

# ESTUDI D'UN SISTEMA DE CONTROL PEL PROCÉS DE DESCARBONITZACIÓ D'AIGUA

per

*ENRIC REHUES I FORNÓS*

Facultat de Ciències. Departament de Química Tècnica  
Universitat Autònoma de Barcelona

## SUMMARY

An automatic control system for the decarbonation process has been developed.

The control system consist of an indefinite serie of cycles whith tree diferent periods. During first period an exces of calcium hidroxide is continuously added. The end of second period is detected by the minimum of the derivate of pH into the tank against. The length of the third period is calculated by an iterative equation as a function of the length of first and second period.

A process simulation was carried out as well as a serie of tests in an experimental installation.

The system has proved satisfactory for water whith high content on  $\text{HCO}_3^-$ .

## 1. RESUM

L'objectiu del treball és la construcció d'un sistema alternatiu per a la decarbonització d'aigua per addició d'hidròxid càlcic.

Per tal d'efectuar això, es desenvolupa un model matemàtic que ens permeti d'efectuar una simulació del procés amb l'ordinador, així com deduir un algorisme de càlcul per al control del procés.

Es construí el programa de control i amb ell s'efectuaren una sèrie de proves experimentals, emprant com a base KOH, per a evitar els

possibles problemes que es podien presentar degut a la poca solubilitat de l'hidròxid càlcic.

En la pràctica, el treball es convertí en un procés interactiu, ja que els resultats de les proves ens senyalaren que el fenomen de sobresaturació del carbonat càlcic, tenia molta més importància que la que li havíem donat en un principi. Per tant, es construï un nou model que tingués en compte aquest fenomen. S'efectuà una simulació amb aquest nou model.

I finalment es realitzaren una sèrie de proves experimentals de les quals les últimes eren fetes dosificant hidròxid càlcic com a base.

## 2. INTRODUCCIÓ

Les aigües naturals generalment porten, en la seva composició, una quantitat variable d'espècies carbòniques en solució, provinents de la dissolució de l'anhídric carbònic atmosfèric i la posterior meteorització dels estrats calcaris de la costa terrestre.

El procés de descarbonització d'aigua, mitjançant l'addició d'hidròxid càlcic, consisteix en l'eliminació de bona part d'aquestes espècies carbòniques en forma de  $\text{CaCO}_3$  precipitat.

El procés es basa en les següents reaccions:



El procés s'ha convertit en un estàndard en la preparació de l'aigua utilitzada per a la fabricació de begudes carbòniques no alcohòliques, on es necessita un aigua exempta de bicarbonats, amb baixa duresa y lliure de matèria orgànica col·loidal.

Les instal·lacions actualment en funcionament tenen múltiples dissenys, però totes elles es poden descriure d'una manera funcional de la següent forma<sup>1</sup>:

Es poden distingir quatre zones (veure fig. 1):

- 1.—Zona de barreja ràpida. On entra l'aigua i la suspensió d'hidròxid càlcic i es mesclen íntimament, en aquesta zona comença la reacció, a la sortida de la zona la solució presenta un elevat grau de sobresaturació i les partícules de precipitat són molt fines i difícilment decantables.
- 2.—Zona de floculació. En ella els cristalls de carbonat càlcic creixen i s'aglomeren. L'aigua va disminuint la seva sobresaturació i l'hidrò-

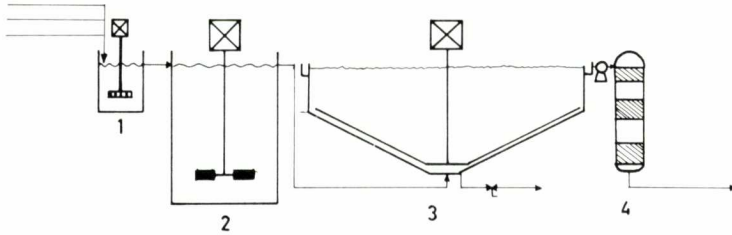


Fig. 1. Esquema d'una planta de descarbonatació. 1. Zona de barreja ràpida, 2. Floculador, 3. Sedimentador, 4. Filtre de sorra.

xid càlcic acaba de dissoldre's i reaccionar. El temps de residència acostuma a ser de 25 a 30 minuts i l'agitació no és turbulenta.

3.—Decantador. L'aigua amb els floculs en suspensió entra en una zona, en la qual es procura que hi hagi la mínima turbulència possible, un temps el suficientment llarg, per a que tots els floculs puguin separar-se per gravetat.

4.—Filtre. Normalment consisteix en un filtre de sorra a través del qual passa l'aigua de sortida del decantador, amb la finalitat de retindre aquelles partícules que, per un motiu o altre, no hagin decantat.

El control de la qualitat de l'aigua a la sortida de la instal·lació es realitza per valoració amb un àcid fort, emprant dos indicadors<sup>2</sup> la fenolftaleïna i el taronja de metil.

Quan la dosificació d'hidròxid càlcic ha sigut correcta, l'única espècie carbònica en solució que s'ha de detectar és l'ió carbonat, i no ha d'haver-hi base lliure.

Els valors de l'anàlisi de l'aigua acostumen a donar-se en forma de valors  $p$  i  $m$  que són els meq/l. d'àcid gastat en la valoració fins al punt de viratge de la fenolftaleïna i el taronja de metil, respectivament. Llavors la relació entre aquests dos valors ens permet de seguir l'exactitud de la dosificació de base durant el procés. Així si:

$2p = m$  La dosificació ha estat correcta.

$2p > m$  S'ha dosificat en excés (sobra  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

$2p < m$  Dosificació en defecte (hi ha manca de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

Si la concentració d'ió bicarbonat en solució fos la que prediu el producte de solubilitat (Ps.  $\text{CaCO}_3 = 0.99 \cdot 10^{-8}$  a  $15^\circ\text{C}$ ) els valors serien com a màxim de  $p = 0.1$  i  $m = 0.2$ . En la pràctica la concentració de carbonat en l'aigua tractada és sempre superior i es consideren uns valors correctes de  $p$  entre 0.2 i 0.4 meq/l i uns valors de  $m$  entre 0.4 i 0.8. I, en definitiva, es considera que el tractament és correcte, si encara que  $2p$  sigui diferent de  $m$ , el valor d'aquest últim no supera els 0.8 meq/litre.

En una instal·lació com la descrita, l'ajust de la dosificació és difícil i lent i depèn de tres factors.

- 1.— El cabal d'aigua, que per motius tècnics del sedimentador, acostuma a ser constant.
- 2.— La composició de l'aigua. La concentració d'espècies carbòniques en l'aigua d'entrada sol variar amb el temps, però d'una manera tan lenta que només requereix un o dos controls setmanals.
- 3.— Concentració de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en la suspensió que es dosifica.

La determinació de la quantitat de base a dosificar es realitza per prova i ajust, tenint com a indicador els resultats de l'anàlisi de l'entrada d'aigua al decantador.

Però el principal problema és l'elevat temps de resposta del sistema que fa que el procés d'ajust sigui llarg i tediós.

Problemes d'un possible sistema clàssic de control de la dosificació.

Un possible sistema clàssic per al control de la dosificació de base podria ser el retroalimentat, que és esquematitzat en la figura 2.

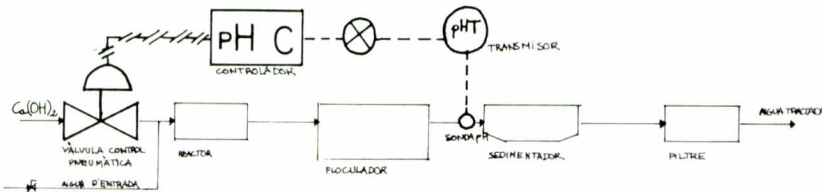


Fig. 2. Esquema d'un possible control retroalimentat per al procés.

Ara bé, un sistema així tindria els següents problemes:

Els controls retroalimentats tenen la possibilitat d'entrar en oscil·lació. La reacció de l'hidroxid càlcic, que es troba en suspensió amb les espècies carbòniques de l'aigua, és un procés lent. Segons Schinkey<sup>3</sup>, s'obtenen bons resultats amb un temps de residència hidràulic de quinze minuts. I, com en les instal·lacions de descarbonatació el temps de residència acostuma a ser petit, és necessari situar l'electrode de mesura a la sortida del floculador, que, de fet, és la zona on s'acaba la reacció. Això té dues conseqüències negatives, la primera és que augmenta el temps de resposta del sistema i el període d'oscil·lació natural del sistema. En definitiva augmenta el guany del sistema i per tant obliga a emprar un guany petit en el controlador, conseqüentment disminuirà la sensibilitat del control. La segona és que a l'incloure en el llaç de control al floculador, aquest queda sotmes a les fluctuacions del sistema i, per tant, s'hauria d'efectuar una inversió addicional en un tanc homogeneïtzador a la sortida del floculador.



D'altra banda, hi ha el problema de la variable controlada. El pH no és el paràmetre ideal per a controlar el procés. Però no n'hi ha un altre de fàcilment mesurable.

Com que el pH no és una variable linial el controlador hauria de ser de banda morta, en el qual l'amplada de banda s'hauria d'ajustar segons l'acidesa de l'aigua d'entrada, o bé utilitzar un algorisme de linealització del pH per zones i un control proporcional derivatiu.

Un altre problema de l'ús del pH com a variable controlada és que el punt de consigna (punt en el qual s'acaba exactament la transformació de bicarbonats a carbonats) és variable, depèn de la concentració d'ió carbonat en solució i, per tant, depèn tant de la composició de l'aigua d'entrada, com del grau de sobresaturació que aquesta presenti. El que faria que el punt de consigna s'hagués de fixar per a cada aigua en particular.

