

Alternativas para la regeneración de resinas de intercambio aniónico en la refinación de azúcar, sin incrementar la salinidad de los suelos

Jorge T. Lodos Fernández

Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA).

Vía Blanca, No.804 y Carretera de Central. San Miguel del Padrón, La Habana. Cuba.

jorgelodos@ceniai.inf.cu

RESUMEN

Se evalúan siete soluciones para evitar la salinización del suelo, que provoca el efluente de regeneración de resinas aniónicas: depositarlo en salinas, irrigar suelos no salinizados, depositarlo en cavernas, utilizar membranas para concentrarlo, alternar sodio con calcio, enviarlo al mar y sustituir sodio por potasio. Las más realistas fueron las dos últimas. Sustituir el cloruro de sodio de regeneración por cloruro de potasio, no varió el color del licor de salida de cualquier calidad del azúcar, y lo decoloró hasta 70 %. La conductividad, pH y color del efluente crecen al inicio y disminuyen con el lavado de las columnas. El potasio del efluente satisface la demanda de fertilizante de la caña. Se necesitará un tanque para 2–3 días de operación, balanceando la demanda de riego; y, tractores con pipas para llevar el efluente a los sistemas de irrigación existentes. El costo del cloruro de potasio lo asume la fertilización y se ahorra la sal no consumida. Esto compensa el gasto de salario, combustible y mantenimiento y deja una ganancia que recupera la inversión en 2 años, sin considerar el impacto positivo en el medio ambiente, por no salinizar los suelos.

Palabras clave: sal, cloruro de potasio, regeneración, resina de intercambio iónico.

ABSTRACT

Seven alternatives were assessed to avoid the salt incorporation to the soil that effluent from anionic exchange resin regeneration introduces. Among them was utilization of brine pools, irrigation of low salinity soils, deposit in caverns, concentration thru membranes, alternate sodium with calcium, send effluent to the sea and substitute sodium with potassium. The best alternatives were the last two. The substitution of salt by potassium chloride did not affect the color of the liquors for any raw sugar quality and color removal efficiency was up to 70 %. Conductivity, pH and color of the effluent grew at the beginning of the regeneration process and came down when the washing of the columns starts. The amount of potassium in the effluent satisfies sugarcane demand in potassium. It will be needed a tank to balance irrigation demand with effluent availability and trucks to carry effluent to irrigation systems. Potassium chloride cost at the refinery is transferred to fertilizer and the cost of the salt is saved. This way salary, fuel and maintenance is covered and profit allows to recover capital cost in 2 years not considering environment savings for avoiding soil salinity.

Key words: salt, potassium chloride, regeneration, ion exchange resin.

INTRODUCCIÓN

Las resinas de intercambio iónico, en la refinación de azúcar, han sustituido al carbón granular (1), por su menor consumo energético y costos de inversión y operación. El carbón granular sustituyó al carbón activado en polvo desechable, que ya solo se utiliza en refinerías de muy baja capacidad. También sustituyó al carbón animal o de hueso, que se utilizó en la refinería Camilo Cienfuegos, muy eficiente en eliminar color y ceniza, pero que necesita una planta grande y costosa, los

colorantes bloquean sus poros y ,hay que regenerarlo térmicamente, cuando su densidad supera un nivel crítico.

Las resinas de intercambio iónico eliminan sustancias coloreadas de soluciones (2), como ha sido el caso de Cuba, en la refinería Julio A. Mella, en la planta de Sorbitol (anexa a la fábrica de azúcar Agramonte), y en la planta de azúcar líquido (anexa a la fábrica de azúcar Arquímedes Colina). La resina atrapa los colorantes, liberando ion cloruro, que es necesario reponer (regenerar) con una solución concentrada de cloruro de sodio. Estas resinas son muy eficientes en atrapar la mayor parte de los colorantes del azúcar, que están cargados negativamente a altos valores de pH (3). La capacidad, de decolorar, de la resina, se va reduciendo gradualmente, porque sus iones cloruros se van intercambiando con los colorantes, hasta que su regeneración se vuelve necesaria para mantener la decoloración al nivel requerido. La regeneración se realiza con una solución saturada de cloruro de sodio de 20-25 % de concentración, que contiene, usualmente, ~2 g/litro de hidróxido de sodio. El consumo de sal, en una refinería, es del orden de 1.2 toneladas, por cada 100 toneladas de azúcar refino producidos (4), que salen del sistema en el efluente de la regeneración de las columnas de resina, que incluye las aguas de lavado de estas. Ese efluente, que atrapó los colorantes, tiene un alto contenido de sodio y un gran poder para salinizar el suelo (afecta a los cultivos) y al manto freático (convierte en salobre el agua). Esta situación constituye una importante limitación para el uso de esta tecnología, en particular en la industria azucarera. De ahí que se deben buscar alternativas para su tratamiento.

