el flujo de agua de dilución y la concentración de Dióxido de cloro producido según el generador, en la **Figura O.1** se observa el esquema de la dosificación de ClO_2 hacia la balsa de agua bruta.

Figura O.1. Dosificación de Dióxido de cloro a la balsa de agua bruta.



De esta manera, si la producción de Dióxido de cloro según el generador es de 680 g/h y el flujo de agua de dilución es de 3 m³/h, entonces se tiene que la concentración teórica de ClO_2 está dada por:

$$\text{Concentración teórica de } ClO_2 = \frac{ClO_2 \text{ producido [g/h]}}{\text{Flujo de agua de dilución [m}^3\text{/h]}}$$

$$\text{Concentración teórica de } ClO_2 = \frac{680 \text{ [g/h]}}{3 \text{ [m}^3\text{/h]}} = 226,7 \text{ [g/m}^3\text{]}$$

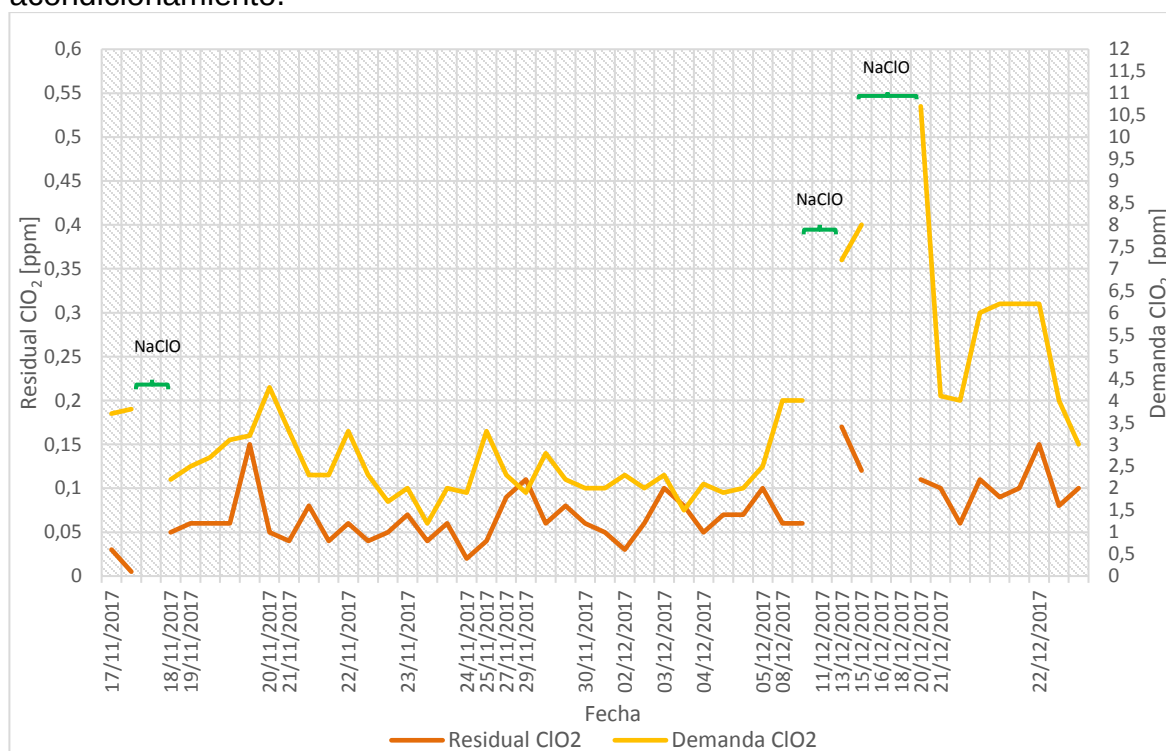
Por otra parte, el valor obtenido de concentración de Dióxido de cloro según el análisis yodométrico fue de 158 mg/L lo que equivale a 158 g/m³ con lo cual, se calculó la eficiencia del generador así:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{158 \text{ [g/m}^3\text{]}}{226,7 \text{ [g/m}^3\text{]}} \times 100 = 70 \%$$

Anexo P. Concentración residual de Dióxido de cloro.

- **Acondicionamiento:** Como se mencionó anteriormente, en esta parte de la prueba no hubo producción continua de agua clarificada, el flujo de agua no sobrepasó los 300 m³/h y la generación energía no excedió las tres horas, razón por la cual no fue posible obtener un valor residual cercano al establecido en las pruebas de jarras, debido a que el tiempo no era suficiente para ajustar el sistema.