#### *Descripció d'un sistema alternatiu.*

El sistema proposat en el present treball per a la descarbonatació de l'aigua per addició d'hidròxid càlcic, es basa en una filosofia diferent. Encara que l'esquema de la instal·lació és el mateix que un sistema clàssic, és a dir un tanc reactor de barreja ràpida seguit d'un floculador d'unes deu vegades el temps de residència del tanc reactor, el funcionament és molt diferent.

En un sistema clàssic, el que s'intenta és que es compleixi en tot moment la igualtat Mols d'ió hidroxil dosificats = Acidesa de l'aigua (en mols), mentre que, en el sistema proposat, el que es preten és fer complir la igualtat Mitjana d'ió  $\text{OH}^-$  dosificats al llarg del cicle = Acidesa de l'aigua d'entrada.

El sistema de control de la dosificació consisteix en una sèrie indefinida de cicles, en cada un dels cicles es poden distingir tres estats.

Estat 0: Durant aquest període es dosifica contínuament hidròxid càlcic, la seva durada és arbitrària, únicament és necessari que la quantitat d'hidròxid que entra sigui superior a la necessària per a la neutralització de l'aigua d'entrada. El temps que dura aquest estat és el temps  $T_0$ .

Estat 1: Quan acaba l'estat 0 comença l'estat 1, en aquest estat no es dosifica base i tan sols entra l'aigua al reactor, que anirà reaccionant amb l'excés de base que ha entrat en l'estat anterior. Aquest estat dura fins que totes les espècies carbòniques que duia l'aigua en la seva composició han passat a ió  $\text{CO}_3^-$ . Anomenarem  $T_1$  a la duració de l'estat 1 més la duració de l'estat 0.

Estat 2: Al final de l'estat 1, l'aigua del dipòsit reactor està descarbonatada, però la quantitat de base afegida al reactor durant el temps  $T_0$  pot ser encara superior a la estrictament necessària per a descarbona-

tar tota l'aigua que ha entrat durant el temps  $T_0$  i  $T_1$  i, per tant, hem de considerar un altre temps d'entrada d'aigua fins aconseguir que la base dosificada sigui igual a l'acidesa que ha entrat amb l'aigua. Es a dir que el temps  $T_2$  serà igual a la durada del cycle complet i per altra banda serà el temps que faci complir la següent rel·lació  $\frac{T_0 + B'}{T_2} = C$ .

On  $B'$  és la concentració de base present en el cabal d'aigua mentre es dosifica

$C$  és la concentració de base necessària per a portar totes les espècies carbòniques de l'aigua que entra fins al punt d'equivalència dels carbonats I és igual a l'acidesa de l'aigua que entra.

Una representació gràfica de com són els cycles es pot veure a la figura 3.

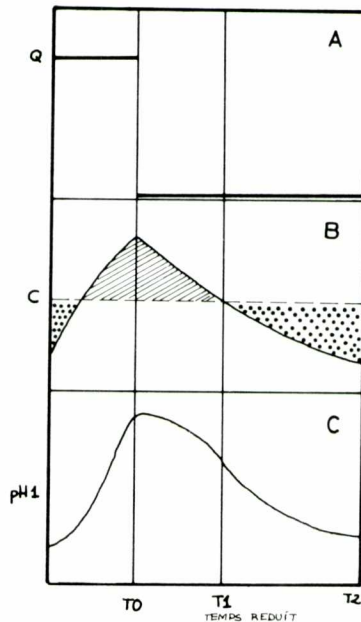


Fig. 3. A cabal d'hidròxid dosificat, B Concentració d'alcalinitat total dosificada al tanc 1, C evolució del pH a l'interior del tanc 1.

Perquè el present sistema de descarbonització sigui controlable des del punt de vista de la dosificació d'hidròxid càlcic són necessaris els següents requisits.

- Poder detectar el final del estat 1.
- Poder calcular el temps  $T_2$ .
- L'ús d'un dipòsit que atenui les oscil·lacions inherents al sistema.

Per poder detectar el final de l'estat 1 es va pensar en la derivada del pH respecte al temps, durant l'estat 1 la concentració de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  disminueix degut a dos factors combinats. Un d'ells és el rentat del reactor per l'aigua que entra i l'altre és la reacció de l'hidròxid amb les espècies carbòniques. L'efecte final, si representem el pH en front del temps, és una corba similar a una valoració però deformatada per una exponencial. El punt d'inflexió correspon al punt d'equivalència dels carbonats i, per tant, al final del període 1, el punt d'inflexió d'una corba de neutralització es pot trobar per la derivada del pH respecte al temps i, per tant, és d'esperar que aquest paràmetre ens serveixi per detectar el final del període 1.

Per al càlcul del temps T2 es va desenvolupar un model matemàtic del procés, que ens va permetre trobar una equació que ens relacionava el temps T2 amb el temps T1, que trobaríem experimentalment i el temps T0 que es fixava a voluntat. El fet que no sigui necessari conèixer la composició de l'aigua d'entrada ni la riquesa de la suspensió d'hidròxid càlcic, fa que el sistema de control sigui molt interessant.

Per altra banda, la manera de detectar el final de l'estat 1 i l'elevada quantitat de càlculs necessària per a trobar el temps T2, implica l'ús d'un ordinador.

Pel que fa al dipòsit homogeneitzador no és cap problema, ja que el mateix floculador esmorteirà les oscil·lacions de concentració.

### 3. MODEL MATEMÀTIC I

El càlcul del temps T2 a partir dels temps T1 i T0 implica el coneixement de com evoluciona la concentració de base a l'interior del dipòsit reactor al llarg del cicle. Per tant és necessari desenvolupar un model matemàtic del que succeeix en el sistema. Al mateix temps el model ens permetrà de fer una simulació del procés.

#### *Consideracions prèvies.*

R.E. Lowenthal<sup>4</sup> defineix l'alcalinitat total segons la següent expressió: Alcalinitat total =  $[\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

Per als nostres propòsits ens convé ampliar aquest concepte.

En un procés de descarbonatció no trobem tan sols espècies solubles, ja que a més hi ha carbonat càlcic precipitat i hidròxid càlcic en suspensió.

Ara bé, si l'agitació es suficientment forta podem considerar que la suspensió és homogènia, i que la composició d'un element determinat de volum del tanc és igual, en un instant determinat, a qualsevol altre.

Així, encara que teòricament sigui incorrecte, podríem definir l'alcalinitat total ampliada segons l'expressió anterior.



Però amb la diferència que ara  $\text{CO}_3^-$  representa la suma de concentracions d'ió carbonat en solució més el carbonat càlcic precipitat. I  $\text{OH}^-$  representa la suma de concentracions d'ió oxhidril en solució més l'ió oxhidril que es troba en forma d'hidròxid càlcic.

El valor d'aquesta nova alcalinitat es podria trobar experimentalment, si, a la mostra sense filtrar, se l'hi afegís un volum determinat d'àcid fort i es valorés per retrocés, fins al punt de viratge del taronja de metil.

Una de les propietats de l'alcalinitat total és que aquesta és invariant, és a dir que al barrejar dues o més solucions amb una alcalinitat total determinada l'alcalinitat resultant serà la suma algebraica de les alcalinitats de cada una de elles.

#### *Supòsits del model.*

En un principi, pensàrem que podria ser avantatjós modelitzar tres tancs en sèrie, en comptes de dos, per si aquests no es comportessin idealment, i, en tot cas, sempre es podria considerar els dos tancs en sèrie com un cas particular dels tres tancs en sèrie.

Per a la construcció del model es feren les següents suposicions.

El tres tancs són contínuus de tanc agitat ideals, i la relació entre els seus volums pot ser fixada a voluntat.

En cabal d'aigua que entra és constant i continu.

La composició de l'aigua a tractar es constant al llarg del cicle.

L'únic àcid feble que porta l'aigua en dissolució és l'àcid carbònic i les seves sals.

L'hidròxid càlcic es dosifica de forma intermitent, però quan es dosifica el seu cabal es constant.

La duració del temps de dosificació és arbitrària, però la quantitat de base dosificada durant aquest període, ha de ser superior a la necessària per a transformar totes les espècies carbòniques que porta l'aigua a ió carbonat. L'agitació és suficientment forta per a homogeneïtzar la fase líquida i la sòlida.

Es disposa d'un sistema de mesura per a detectar el moment en el qual la solució a l'interior del tanc reactor es troba al punt d'equivalència dels carbonats.

#### *Desenvolupament del model.*

Per trobar el sistema d'equacions que descriu el sistema, efectuem un balanç sobre l'alcalinitat total ampliada, en cada un dels tancs.

Concentració d'alcalinitat total dosificada d'entrada – Concentració d'alcalinitat total dosificada de sortida = Acumulació d'alcalinitat + Generació.



Com que, degut a que l'alcalinitat total és invariament, el terme generació es nul el balanç d'alcalinitat queda:

$(g - B) q_1 dt = Vd(G)$  On el terme de l'esquerra es l'entrada menys la sortida i el de la dreta l'acumulació.

$g$  = alcalinitat total dosificada, pot valdre  $B'$  o zero.

$B'$  = Concentració d'alcalinitat total que entra al reactor quan s'està dosificant base.

$G$  = Concentració d'alcalinitat total en qualsevol moment, en el dipòsit.

$V$  = Volum del dipòsit.

$t$  = Temps.

Aplicant l'equació a cada un dels tancs:

$$g - B = \frac{\theta}{1 + \alpha} \frac{dB}{dt} \quad \text{per al tanc 1}$$

$$B - D = \frac{\alpha \theta}{1 + \alpha} \frac{dD}{dt} \quad \text{per al tanc 2}$$

$$D - E = \beta \theta \frac{dE}{dt} \quad \text{per al tanc 3}$$

$V_1, V_2$  i  $V_3$  són els volums dels tancs 1, 2 i 3 respectivament.