El objetivo del trabajo es evaluar soluciones para evitar la salinización del suelo, por el efluente de la regeneración de las resinas de intercambio aniónico que utilizan cloruro de sodio y, en particular, evaluar una nueva tecnología que sustituye la sal por cloruro de potasio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para sustituir el sodio por potasio se utilizó, en la regeneración de las resinas, cloruro de potasio importado como fertilizante, para los campos de caña deficitarios en ese metal, en lugar de cloruro de sodio de producción nacional. Como el intercambio es iónico; al sustituir el ión sodio (Na), de peso atómico 23.0 por el ión potasio (K), de peso atómico 39.1, se necesitarían 127 kg de cloruro de potasio, para sustituir 100 kg de cloruro de sodio. La forma de adicionar el cloruro de potasio no introduce nada nuevo en el sistema, solo que, en lugar de verter la cantidad calculada de sal al volumen de agua del tanque que existe, se verterá la nueva cantidad calculada del cloruro de potasio sólido, con la misma agitación, plazos, etc. Como la solubilidad de ambas sales, en agua, es muy similar a las temperaturas de trabajo (ver tabla 1), no se requieren otros cuidados específicos.

Tabla 1. Solubilidad del NaCl y del KCl en g/100 ml de agua (5)

Sal/Temperatura	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Cloruro de sodio (NaCl)	35.8	36.0	36.3	36.6.	37.9	37.3
Cloruro de potasio (KCl)	31.0	34.0	37.0	40.0.	42.6	45.5

Se realizó una prueba industrial con una duración de una semana, durante la cual se suspendió la adición de sal al agua caliente en el tanque de disolución (piscina de salmuera), que se sustituyó por cloruro de potasio y mantuvo todo el tiempo su presencia en el fondo de este. Se dispuso de una solución saturada para alimentar las columnas de regeneración, como se garantizó con la sal. En el laboratorio de control de la fábrica se midió el pH, la conductividad, la presencia de sodio y potasio, la concentración de la solución regeneradora y el color de los licores (6). La solución de cloruro de

potasio se alimentó a las columnas de regeneración, que estaban equipadas con un sistema automático de separación de efluente por conductividad.

Se tomará como caso de estudio una refinería de 700 t/día, que asimila, totalmente, la producción de azúcar crudo, de una fábrica de azúcar de 7 000 toneladas de caña diarias de capacidad, a la que está anexa, por lo que trabaja solo en zafra.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Entre las soluciones que se estudiaron, se encuentran las siguientes:

- Alternar la sal con cloruro de calcio, en presencia de sacarato de calcio, para elevar su solubilidad, que reduce a la mitad el consumo de sal y la contaminación potencial pero obliga a recuperar la sacarosa añadida, lo que complica y encarece el proceso (9).
- Depositar el efluente en estanques de evaporación (salinas). Al final, se obtendría sal impura húmeda y aguas madres, de volumen reducido, en 4-5 veces. Se necesitarían varias hectáreas (ha) de tierras cercanas, bombas, tuberías, equipos de extracción y vehículos de transporte como costo de capital, y salarios de operadores, choferes, combustible, lubricantes y mantenimiento de los equipos de extracción y de transporte, como costo de operación, fundamentalmente.
- si existieran, campos de baja salinidad cercanos a la fuente, irrigarlos con el efluente, con extremo control de los suelos donde se vierte, para no sobrepasar el nivel crítico establecido. Como no coincide la disponibilidad de efluente con la de regar cientos de ha de baja salinidad, es necesario disponer de grandes volúmenes de almacenamiento (represas) con los correspondientes sistemas de bombeo y riego (7).
- Llevar el efluente a cavernas subterráneas de gran volumen, situadas por debajo del manto freático, si las hubiese, y alimentadas a través de pozos profundos. Es una solución muy improbable, por lo difícil de encontrar el volumen necesario de cavernas cercanas, y por el riesgo de contaminación del manto freático.
- Utilizar membranas iónicas para separar y, eventualmente, reutilizar parte del cloruro de sodio del efluente, reduciendo la cantidad de este en unas 4 veces y asumir el incremento del costo de inversión y de operación (8).
- Enviar el efluente al mar, si la planta está cercana al mismo. Se necesitarían camiones cisternas, como costo de capital, y se tendrían gastos en salario y dietas de los choferes, combustible, lubricantes y mantenimiento de los vehículos, fundamentalmente.
- Sustituir el sodio por potasio en el regenerante. Esta solución no exige inversión alguna en la refinería, no eleva su costo de operación y permite utilizar el efluente como portador de fertilizante potásico, para ser utilizado en fertirriego de la caña.