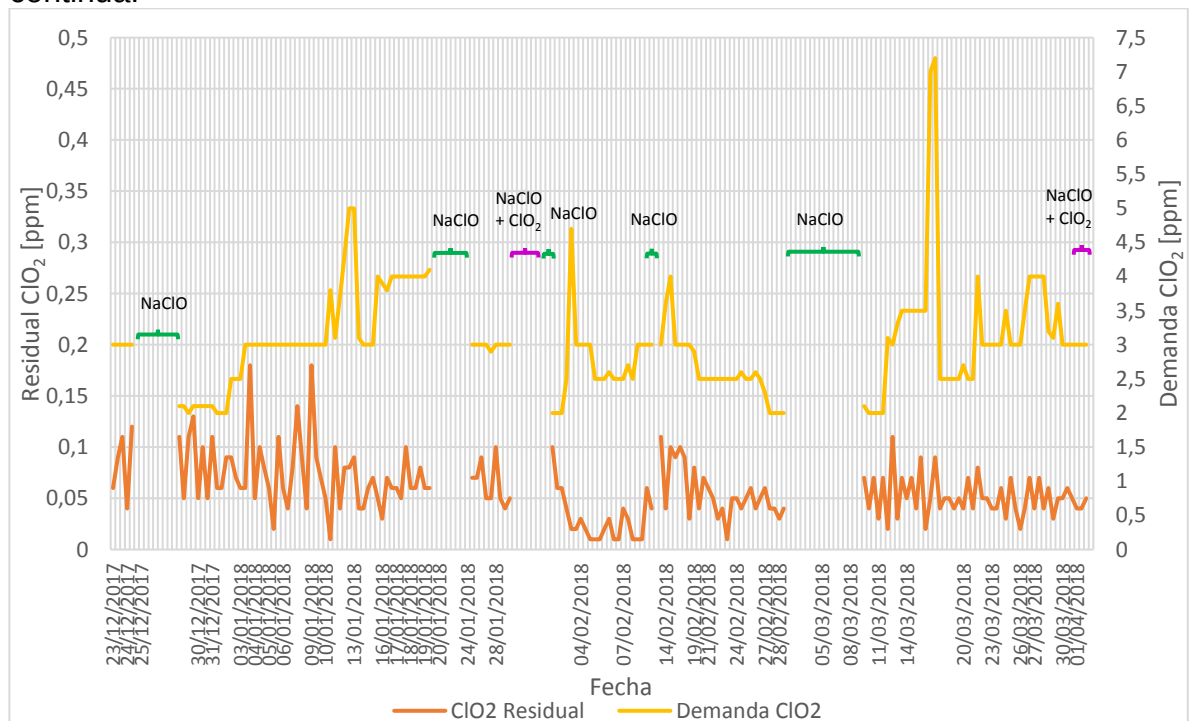
Figura P.1. Demanda y concentración de Dióxido de cloro en fase de acondicionamiento.



Adicionalmente, la baja eficiencia del generador disminuye la cantidad de Dióxido de cloro producido que se emplea para remoción de manganeso en el sistema, con lo cual se observa una concentración menor de residual posterior al tratamiento, como se presenta en la **Figura P.1**.

- **Operación Continua:** A pesar de que la producción de agua clarificada se mantuvo de forma constante y que se ajustó la generación de Dióxido de cloro en el equipo según la demanda de este, no fue posible obtener un residual cercano al objetivo establecido de 0.2 ppm de ClO_2 debido a factores como la baja concentración en el agua antes del tratamiento, la elevada concentración de manganeso presente en el río y a la posible degradación del remanente oxidante en el sistema de clarificación debido a la exposición directa del agua con los rayos del sol, como se evidencia en la **Figura P.2**.