$B, D$  i  $E$  són les concentracions d'alcalinitat total afegida als tancs 1, 2 i 3 respectivament.

$\alpha$  relació de volums entre els dos primers tancs  $V_2/V_1$

$\beta$  relació de volum del primer tanc respecte a la suma dels altres dos  $V_3 (V_1 + V_2)$

$\gamma$  temps de residència conjunt dels dos primers reactors.  $(V_1 + V_2)/q$

$q$  cabal d'aigua

$t$  temps comptat des de l'origen del cicle.

$t_i$  temps  $t$  a l'inici d'un estat.

$B_i, D_i, E_i$  concentracions d'alcalinitat total a l'inici d'un estat, en cada un dels tancs.

$T$  temps reduït adimensional comptat des de l'origen d'un cicle.

$T_i$  temps reduït  $T$  a l'inici d'un estat.

Integrant les equacions anteriors<sup>5</sup>

$$B(T) = g + (B_i - g) e^{-(1 + \alpha)(T - T_i)}$$

$$D(T) = g + \left( D_i + \frac{g\alpha - B_i}{1 - \alpha} \right) e^{-(1 + \frac{1}{\alpha})(T - T_i)} - \frac{g - B_i}{1 - \alpha}$$

$$e^{-(1 + \alpha)(T - T_i)}$$

$$\begin{aligned}
 E(T) = & g + \frac{g - Bi}{(1 + \alpha) [(1 + \alpha) \beta - 1]} e^{-(1 + \alpha)(T - Ti)} + \\
 & + \left[ \frac{\alpha [Bi - \alpha g]}{(1 - \alpha) [(1 + \alpha) \beta - 1]} - \frac{\alpha Di}{(1 + \alpha) \beta - \alpha} \right] e^{-(1 + \frac{1}{\alpha})(T - Ti)} + \\
 & + \left[ Ei + \frac{\alpha Di}{(1 + \alpha) \beta - \alpha} - \frac{(1 + \alpha) \beta [(1 + \alpha) \beta g - Bi]}{[(1 + \alpha) \beta - \alpha] [(1 + \alpha) \beta - 1]} \right] \\
 & e^{-\frac{1}{\beta}(T - Ti)}
 \end{aligned}$$

Els paràmetres a aplicar en cada cas es donen a la taula I.

TAULA I

ESTATS	TEMPS	Ti	g	Bi	Di	Ei
0	0 T T0	0	B'	B0i	D0i	E0i
1	T0 T T1	T0	0	B1i	D1i	E1i
2	T1 T T2	T1	0	B2i	D2i	E2i

A més podem escriure quatre equacions integrals, sobre la quantitat d'alcalinitat que ha entrat o sortit d'un dipòsit, durant un cicle.

QI és la quantitat d'alcalinitat que ha entrat al primer tanc.

QB és la quantitat d'alcalinitat que ha sortit del primer tanc. QD la que ha sortit del segon tanc. QE la quantitat d'alcalinitat que ha sortit del tercer tanc.

I la seva expressió matemàtica és:

$$Q_r = B' q t_0 = B' q \theta T_0$$

$$\begin{aligned}
 Q_B = & q \int_{\text{cicle}} B(t) dt = q \theta \left[ B' T_0 - \frac{B' - B_{0i}}{1 + \alpha} (1 - e^{-(1 + \alpha) T_0}) + \right. \\
 & \left. + \frac{B_{1i}}{1 + \alpha} (1 - e^{-(1 + \alpha)(T_2 - T_0)}) \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_D = & q \int_{\text{cicle}} D(t) dt = q \theta \left[ B' T_0 + \frac{\alpha}{1 + \alpha} (D_{0i} + \frac{B' \cdot \alpha - B_{0i}}{1 + \alpha}) \right. \\
 & \left. (1 - e^{-(1 + \frac{1}{\alpha}) T_0}) - \frac{B' - B_{0i}}{1 - \alpha^2} (1 - e^{-(1 + \alpha) T_0}) + \right.
 \end{aligned}$$

$$+ \frac{\alpha}{1 - \alpha} \left[ D1i - \frac{B1i}{1 - \alpha} \right] (1 - e^{-(1 + \frac{1}{\alpha})(T2 - T0)}) +$$

$$+ \frac{B1i}{1 - \alpha^2} (1 - e^{-(1 + \alpha)(T2 - T0)})]$$

$$Q_E = q \int_{\text{cicle}} E(t) dt = q \theta \left[ B' T0 + \frac{Foi}{1 + \alpha} (1 - e^{-(1 + \alpha) T0}) + \right.$$

$$\left. + \frac{\alpha Joi}{1 + \alpha} (1 - e^{-(1 + \frac{1}{\alpha}) T0}) + \beta Moi (1 - e^{-\frac{1}{\beta} T0}) + \right.$$

$$\left. + \frac{F1i}{1 + \alpha} (1 - e^{-(1 + \alpha)(T2 - T0)}) + \frac{\alpha J1i}{1 + \alpha} (1 - e^{-(1 + \frac{1}{\alpha})(T2 - T0)}) + \right.$$

$$\left. \beta M1i (1 - e^{-\frac{1}{\beta}(T2 - T0)}) \right]$$

$$\text{On: } Fi = \frac{g - Bi}{(1 - \alpha) [(1 + \alpha) \beta - 1]} ,$$

$$Mi = Ei + \frac{\alpha Di}{(1 + \alpha) \beta - \alpha} - \frac{(1 + \alpha) \beta [(1 + \alpha) \beta g - Bi]}{[(1 + \alpha) \beta - \alpha] [(1 + \alpha) \beta - 1]}$$

$$Ji = \frac{\alpha [Bi - \alpha g]}{(1 - \alpha) [(1 + \alpha) \beta - \alpha]} - \frac{\alpha Di}{(1 + \alpha) \beta - \alpha}$$

Al final de l'estat 1, la concentració d'alcalinitat total en el tanc on es realitza la mesura del pH ha de ser igual a la concentració d'acidesa de l'aigua d'entrada, és a dir  $D(T1) = C$ . I la mitjana de concentració d'alcalinitat dosificada ha de ser igual a la concentració d'acidesa de l'aigua d'entrada.  $QI/q T2 = C$ .

I encara podem establir tres equacions més si tenim en compte que les concentracions del final d'un estat són les mateixes que les del començament de l'altre:  $B1i = B(T0)$ ,  $D1i = D(T0)$ ,  $E1i = (E(T0))$ .

Això fa un total de 12 equacions en les quals intervenen un total de 19 variables. Per tant, per tenir determinat el sistema hem de fixar set variables.

Aquestes seran: Les concentracions d'alcalinitat a l'inici dels cicles  $B0i$ ,  $D0i$ ,  $E0i$ . La concentració de l'alcalinitat dosificada a l'entrada  $B'$ . La concentració d'acidesa de l'aigua a descarbonatar  $C$ . El temps  $T0$  i el

temps T. Amb això ja podem conèixer en qualsevol instant el valor de l'alcalinitat total dosificada en qualsevol instant, en qualsevol dels tancs.

Amb el valor de l'alcalinitat total dosificada i els equilibris iònics i de precipitació, podem conèixer el valor del pH en tot moment en cada un dels tancs. Per tant ja podem fer la simulació del procés.

### *Càlcul del temps T2.*

Amb les equacions desenvolupades anteriorment ja podem efectuar la simulació del procés, però encara no hem trobat un algorisme que ens permet calcular el temps T2 coneixent només el temps T1 i el T0.

Aquest algorisme es trobà treballant les equacions anteriors i suposant que ens trobàvem a l'estat estacional, llavors la concentració d'alcalinitat total dosificada a l'inici del cicle era igual a la del final del cicle. I de totes les equacions integrals només una era linealment independent de les altres.

Així trobàrem un sistema de nou equacions i onze variables, és a dir que, fixant-ne dos el sistema estava definit.

Es fixaren, el temps T0 i el temps T1 i la expressió que s'obtení es la següent:

$$T2 = \frac{(1 - \alpha) (1 - e^{-(1 + \alpha) T2}) (1 - e^{-(1 + \alpha) T2})}{e^{-(1 + \alpha) (T1 \cdot T0)} (1 - e^{-(1 + \alpha) T0}) (1 - e^{-(1 + \frac{1}{\alpha}) T2}) - \alpha e^{-(1 + \frac{1}{\alpha}) (T1 \cdot T0)} (1 - e^{-(1 + \frac{1}{\alpha}) T0}) (1 - e^{-(1 + \alpha) T2})}$$

Que, en el cas de tenir dos dipòsits, quedarà:

$$T2 = \frac{(1 - e^{-T2}) T0}{e^{-(T1 - T0)} (1 - e^{-T0})}$$

Com que aquestes equacions són trascendents, la seva resolució s'ha de fer per iteració. Això juntament amb la peculiar manera de trobar el final de l'estat 1, (per la derivada mínima del pH en el dipòsit reactor respecte al temps), fa que es necessiti un ordinador per al control del procés.

### *Objectius de la simulació.*

L'objectiu de la simulació és conèixer el més aproximadament possible el funcionament d'una planta real abans de construir-la.

Durant el desenvolupament de l'algorisme de control es feren una sèrie de suposicions que en el funcionament real no es compliran.

S'ha suposat que el sistema es troba en estat estacionari, i això no és cert, si més no al començament del procés.

El sistema de control detecta el final del període 1 per la derivada mínima del pH en el tanc reactor respecte al temps. Encara que intuïti-



vament es pot pensar que serà així, la simulació ens servirà per comprovar-ho.