Tabla 2. Comparación de métodos de disponer del efluente salino

Indicador	CaCl ₂	Salina	Irigar	Caverna	Membrana	Al mar	K por Na
Inversión	Baja	Alta	Alta	Media	Alta	Media	No
Costo	Bajo	Alto	Medio	Bajo	Medio	Alto	Bajo
Salinidad	Iriga 50%	Parcial	A riesgo	A riesgo	Parcial	No	No, fertirriego
Otros	Recuperar sacarosa	¿Sal y salmuera?	Cuidar salinidad	Poco realista	En desarrollo	Cuidar el mar	KCl salva fertilizante

El resumen de las alternativas aparece en la tabla 2, donde se aprecia que las más realistas son tirar el efluente al mar (si es posible), y sustituir el sodio por potasio.

Los resultados industriales

Durante la prueba industrial, la solución de cloruro de potasio alimentó el sistema de regeneración que estaba equipado con un control automático de separación de efluente, por conductividad.

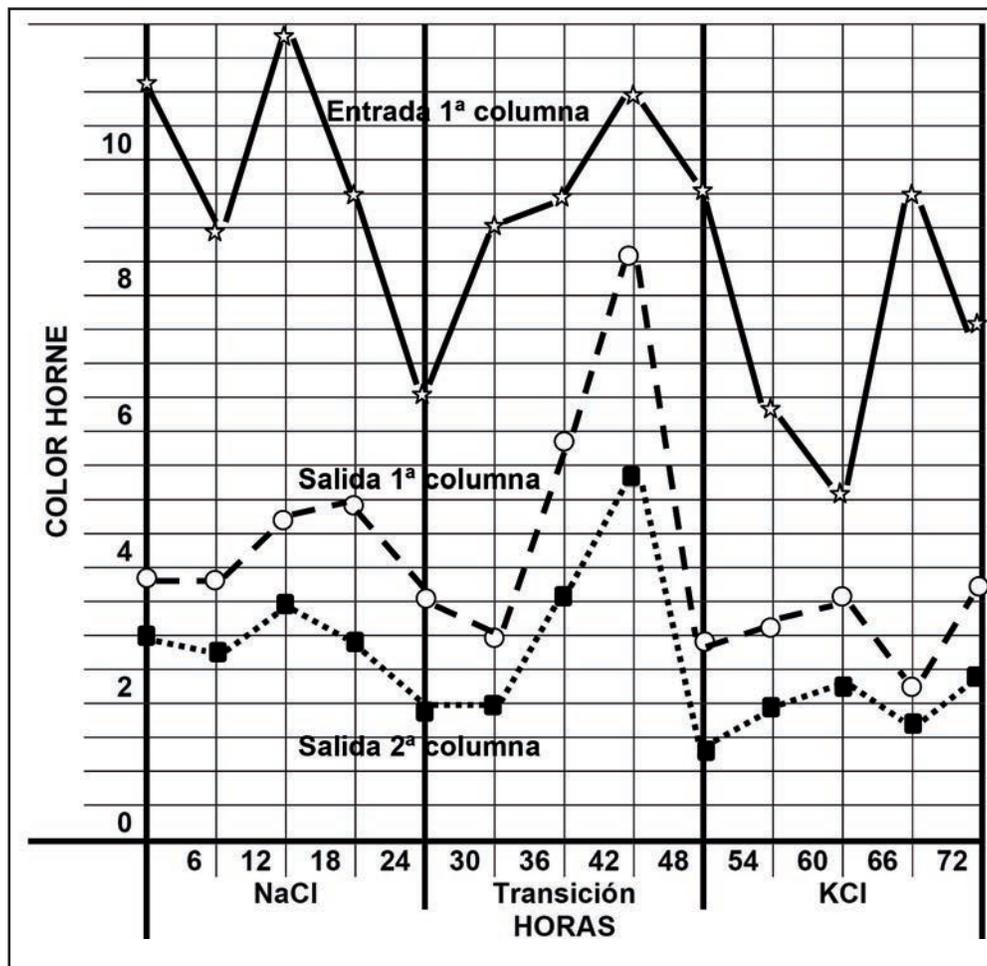


Figura 1. Variación del color del licor con el tiempo

En la figura 1 se ilustran los resultados obtenidos. Se aprecia cómo la sustitución progresiva de la sal, por el cloruro de potasio, no influyó, prácticamente, sobre el color de salida de los licores, que se mantuvieron por debajo de 3.5 unidades de color Horne (~350 UI). Esto se mantiene para cualquier valor de color de entrada, cuya variación está vinculada a la calidad del azúcar crudo que se procesa en cada momento; lo que, a su vez, está influido por la calidad de la caña y la eficiencia productiva.