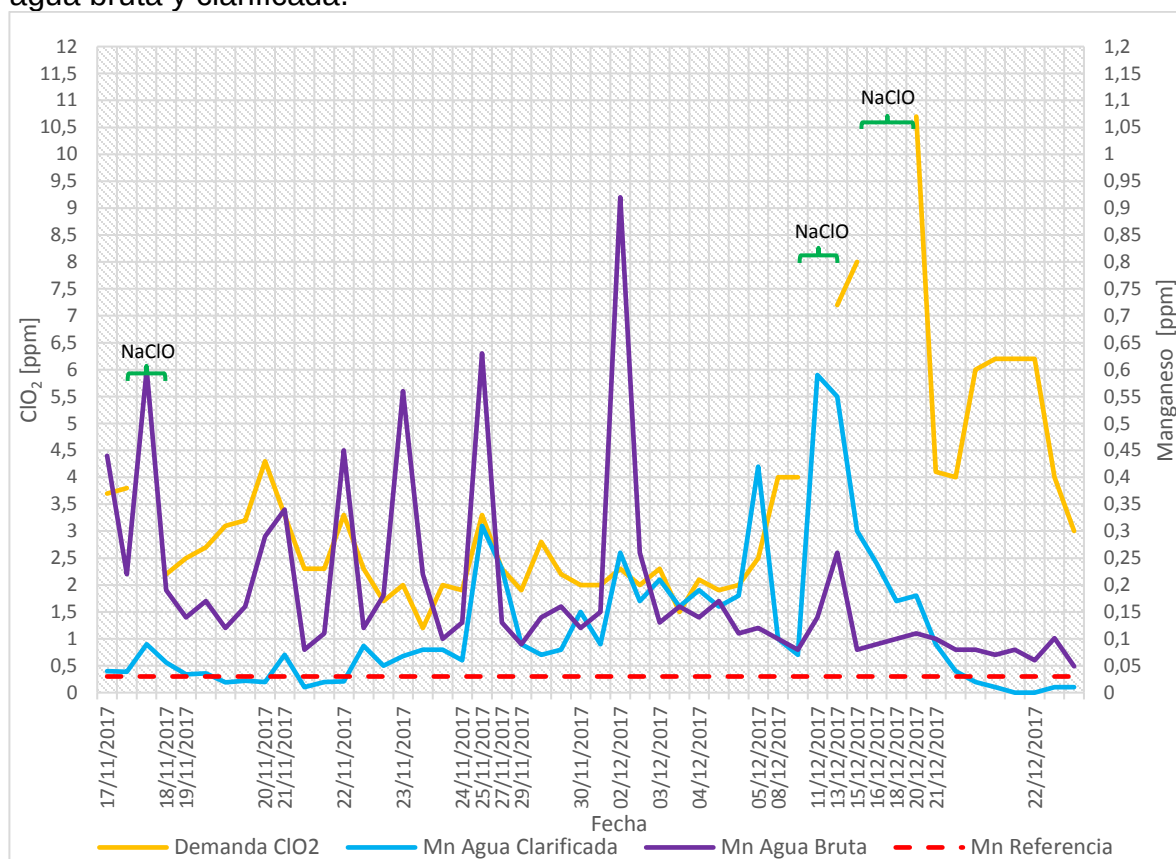
Figura P.2. Demanda y concentración de Dióxido de cloro en fase de operación continua.



Anexo Q. Fase de acondicionamiento del sistema durante la prueba en campo.

En la **Figura Q.1** se presenta el comportamiento del agua antes y después del proceso de clarificación para los parámetros en estudio.

Figura Q.1. Seguimiento a demanda de ClO_2 , concentración de manganeso en agua bruta y clarificada.