Per efectuar la simulació s'empraren tres programes d'ordinador. El primer calculava els equilibris iònics d'una aigua amb unes característiques determinades, a la qual s'anava afegint quantitats creixents d'alcalinitat.

L'altre efectuava un estudi dinàmic del procés, es a dir, que ens permetia de comprovar com evolucionaria el sistema si es produïa una perturbació que l'apartés de l'estat de règim estacionari.

I el tercer aprofitava els altres dos programes per a donar una representació de com evolucionava la concentració d'alcalinitat, el pH i la derivada del pH a l'interior dels tancs.

En les figures 4, 5, 6, 7 i 8 es presenta el resultat d'una simulació.

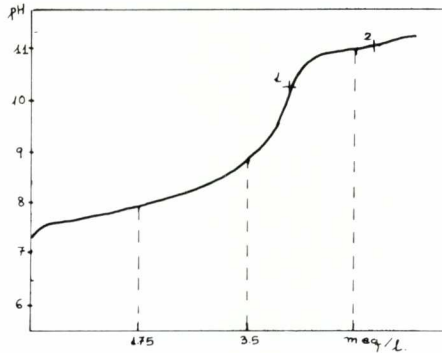


Fig. 4. Gràfica del programa PREPH 1, calcula els equilibris iònics d'un aigua amb 3,35 meq/l. d'ió  $\text{HCO}_3^-$  i 3,8 meq/l. d'ió  $\text{Ca}^{2+}$ . Punt 1 punt d'equivalència del  $\text{CO}_3^{2-}$ . Punt 2 final de la precipitació del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

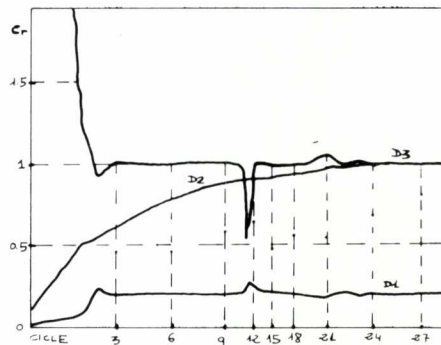


Fig. 5. Estudi dinàmic del procés. Els valors del dipòsit 1 han estat dividits per 4. Observeu la tendència a la unitat (estat de règim). Es provoquen perturbacions als cicles 11 i 21.

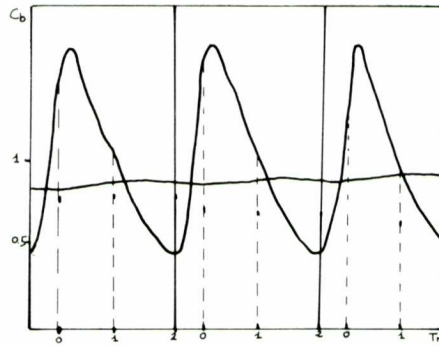


Fig. 6. Concentració de base dosificada enfront del temps reduït. (3 cicles).

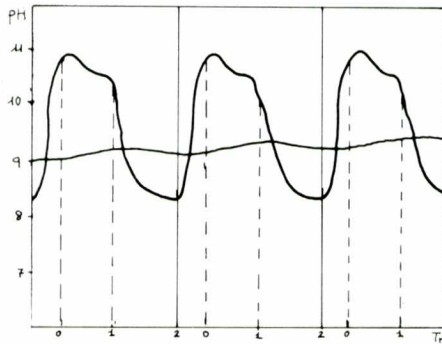


Fig. 7. Corba de pH enfront del temps reduït. (3 cicles).

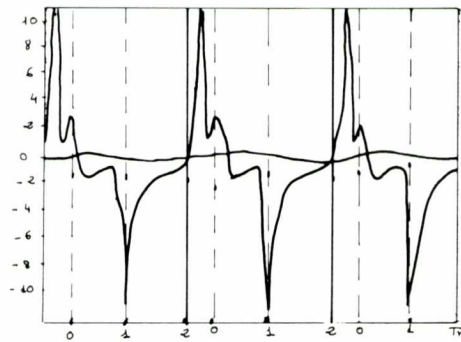


Fig. 8. Corba  $dpH/dT$  enfront del temps reduït. (3 cicles).

*Resultats de la simulació.*

Les simulacions efectuades ens indicaren que el sistema tenia tendència a l'estat estacionari i que era capaç d'absorbir les possibles perturbacions. A més es comprovaren que el mètode per a trobar el final de l'estat 1 era, si més no, teòricament vàlid.

## 4. MUNTATGE EXPERIMENTAL

El muntatge experimental presenta una disposició dels seus elements hidràulics com la que es mostra a la figura 9.

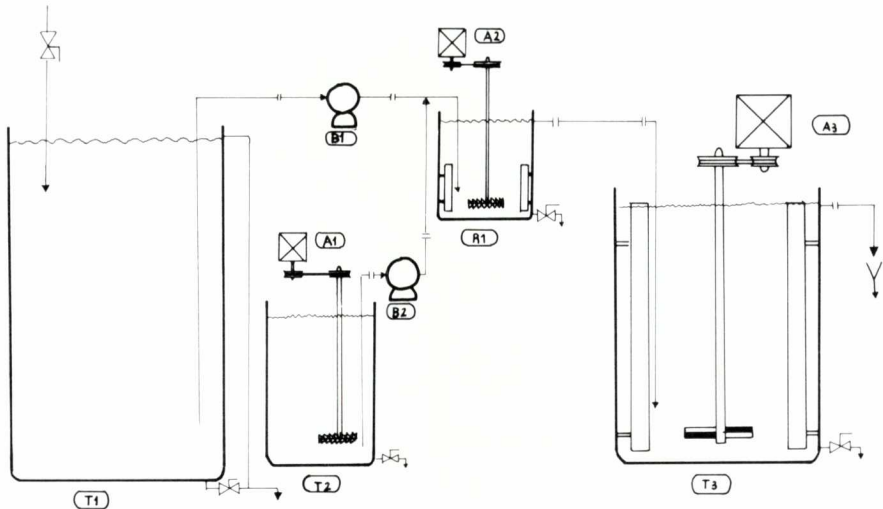


Fig. 9. Muntatge experimental (part física).

- T1 – Tanc d'alimentació de 25 litres de capacitat.
- T2 – Tanc de base de 25 litres de capacitat, disposa d'agitació per a mantenir en suspensió l'hidròxid càlcic.
- T3 – Tanc homogeneïtzador, amb un volum de 50 litres, disposa d'agitació i pantalles a 90° per a millorar l'eficàcia de la mescla. La seva funció és tant la d'esmorteir les fluctuacions de concentració del procés, com la de permetre l'acabament de les reaccions que tenen lloc.
- R1 – Dipòsit reactor, va provist d'agitador i pantalles, en ells es produeix la barreja turbulenta entre la suspensió d'hidròxid i l'aigua. El sobreixidor del dipòsit permet una capacitat variable de 2,6 o 4,3 litres.

- A1 i A2 Agitadors de doble corona invertida a  $45^\circ$  dissenyada per a aconseguir una turbulència elevada.
- A3 – Agitador de turbina de tres pales inclinades a  $45^\circ$  dissenyat per aconseguir una bona mescla sense excessiva turbulència.
- B1 i B2 Bombes peristàltiques de cabal variable. El cabal de la d'aigua es pot moure entre 0 i 1,35 l/min. i la de base entre 0 i 0,17 litres/minut.

El muntatge electrònic consta dels elements detallats a la figura 10.

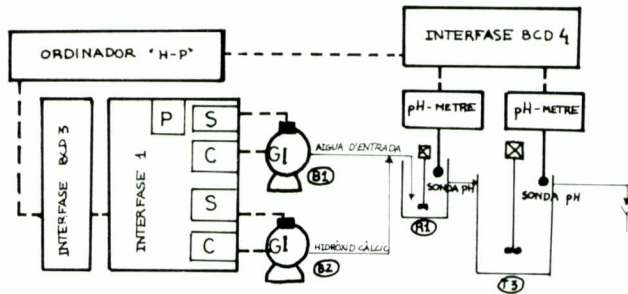


Fig. 10. Muntatge experimental (part electrònica).

- C – Comptadors d'impulsos per a poder seguir el cabal que donen les bombes.
- GI – Generadors d'impulsos acoplat al capsal de les bombes.
- Interfase 1 – En aquesta interfase estan integrats el comptador d'impulsos, el preselector P i la sortida S.
- P – Preselector, permet entrar a l'ordinador un número binari codificat decimal compres entre 0 i 99 (expressat en decimal);
- S – Sortida de potència, la qual, mitjansant uns tiristors, comanda les bombes connectant-les o desconectant-les.
- Interfase BCD 3 – Interfase per a la connexió entre la interfase 1 i l'ordinador, treballa en binari codificat decimal.
- Interfase BCD 4 – Conecta la sortida dels pH amb l'ordinador.
- pH-metres – Aparells de mesura de pH, connectats a elèctrodes de vidre per una banda i a l'ordinador per l'altra.
- Ordinador 'H-P' – Ordinador H-P 9815 que consta de la unitat central, set tecles per a la comunicació exterior, gravador de cintes magnètiques i pantalla de fòsfor verd de NEC. La capacitat de memòria és de 32 Kbytes, a més disposa d'un mòdul ROM per al càlcul matricial i un mòdul per entrades i sortides que permet un treball senzill amb les interfases BCD.



## Software

El muntatge descrit seria inoperant sense un programa que fos capaç d'atendre a les senyals dels instruments de mesura i d'acord amb l'algorisme del programa efectués l'acció de control. A continuació es presenta un diagrama de flux simplificat del programa de control a la fig. 11.