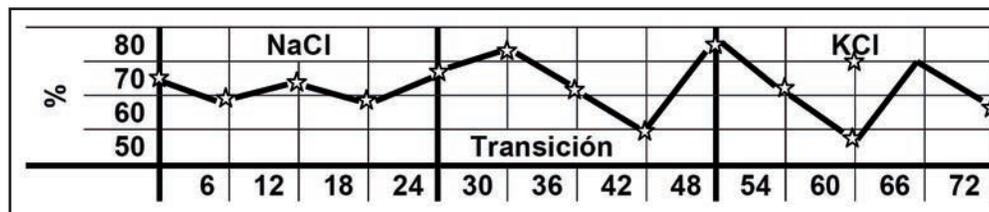


Figura 2. Decoloración en el tiempo en horas

Con este proceso, se obtienen eficiencias de decoloración de 60 - 70 %; para valores de color del licor de entrada, entre 6 y 12 unidades Horne (unos 600 - 1 200 UI), como se aprecia en la figura 2.

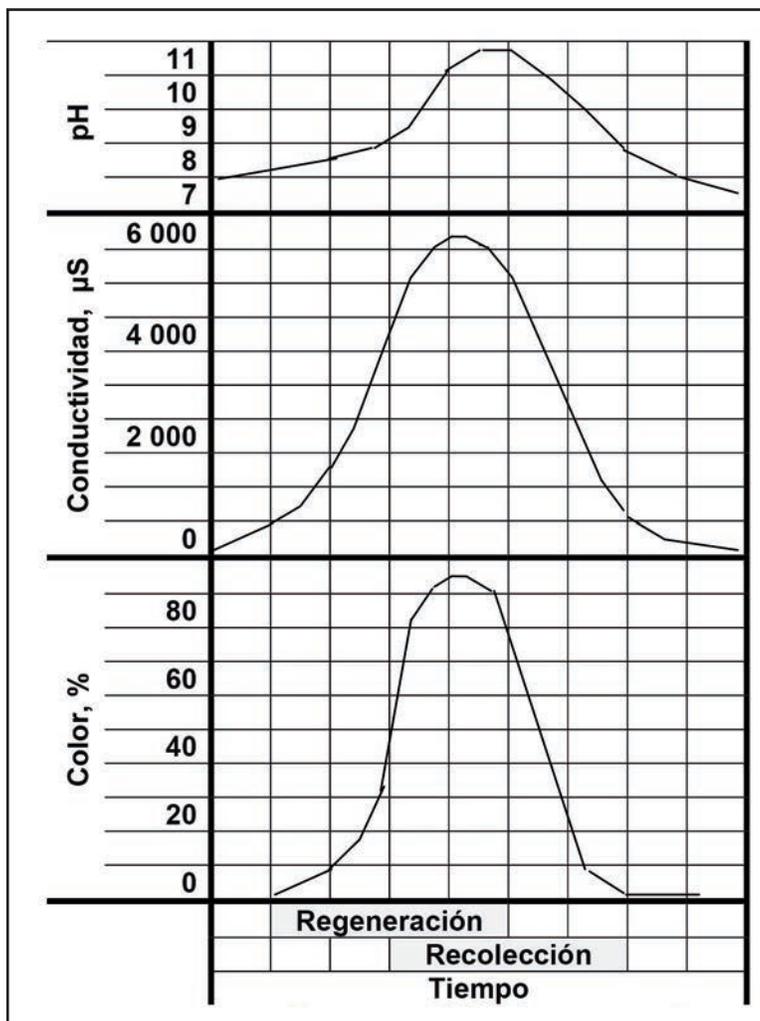


Figura 3. Cinética de la regeneración.

La cinética de la regeneración se ilustra en la figura 3. En las primeras fracciones del efluente todos los indicadores crecerán, en la medida en que se extraigan los colorantes, mientras que, posteriormente, disminuirán cuando termine la extracción y se laven las columnas.