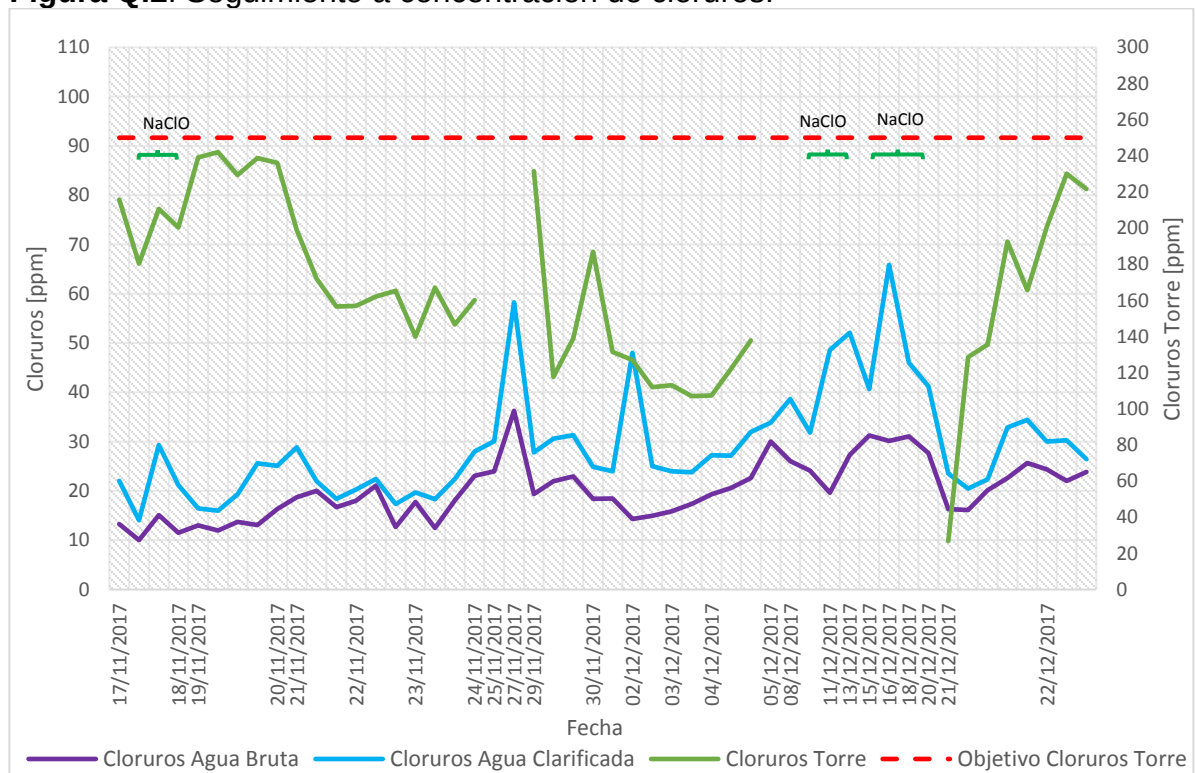


La remoción de manganeso es el principal objetivo en el tratamiento de agua con ClO_2 ; durante esta primera fase se presentaron fluctuaciones de la concentración de Mn en el agua bruta, ocasionando así un incremento en la demanda de Dióxido de cloro que a su vez condujo al arrastre de este metal dispuesto en las capas de ensuciamiento formadas en las superficies del sistema de clarificación, razón por la cual el manganeso presente en el agua tratada se encontró en ciertas ocasiones a

un nivel más elevado que en el agua bruta durante algunos días. Por lo tanto, no fue posible mantener la concentración de este cerca al valor objetivo.

En este periodo se realizaron dos cambios en la dosificación de Dióxido de cloro, los días 23 y 24 de noviembre se realizaron pruebas de jarras para ajustar la producción según la demanda de ClO_2 , y los días 8,13,15 y 20 de diciembre se dosificó Dióxido de cloro al doble del requerimiento con el fin de acelerar el arrastre de biopelícula en el sistema y de esta manera estabilizar el proceso de clarificación. Es importante aclarar que las secciones de la gráfica donde no hay continuidad de la curva de demanda de ClO_2 se debe a que en esos días se dosificó Hipoclorito de sodio como oxidante para el tratamiento de agua.

Figura Q.2. Seguimiento a concentración de cloruros.