- 1 — Inicialització. Es dimensionen les matrius, es posen a zero algunes variables i es preparen les interfases.
- 2 — El programa principal s'interromp a intervals regulars de temps per a efectuar les lectures del pH, dels comptadors d'impulsos i del temps. Aquest bloc d'instruccions sensibilitza l'ordinador a aquestes interrupcions.

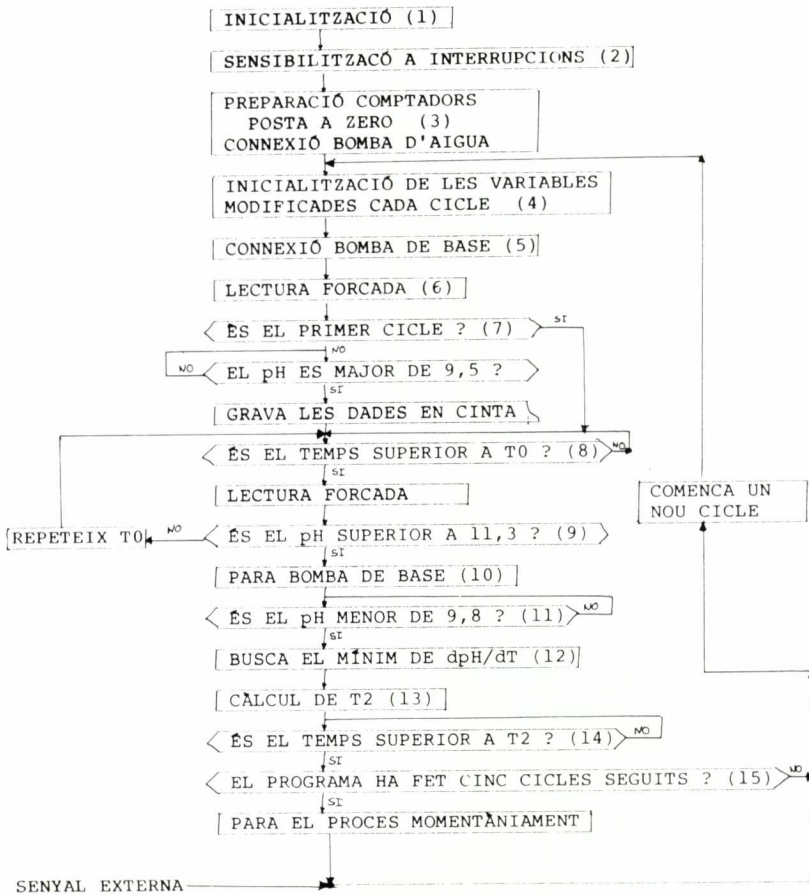


Fig. 11. Diagrama de flux del programa de control.

- 3 – Comença pròpiament el programa de control, posa a zero els comptadors i conexta la bomba d'aigua.
- 4 – Es calcula el temps  $T_0$  d'acord amb el cabal d'aigua que entra i es guarden en memòria les variables que després es gravaran en cinta magnètica per a poder reconstruir el procés.
- 5 – Es posa el temps a zero i comença a dosificar base. Aquesta dosificació durarà un temps  $T_0$ .
- 6 – Es realitza una lectura forçada del pH dels tancs, és a dir sense esperar les interrupcions que faran que es realitzin lectures de pH cada mig segon i de cabal cada quinze segons, encara que només es guardaran en memòria las lectures que siguin el suficientment diferents a les anteriors. En canvi les lectures forçades esguarden totes. Aquesta és la primera lectura del programa.
- 7 – El programa es pregunta si es troba al primer cicle, si no és així tindrà lectures gravades en memòria que passaran a cinta magnètica, amb la finalitat de reconstruir el procés posteriorment. Si el pH és superior a 9,8 entrem en una part del procés en el qual no cal obtenir lectures i, per tant, el programa por deixar de mirar el procés i passar a gravar les dades en cinta magnètica que és un procés lent.
- 8 – El programa espera que es compleixi el temps  $T_0$  i llavors realitza una lectura forçada dels pH.
- 9 – Si el pH del dipòsit reactor és superior a 11,3 es garanteix que la dosificació d'hidròxid és suficient, si no és així, es repetiria el temps  $T_0$ .
- 10 – Un cop ha sortit del bucle para la dosificació de base.
- 11 – Entra en un altre bucle, durant el qual la concentració d'hidròxid en el tanc reactor anirà disminuint per la entrada d'aigua i per reacció amb les espècies carbòniques. Fins que el pH del dipòsit reactor sigui prou baix.
- 12 – Un cop assolit el pH desitjat, que ha de ser prou baix, el programa entra en una subrutina de tractament numèric de les dades, per a trobar la mínima derivada del pH respecte al temps, a posteriori, i el temps a la qual correspon, es a dir el temps  $T_1$ .
- 13 – Amb el temps  $T_1$  i  $T_0$  i l'algorisme desenvolupat troba el temps  $T_2$ .
- 14 – Entra en un bucle fins que ha passat un temps igual a  $T_2$  i si no s'han efectuat cinc cicles comença un nou cicle.
- 15 – Si s'han efectuat cinc cicles, es para el procés per a permetre d'analitzar l'aigua del dipòsit homogeneitzador i espera que li arribi una senyal del teclat per a començar un nou cicle.

## 5. MODEL MATEMÀTIC II

A l'analitzar els primers resultats experimentals, es va veure que la modelització no corresponia a la realitat i que es produïa una subdosificació sistemàtica d'hidròxid, a més la derivada del pH en el dipòsit reactor, respecte al temps en el punt T1, era molt menys acusada que la que s'esperava segons la simulació.

Això ens porta a pensar que la sobresaturació de  $\text{CaCO}_3$  tenia una importància, en el procés, molt més gran del que ens pensàvem.

S'efectuaren una sèrie de proves de precipitació de carbonat càlcic, barrejant carbonat sòdic i clorur càlcic i es va comprovar que la precipitació no era tan ràpida com suposàvem i que en el millor dels casos el temps per a la precipitació era de quatre minuts, i de vuit en el pitjor.

També es va repetir una simulació amb els programes anteriors, però augmentant el valor del producte de solubilitat, obtenint que si el producte de solubilitat era superior, les corbes dels cicles que obteníem eren més semblants a les reals. El que confirmava la sospita que la sobresaturació tenia un efecte negatiu sobre el procés.

*Model matemàtic.*

Amb la finalitat d'analitzar la influència de la sobresaturació i d'esbrinar quins paràmetres calia modificar per a disminuir aquesta influència, es desenvolupà un altre model en el qual es suposà que la precipitació del carbonatcàlcic no era instantània, sinó que seguia una cinètica de primer ordre. Encara que a la bibliografia es trobà que la precipitació seguia una cinètica descrita per la equació (6):

$$-\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} = K \cdot S ([\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{=}] - \frac{PS(\text{CaCO}_3)}{f_2})$$

On: K es la constant de velocitat.

S es la superfície total de cristalls de  $\text{CaCO}_3$ .

$f_2$  es el factor d'activitat dels ions divalents.

la seva complicació, donat que només volíem una anàlisi qualitatiu dels paràmetres que podrien tenir més influència, era excessiva i ens decidírem a suposar una cinètica de primer ordre.

En el desenvolupament del model s'accepten els supostos fets en el model anterior, excepte el de que els equilibris de precipitació s'assoleixen instantàniament.

Considerem només dos tancs, ja que el dipòsit homogeneïtzador no ens aporta cap informació suplementària.

Les concentracions d'ió carbonat són en solució.

Les concentracions de B, b, i D són funció del temps però no les escriurem com B(T), b(T) i D(T) per a no complicar la notació.

D'una manera gràfica es mostren els següents períodes a la figura 12.

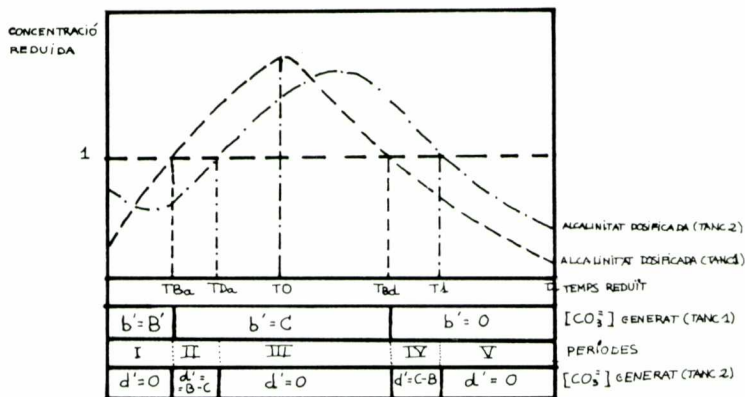


Fig. 12.

#### Període I. Temps reduït T<sub>Ba</sub>

Tanc 1 La concentració d'ió carbonat generada en el reactor b' serà igual a l'alcalinitat de l'aigua d'entrada B', tot el OH<sup>-</sup> que entra en el tanc s'empra per a passar el bicarbonat a carbonat fins que no hi ha bicarbonat en solució. temps T<sub>Ba</sub>.

Tanc 2 no es genera carbonat perquè no entra ió OH<sup>-</sup>. d' = 0

#### Període II. Temps reduït T<sub>Da</sub>

Tanc 1 Tot el bicarbonat que entra amb l'aigua durant aquest període passa a ió carbonat, perquè hi ha un excés d'ió OH<sup>-</sup> en solució.