Los resultados agrícolas

Los campos de caña que necesita una fábrica de azúcar de 7 000 toneladas diarias de capacidad, que opere 5 - 6 meses al año, de alrededor de 20 000 ha, de las cuales, unas 16 000, se cortan en la zafra. Esta área consume, al año, unas 1 200 toneladas de fertilizante potásico (se adicionan hasta 150 kg/ha de cloruro de potasio, según lo indique la medición de la composición del suelo). El fertilizante potásico se añade a los campos de caña en zafra, después de cortados. El consumo promedio diario es el mismo que el del efluente de la regeneración. De esa manera, los 200 m³ diarios de efluente, que contienen 8 - 9 toneladas de cloruro de potasio, pudieran incorporarse a la irrigación de 50 - 100 ha de caña. Esto puede ser ejecutado por tractores con pipas que tomen el efluente del tanque de la refinera, y alimenten las fuentes de agua de los sistemas de riego mecanizado, o lo descarguen en las zanjas correspondientes. Hay que señalar que el agua, en este caso, funciona como vehículo para suministrar el fertilizante, que como componente del riego, por su poca contribución al volumen de este, que es centenares de veces superior, aunque en todos los casos es bienvenida.

Los resultados económicos

Como inversión, probablemente será necesario disponer de un tanque adicional de unos 500 m³, para almacenar el efluente de 2 – 3 días de operación de la refinería y balancear una eventual demanda irregular de la irrigación. También se necesitarán 2 tractores con pipas, para el traslado del efluente a las fuentes de abasto de los sistemas de riego existentes. Como el costo del cloruro de potasio lo asume la fertilización, el costo de operación se reduce al valor de la sal dejada de consumir, alrededor de \$130 000 por zafra (9). Este ahorro compensa el costo de utilizar los tractores con pipas (salario, combustible, lubricantes y mantenimiento) y deja una ganancia que permite recuperar la inversión inicial en 2 años. El análisis no considera el ahorro ambiental, por impedir la salinización potencial de suelos, que fue el objetivo inicial y que queda como una reserva.

CONCLUSIONES

1. No se aprecian diferencias significativas en la decoloración de los licores cuando se sustituye la sal por cloruro de potasio, en la regeneración de resinas de intercambio aniónico.
2. La cantidad de cloruro de potasio en el efluente diario de la refinería es el mismo que su consumo como fertilizante, que pudiera sustituir añadiéndose al agua de sistemas de riego.
3. La inversión del nuevo sistema se recupera en dos años, sin considerar el impacto medioambiental por la reducción de la salinización potencial de los suelos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lee, R. (2001). Experience in the operation of pulsed bed granular activated carbon decolorization. Proc. Sugar Ind. Technol. 60, 239--243.
2. Hindefelt, N. y Lilja, K. (1986). Acrylic resin and styrenic resin for decolorization. A full scale comparison. Proc. Sug; Ind. Technol. 45, 1-21.
3. Rein, P. (2012). Ingeniería de la Caña de Azúcar. Sección 23.2 “Comparación de sistemas de decoloración”, págs. 621-622, y sección 23.3 “Decoloración por intercambio iónico”, págs. 623-626. ISBN 978-3-87040-142-9. Verlag Dr. Barters, KG-Berlín, Alemania.
4. Ramos, J. y García, A. Residuales salinos del Complejo Agroindustrial Julio A. Mella. Informe conjunto ICIDCA-Unión Minería y Sal. Marzo de 1988.
5. Pérez Sanfiel, F. y Fernández, F. (2006). Manuales de métodos analíticos para azúcar crudo y blanco. Editorial MINAZ. La Habana, Cuba.
6. Bento, L. (1997). Ion exchange resins for sugar liquors decolorization. Proc. Sugar Ind. Technol. 56, 251-271.
7. Instructivo para el control del fertirriego de los residuales de los complejos agroindustriales azucareros. ACC-MINAZ, octubre de 1987.
8. Meadows, D. y Wodley, S. (1992). The recovery of brine from resin regeneration effluent by nanofiltration. Proc. S. Afr. Sugar Technol. Ass. 66, 159-165.
9. Precios indicativos de mercado en productos seleccionados. Dirección de Precios. MINCEX.
10. Handbook de Química (1964). 2ª Edición, tomo III. Editorial “Ximiya”, Moscú-Leningrado (en ruso). Solubilidad del de potasio (página 201) y del cloruro de sodio (página 213).