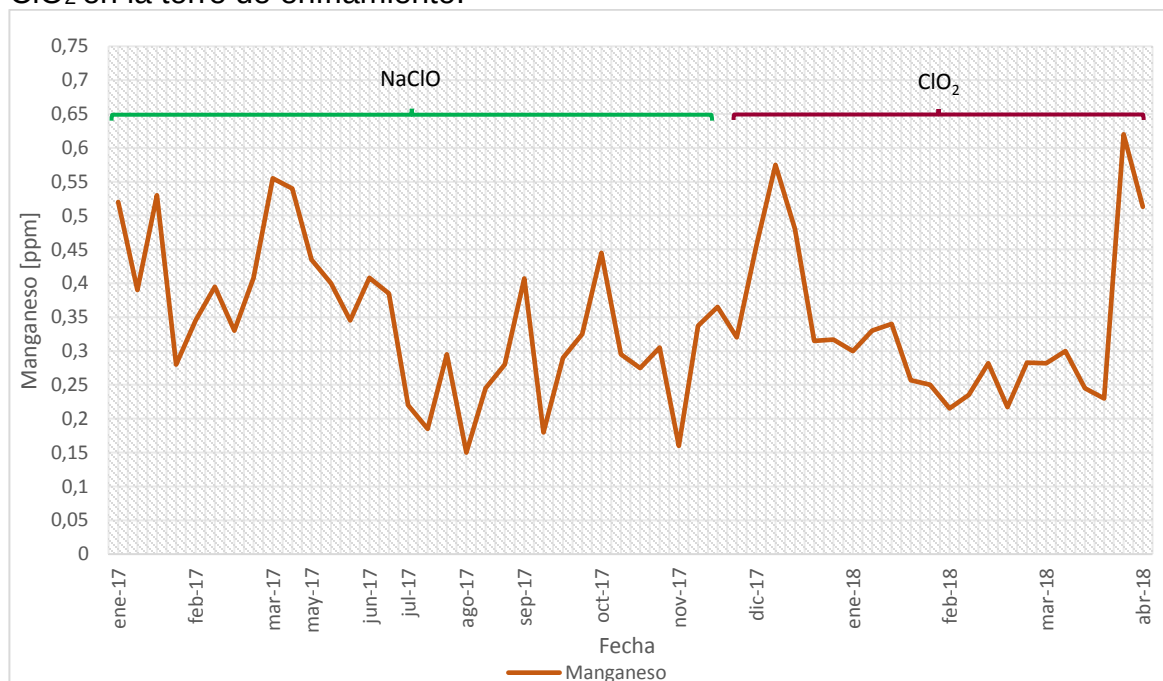
Por otra parte, el aporte de cloruros en clarificación fue bajo como se puede apreciar en la **Figura Q.2** donde las curvas de agua bruta y clarificada se acercan entre sí,

excepto en situaciones específicas donde se realizó cambio de oxidante por Hipoclorito de sodio el cual aporta mayor cantidad de cloruros. Las discontinuidades de la curva de cloruros en la torre de enfriamiento se deben a que en esos días no hubo generación de energía, por lo cual la torre de enfriamiento no estuvo en funcionamiento. La concentración de cloruros es baja puesto que la producción de energía en esta fase fue mínima e intermitente (horas), por lo tanto, el requerimiento de agua de enfriamiento fue poca y no generó elevadas concentraciones en la balsa de la torre durante el proceso de enfriamiento.

Anexo R. Comparación de la remoción de manganeso empleando NaClO y ClO₂ en la torre de enfriamiento.

Como se observa en la **Figura R.1** inicialmente se presentan altos niveles de este parámetro debido al desprendimiento y arrastre del metal en el sistema de clarificación. También, a partir del 24 de marzo de 2018, las condiciones del agua del río cambiaron y esto influyó directamente en el proceso de remoción hasta ajustar nuevamente la demanda de oxidante, por lo cual esto genero incremento de manganeso en clarificación y en la torre de enfriamiento.

Figura R.1. Comparación de la concentración de manganeso empleando NaClO y ClO₂ en la torre de enfriamiento.



Anexo S. Imágenes del proceso.

A continuación, se presentan algunas fotografías del proceso de tratamiento de agua. En la **Figura S.1** se evidencia el lugar donde se capta el agua del río para la balsa de agua bruta.

Figura S.1. Captación de agua del río Chicamocha.



En la **Figura S.2 a)** se observa el equipo generador de Dióxido de cloro, además en la **Figura S.2 b)** la salida de la solución de ClO_2 del equipo y el punto para la toma de la muestra que se analiza mediante el método yodométrico.

Figura R.2. a) Equipo generador de Dióxido de cloro. b) Salida de la solución de ClO_2 del equipo.



a)



b)

En la **Figura S.3 a)** se presentan las bombas que captan el agua de la balsa de agua bruta hacia el sistema de clarificación una vez el Dióxido de cloro ha estado en contacto con esta y en la **Figura S.3 b)** se detalla la cámara de mezcla donde desemboca el agua bruta, allí se dosifica el hidroxiclorigenato de aluminio para iniciar el proceso de coagulación.

Figura S.3. a) Bombas de dosificación de agua bruta a clarificación. b) Cámara de mezcla.



La **Figura S.4** presenta la cámara de sedimentación, donde el agua que pasa por los canales ya se define como agua clarificada.

Figura S.4. Cámara de sedimentación.



La tonalidad rosada en el agua analizada que se evidencia en la **Figura S.5** indican mayor concentración de manganeso en las muestras. Donde los erlenmeyer con mas presencia de color son los de torre de enfriamiento, seguidos del agua bruta y finalmente agua clarificada.

Figura S.5. Análisis de concentración de manganeso.