Tanc 2 El carbonat generat, d', serà igual a l'alcalinitat dosificada a l'interior del tanc 1, B, menys l'acidesa de l'aigua, C. Al tanc 2 entra ió OH<sup>-</sup> que no ha reaccionat amb els bicarbonats de l'aigua d'entrada i que ara reacciona amb l'aigua del tanc 2. fins que la concentració de bicarbonats en solució en el tanc 2 sigui nul·la, temps que denominarem T<sub>Da</sub>.

#### Període III.

Tanc 1 Encara que no es dosifiqui hidròxid al tanc hi ha un excés d'ions OH<sup>-</sup> que poden reaccionar amb l'acidesa de l'aigua d'entrada.

Tanc 2 Al tanc 2 només hi haurà ions CO<sub>3</sub><sup>=</sup> i OH<sup>-</sup>, no es generarà ió carbonat i per tant d' = 0.



Període IV.

Tanc 1 La concentració d'alcalinitat dosificada en el tanc 1 iguala a la concentració de bicarbonats que porta l'aigua temps TBd, a partir d'ara no es genera ió carbonat i tot l'ió bicarbonat que entra amb l'aigua passarà al segon tanc.

Tanc 2 L'excés d'ió  $\text{OH}^-$  al segon tanc pot reaccionar amb els bicarbonats provinents del primer tanc, fins que la concentració d'alcalinitat dosificada en el segon tanc iguali l'acidesa de l'aigua.

Període V.

Tanc 1 i 2 Els ions  $\text{OH}^-$  s'han exhaurit en tots dos tancs i per tant no hi ha generació de carbonats.

Ara podem plantejar les equacions diferencials que descriuen el comportament del sistema.

r: serà el coeficient cinètic de l'equació de precipitació.

m: l'arrel quadrada del producte de solubilitat del carbonat càlcic.

N: valdrà zero, la unitat o menys la unitat segons el període considerat. i els altres coeficients són els mateixos que en el model matemàtic I.

Un balanç de matèria per als bicarbonats ens donarà:

Entrada - sortida = Acumulació + Precipitació

Per al tanc 1

$$b' - b - r(b - m) \frac{\theta}{1 + \alpha} = \frac{\theta}{1 + \alpha} \frac{d(b)}{dt}$$

i per al tanc 2

$$b + N(B - C) - d - r(d - m) \frac{\alpha \theta}{1 + \alpha} = \frac{\alpha \theta}{1 + \alpha} \frac{d(b)}{dt}$$

L'alcalinitat dosificada B intervé directa o indirectament en les dues equacions i per tant també l'hem d'emprar en aquest model com férem en el model I

$$g - B = \frac{\theta}{1 + \alpha} \frac{dB}{dt}$$

La integració d'aquestes equacions ens dona les següents expressions: (5)

$$b(T) = \frac{b'(1 + \alpha) + r m \theta}{1 + \alpha + r m \theta} + \left[ b_i - \frac{b'(1 + \alpha) + r m \theta}{1 + \alpha + r m \theta} \right] e^{-(1 + \alpha + r \theta)(T - T_i)}$$

$$\begin{aligned}
 d(T) = & \frac{r m \alpha \theta + N (1 + \alpha) (g - C)}{1 + \alpha + r \alpha \theta} + \frac{[b' (1 + \alpha) + r m \theta] (1 + \alpha)}{(1 + \alpha + r \theta) (1 + r \alpha \theta + \alpha)} + \\
 & + \left[ \frac{b' (1 + \alpha) + r m \theta}{(1 + \alpha + r m \theta) (\alpha - 1)} - \frac{bi}{\alpha - 1} \right] \cdot e^{-(1 + \alpha + r \theta) (T - Ti)} + \\
 & + \left[ di - \frac{r m \alpha \theta - NC (1 + \alpha)}{1 + \alpha + r \alpha \theta} + \frac{N g \alpha (1 + \alpha)^2}{(1 + \alpha + r \alpha \theta) (1 - \alpha^2 - \alpha \theta)} - \right. \\
 & - \left. \frac{NBi (1 + \alpha)}{1 - \alpha^2 + r \alpha \theta} - \frac{\alpha [b' (1 + \alpha) + r m \theta]}{(1 + \alpha + r \alpha \theta) (\alpha - 1)} + \frac{bi}{\alpha - 1} \right] \cdot \\
 & \cdot e^{-(1 + \frac{1}{\alpha} + r \theta) (T - Ti)} - \frac{N (1 + \alpha) [g - Bi]}{1 - \alpha^2 + r \alpha \theta} e^{-(1 + \alpha) (T - Ti)}
 \end{aligned}$$

$$B(T) = g [g - Bi] e^{-(1 + \alpha) (T - Ti)}$$

I els valors de les variables en funció dels períodes es donen a la taula II.

Amb les equacions desenvolupades és possible calcular les concentracions de base afegida i la diòxid de carbonat en qualsevol dels tancs per a un instant determinat. Amb aquests valors, les condicions inicials i els equilibris iònics podem calcular tant el pH com la concentració de cada espècie carbònica que hi ha als tancs en aquell moment.

TAULA II

PERIODE	T	Ti	b'	g	bi	di	Bi	N	observacions		
I	0	T	TBa	0	B'	B'	b0i	d0i	B0i	0	
II	TBa	T	TDa	TBa	C	B'	bIi	dIi	BIi	1	Si TDa T0
III	TDa	T	T0	TDa	C	B'	bIIi	dIIi	BIIi	0	Si TDa T0
II	TBa	T	T0	TBa	C	B'	bIi	dIi	BIi	1	Si TDa T0
III	T0	T	TDa	T0	C	0	bIIIi	dIIIi	BIIIi	0	Si TDa T0
IV	T0	T	TBd	TDa	C	0	bIIIi	dIIIi	BIIIi	0	Si TDa T0
	TDa	T	TBd	"	"	"	"	"	"	"	Si TDa T0
V	TBd	T	T1	TBd	0	0	bIVi	dIVi	BIVi	-1	
VI	T1	T	T2	T1	0	0	bVi	dVi	BVi	0	

## 6. DESCRIPCIÓ DE LA SIMULACIÓ.

L'ordinador, en un primer lloc d'instruccions, calcula les constants d'equilibri en funció de la temperatura.

Emprant les mateixes equacions del model I, calcula T1, T2 i les concentracions d'alcalinitat total dosificada de l'inici dels estats, BOi, DOi, B1i i D1i.

Calcula els temps TBa, TDa i TBd

Els valors de concentració de carbonats es calcula per iteració, sabent que la concentració de carbonats a l'inici del cicle serà igual a la del final del cicle si estem a l'estat estacionari.

Amb boi i doi calculats, dividim la durada del cicle en 50 intervals equiespaiats i en cada interval es calcula B, b i d per les equacions integrades. El valor de pH1 i pH2 per als equilibris i les derivades dels pH respecte al temps en cada un dels tancs per quocients de derivades finites.

#### *Planificació de la simulació.*

Els paràmetres, que pensàvem que podien tenir més influència en el procés, eren: La temperatura, el temps de retenció hidràulic, la velocitat de cristallització de carbonat càlcic, l'acidesa de l'aigua i la relació de volums ( $\alpha$ ).

Per tant es dissenyà la simulació seguint la taula III.

TAULA III

Nom prova	Acidesa total meq/litre	Temps retenció segons	Vel. cristallització	Temperatura
200	2	5	5	15
300	2	5	0,25	15
400	2	5	50	15
500	15	5	50	15
600	15	5	5	15
700	15	5	0,25	15
800	2	2	5	15
900	2	15	5	15
1000	2	5	5	3
1100	2	5	5	25

A cada prova es feien 18 simulacions, fent totes les combinacions possibles de les següents variables. B' = 2 4 i 6 T0 = 0,3 0,6 i 0,9 = 100 i 2.

Per a comprovar la influència de la relació de volums ( $\alpha$ ) només calia comparar cicles dintre una mateixa prova.

També dintra una mateixa prova podíem comprovar la influència de la quantitat de base dosificada.

Per veure la influència de la temperatura hem de comparar les proves 200, 1000 i 1100, la del temps de retenció hidràulic amb les proves 200, 800 i 900, la del coeficient de velocitat gràcies a les proves 200, 300 i 400 i 500, 600 i 700. I per últim podíem comprovar la influència de l'acidesa total de l'aigua d'entrada comparant les proves 200 i 600, 300 i 700 i 400 i 500.

#### *Resultat de la simulació.*

El primer que es va trobar fou que el mínim de la derivada del pH respecte al temps en el dipòsit segon no coincidia amb el final de l'estat 1. Aquest era el motiu que en les proves experimentals es produís sempre una subdosificació sistemàtica.

El mínim de la derivada del pH en el tanc 2 respecte al temps es produeix quan la concentració d'ió carbonat en el tanc disminueix ràpidament, però això no es produeix immediatament després de la seva formació, sinó que hi ha un retard, aquest és el que fa desplaçar el mínim de la derivada. La magnitud d'aquest retard l'anomenem increment de T1 ( $\Delta T1$ ).

#### *Influència de la concentració d'acidesa en l'aigua d'entrada.*

Les derivades mínimes del pH en el segon respecte al temps són més elevades a concentracions d'acidesa en l'aigua d'entrada més elevades. Això vol dir que seran més fàcils de detectar i, per tant, menys sensibles a errors de mesura.

L'increment de T1 és menor si l'aigua porta en la seva composició elevades quantitats d'ió bicarbonat en solució.

#### *Influència de la velocitat de precipitació del carbonat càlcic.*

Quant més elevada sigui la velocitat de precipitació més gran és, en valor absolut, el mínim de la derivada del pH respecte al temps, més baix el pH del punt d'inflexió i l'increment de T1 també serà menor.

#### *Influència del temps de residència.*

És desitjable que el temps de residència dels reactors sigui elevat, tant pel que fa a l'increment del temps T1.

#### *Influència de la temperatura.*

Pel que fa a les derivades, es veu un lleuger avantatge a treballar a temperatures baixes, però, quant al valor del increment de T1, és indiferent.



*Influència del parametre  $\alpha$ .*

En les simulacions efectuades, el fet de treballar amb dos reactors ens reporta pocs avantatges. Però a la pràctica no es pot afirmar que la reacció no es vegi afavorida per aquest motiu. Degut a consideracions d'enginyeria de la reacció química, la conversió d'una reacció que no sigui de primer ordre avança molt més si aquesta s'efectua en dos o més reactors en sèrie.

Malgrat això, i degut a la complicació física que suposaria efectuar proves amb dos dipòsits, no s'ha comprovat la influència d'aquest paràmetre amb proves experimentals.

*Conclusions de la simulació.*

En primer lloc veiem que el procés és molt sensible a la velocitat de cristal·lització del carbonat càlcic, però, com que aquest no és paràmetre directament modificable, pensem que el procés es podria millorar si introduïssin al dipòsit reactor cristalls de  $\text{CaCO}_3$  durant el procés, ja que aquests podrien servir de nuclis de cristal·lització.

També es comprova que les aigües amb un elevat contingut d'ió bicarbonat, és a dir, amb un elevat contingut d'acidesa total, són més aïntes per al procés de descarbonatació, ja que es formarà més ió carbonat i consegüentment augmentarà la velocitat de reacció.

En segon terme es veu que un augment del temps de residència ens aportaria algun avantatge quant al funcionament del sistema, però, al mateix temps, augmentaria el capital immobilitzat de la instal·lació, per tant d'hauria de trobar un compromís entre els avantatges tècnics i els econòmics.

Quant a la temperatura es veu que la seva influència és tan petita que no valdria la pena instal·lar un control per a controlar-la.

Per últim, el fet de construir la instal·lació amb dos dipòsits reactors requeriria un anàlisi més complet que no s'ha fet en el present treball.

Amb tot i això la conclusió més important de la simulació és que el valor mínim de la derivada del pH respecte al temps, és per si sol insuficient per a detectar amb precisió el final del temps T1, i que caldrà perfeccionar el procés.

## 7. PROVES EXPERIMENTALS:

Les conclusions extretes de la simulació es comprovaren a la instal·lació experimental.

Varen efectuar-se proves amb diverses concentracions d'ió bicarbonat i d'ió calci a l'aigua d'entrada i amb dos temps de residència diferents.

Ens interessava d'obtenir el valor de l'increment de T1 d'una forma experimental per a diferents condicions del procés. Per tal d'efectuar això, es fa seguir el següent procediment. Si T1 real i el T1 observat són iguals, la dosificació d'hidròxid ha de ser exacta. Aprofitant això, es partia d'un aigua en el dipòsit homogeneïtzador que l'única espècie present en quantitats apreciables fora l'ió carbonat. Durant el transcurs de la prova es parava cada cinc cicles i es feia un anàlisi de l'aigua del dipòsit homogeneïtzador, d'acord amb aquesta anàlisi es modificava el valor del preselector, de manera que restàvem del valor del pH1 un valor més o menys gran segons s'havia produït una subdosificació o sobredosificació respectivament.

A continuació es tornava l'aigua del dipòsit homogeneïtzador a les condicions inicials i es repetia l'operació fins que, després de cinc cicles, l'aigua restava en el punt d'equivalència dels carbonats. D'aquesta manera podíem trobar d'una manera experimental, per prova i ajust, el valor correcte de l'increment de T1.

Les condicions dels experiments es mostren a la taula IV.

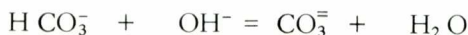
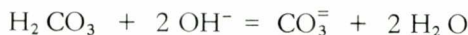
I els resultats obtinguts es presenten resumits a la taula V.

TAULA IV

NOM DE LA PROVA	20	21	22	24	28	29	30	31	32	34
VOLUM DEL REACTOR (LITRES)	2.6	2.6	2.6	2.6	4.3	4.3	4.3	4.3	2.6	2.6
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mmol/litre	2.8	2.5	10.6	15	2.3	2.3	13.8	13	13.3	13.3
Ca <sup>2+</sup> mmol/litre	5	3	15	20	4	2.8	14.5	26	15.4	15

En algunes de les proves amb elevat contingut d'ió bicarbonat en solució, es va observar que en la corba de la derivada del pH en el dipòsit reactor respecte al temps, enfront del temps apareixien dos mínims, quan el primer era més acusat que el segon el procés funcionava acceptablement, però quan era el segon el més acusat, el valor de l'increment de T1 augmentava moltíssim. Atès que el fenomen només es donava en aigües que podien portar gran quantitat de carbònic dissolt, ja que eren aigües amb una gran quantitat de bicarbonat sòdic en solució i acidulades amb un àcid fort, l'explicació que s'hi va donar fou la següent:

Si les reaccions que tenen lloc, fonamentalment, en el procés són les següents:



i durant l'esta 0 entra un excés de base que reacciona també durant el període 1, suposant que només entri ió bicarbonat al dipòsit reactor, la

TAULA V

Proves amb hidròxid potàsic.												
N. prova	inc. T	T0	T1	T2	Tf	pH <sub>1T1</sub>	dpH/dT	V	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	P	M
20	0.2	0.80	0.40	0.62	1.840	10.16	-4.1	2.6	2.8	5	0.35	0.70
21	0.25	0.57	0.52	0.77	1.868	10.20	-2.6	2.6	2.5	3	0.96	1.72
22	0.07	0.45	0.23	0.28	0.96	10.25	-14.4	2.6	10.6	15	0.2	0.4
24	0.07	0.44	0.32	0.42	1.191	10.07	-20.9	2.6	15	20	0.22	0.36
28	0.2	0.24	1.11	1.95	3.307	10.12	-4.6	4.3	2.3	4	0.2	0.42
29	0.25	0.25	0.83	1.27	2.359	10.32	-3.2	4.3	2.3	2.8	0.46	0.94
30	0.04	0.37	0.24	0.29	0.899	10.9	-8.7	4.3	13.8	14.5	0.25	0.48
31	0.03	0.36	0.28	0.36	1.012	10.15	-27.4	4.3	13	26	0.23	0.46
32	0.14	0.36	0.34	0.44	1.146	10.3	-9	2.6	13.3	15.4	0.28	0.56
34	0.05	0.51	0.66	1.02	2.189	10.23	-16.0	2.6	13.3	15	0.14	0.32

Proves amb hidròxid potàsic												
N. prova	inc. T	T0	T1	T2	Tf	pH <sub>1T1</sub>	dpH/dT	V	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	P	M
43	0.04	0.27	0.30	0.37	0.946	10.30	-19.30	4.3	14.4	-	0.13	0.26
44	0.13	0.41	0.41	1.25	2.44	10.10	-4.3	4.3	3.0	-	0.12	0.34

N. prova: nom de la prova  
 inc. T: mitjana de l'error en la detecció del final del període 1  
 T0: mitjana de la longitud del període 0  
 T1: mitjana de la longitud del període 1  
 T2: mitjana de la longitud del període 2  
 Tf: duració mitjana dels cicles.  
 pH<sub>1T1</sub>: mitjana del valor del pH al final del període 1  
 dpH/dT: mitjana del valor de la derivada mínima en el tanc reactor.  
 V: volum del tanc reactor  
 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>: concentració d'ió bicarbonat a l'aigua d'entrada, ppm/100  
 Ca<sup>2+</sup>: concentració d'ió calci a l'aigua d'entrada ppm/100  
 P: punt m  
 M: punt p

corba del pH respecte al temps tindrà una forma similar a la de la figura 13.

Només es pot observar un punt d'inflexió i, per tant, només hi haurà un mínim en la corba dpH/dT en front de T.

En canvi si suposem que en la composició de l'aigua d'entrada hi ha una quantitat suficient d'àcid carbònic, a més de l'ió bicarbonat, aquell pot reaccionar amb l'ió carbonat en solució per tornar a donar bicarbonat segons la reacció



Portat a l'extrem, donaria una corba similar a la de la figura 14.

Els dos mínims no es deuen als dos punts d'inflexió representats però sí que és possible que un d'ells sigui el corresponent a la reacció anterior i l'altres a la precipitació del carbonat càlcic.

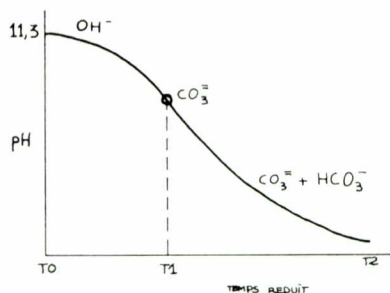


Fig. 13.

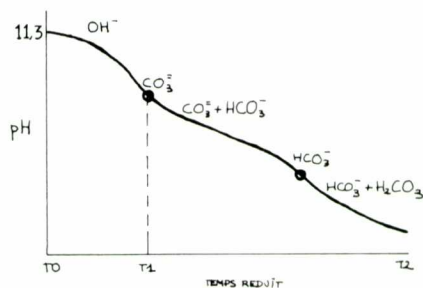


Fig. 14.

De fet, des del punt de vista del procés, aquest funcionarà bé si es detecta com a mínim el primer, ja que és el punt d'equivalència dels carbonats el que ens senyala al final de l'estat 1, però, si es detecta el segon, el temps  $T_1$  s'agafa molt més llarg i el temps  $T_2$  s'allargarà i es produirà una subdosificació.

Ara bé, com que el fet que l'aigua porti més o menys carbònic dissolt és una circumstància que ens vè fixada, és necessari que, en una instal·lació industrial, el programa porti incorporada una rutina de càlcul, que en el cas que es detectessin dos mínims es triés el primer independentment de la seva magnitud relativa. (Val a dir que les aigües que puguin presentar seriosos problemes de rendiment de descarbonació per presència d'àcid carbònic dissolt són molt poc freqüents).

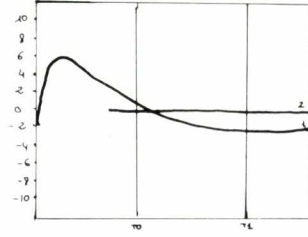
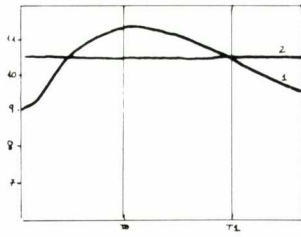
Els resultats de les proves no fan més que confirmar els resultats de la simulació:

– El sistema funciona millor si hi ha algun factor que augmenti la la velocitat de precipitació del carbonat càlcic, com pot ser la concentració elevada d'ió calci o d'ió bicarbonat a l'aigua d'entrada. També es veu que les proves efectuades, dosificant hidròxid càlcic, donen uns resultats més satisfactoris, la raó d'això pot ser que l'hidròxid càlcic acostuma a portar com a impuresa alguna quantitat de carbonat càlcic que serveix de núclis de cristallització.

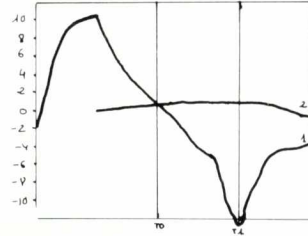
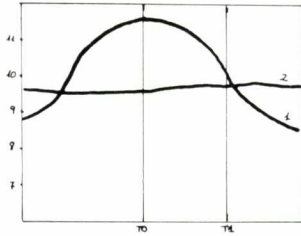
– El temps de residència llarg té una influència favorable, però no prou com per a justificar temps de residència en el tanc reactor massa elevats.

A continuació es presenten a nivell il·lustratiu alguns dels cicles de les proves (figures 15 i 15 bis).

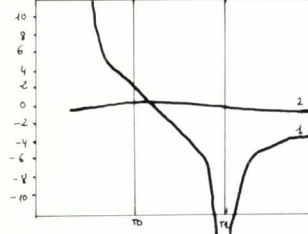
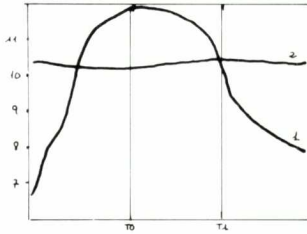




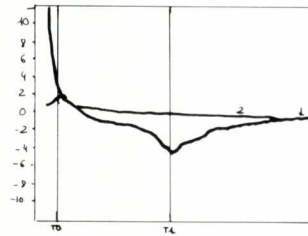
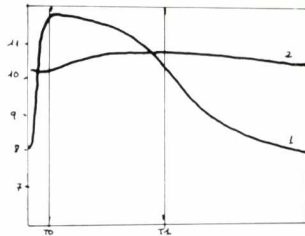
N. 21



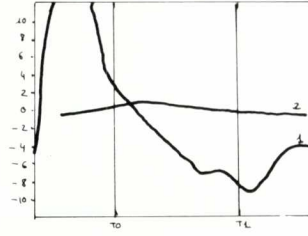
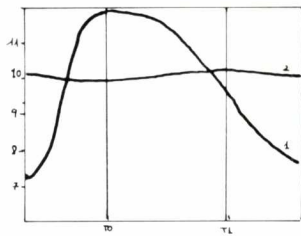
N. 22



N. 24



N. 28



N. 32

pH / T

 $d(pH/dT) / dT$

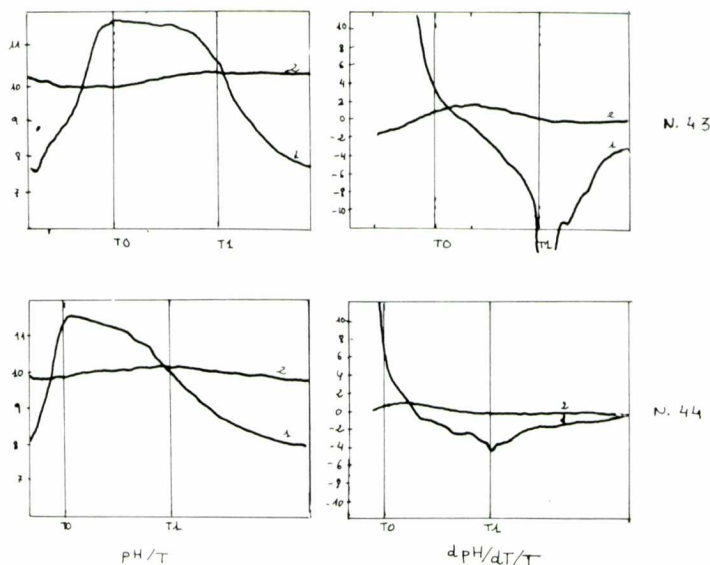


Fig. 15 i 15-bis. Alguns cicles de les proves experimentals.

## 8. CONCLUSIONS

Davant dels resultats del treball podem concloure que el sistema és capaç d'efectuar un control automàtic del procés de descarbonatació d'aigua per addició d'hidròxid càlcic.

Malgrat la influència desfavorable, sobre el procés, que té el fenomen de sobresaturació del carbonat càlcic, que ens fa disminuir el rendiment de la descarbonatació. En aigües amb un elevat contingut d'ió bicarbonat en solució, el sistema es mostra fins i tot millor que els sistemes actualment en funcionament.

En canvi s'ha mostrat més ineficaç en aigües amb un elevat contingut d'àcid carbònic en dissolució, encara que aquest problema es podria solucionar amb una modificació del programa de control.

## NOMENCLATURA

- B Concentració d'alcalinitat total dosificada en el tanc 1 (mol/litre).
- b' Concentració d'ions carbonats generats per reacció en el primer tanc (mol/l.).
- B' Concentració d'alcalinitat total dosificada durant l'estat 0 (mol./l.).

- B1i, B0i, B2i Bi en els estats 1, 0, 2 respectivament.
- Bi Concentració d'alcalinitat dosificada a l'inici d'un estat al tanc 1 (mol/l.).
- C Concentració d'acidesa a l'aigua d'entrada (mol/l.).
- D Concentració d'alcalinitat dosificada al tanc 2 (mol/l.).
- Di D a l'inici d'un estat.
- D0i, D1i, D2i D a l'inici de l'estat 0, 1 i 2 respectivament.
- d Concentració d'ions bicarbonats al tanc 2 (mol/l.).
- d' Concentració d'ions bicarbonat generats al tanc 2 (mol/l.).
- E Concentració d'alcalinitat total dosificada al tanc 3 (mol/l.).
- Ei E a l'inici d'un estat.
- E0i, E1i, E2i Ei en els estats 0, 1 i 2 respectivament.
- e Base dels logaritmes naturals.
- G Concentració d'alcalinitat total dosificada (mol/l.).
- g Concentració d'alcalinitat total dosificada a la entrada del reactor (mol/l.).
- p meq/l. d'àcid gastats en la valoració fins al punt final dels bicarbonats.
- pH1, pH2 pH en els tancs 1 i 2 respectivament.
- m meq/l. D'àcid gastats en la valoració fins al punt final dels carbonats.
- q Cabal (l./minut).
- q1 Cabal d'aigua d'entrada (l./minut).
- Q Quantitat total de base dosificada que ha entrat p sortit d un dipòsit durant un cicle (mols).
- Q1 Q entrada al primer tanc.
- QB, QD, QC Q sortida del primer, segon i tercer tanc respectivament.
- r Coeficient cinètic de l'equació de velocitat de precipitació (minuts<sup>-1</sup>).
- T Temps reduït  $t/\theta$ .
- T0, T1, T2 Temps reduït final dels estats 0, 1 i 2 respectivament.
- Tf Temps total d'un cicle.
- t Temps comptat des de l'origen d'un cicle (segons).
- ti Temps comptat des de l'origen d'un estat (segons).
- TBa Temps reduït en el qual es compleix que  $B = 0$  a l'estat 0.
- TDa Temps reduït en el qual es compleix que  $D = 0$  a l'estat 1.
- TBd Temps reduït en el qual es compleix que  $B = C$  a l'estat 1.
- V Volum (litres).
- V1, V2, V3 Volum dels dipòsits 1, 2 i 3 respectivament (litres).
- $\alpha$  Relació de volums  $V2/V1$ .
- $\beta$  Relació de volums  $V3/(V1 + V2)$ .
- $\theta$  Temps de residència hidràulic conjunt  $(V1 + V2)/q$ .
- $\Delta$  Increment.

## BIBLIOGRAFIA

1. MORRIS B. JACOBS. *Manufacture and Analysis of Carbonate Beverages*. Chemical Publishing Co. New York 1959 pp. 97, 98, 99.
2. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 15th. edition 1980 pp. 253-257.
3. F.G. SHINSKEY. *pH and pIon Control in Process and Waste Streams*. John Wiley and Sons New York 1973 p. 169.
4. R. E. LOEWENTHAL i G.V.R. MARAIS. *Carbonate Chemistry of Aquatic Systems. Theory and Applications*. Ann Arbor Science. Michigan 1976. Capitol 5.
5. J.E. REHUES. *Tesi de llicenciatura*, Bellaterra 1983.
6. J. EDWARD SINGLEY, TIMOTHY P. BRODEUR. *Control of Precipitative Softening*. AWWA Water Qual. Technol. Conf. 1981. p. 44.