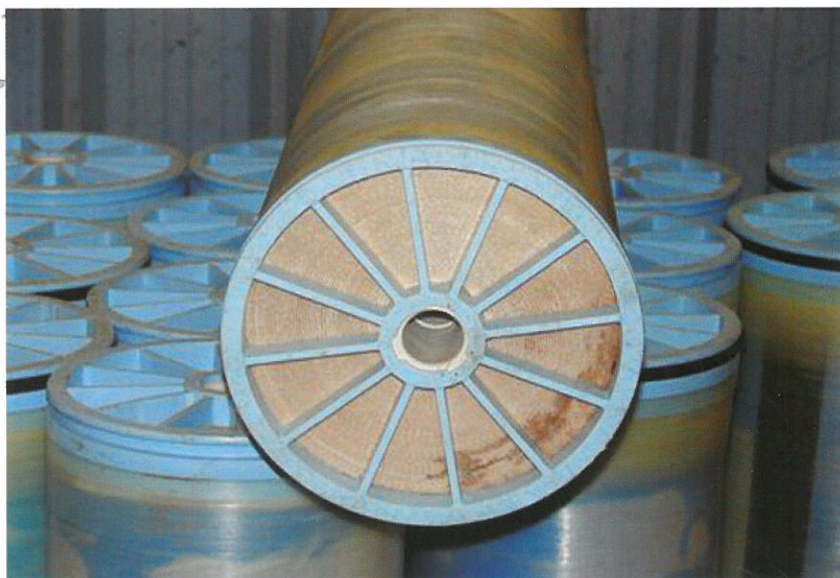


¿Como podemos seguir la evolución de la vida útil de una membrana de nanofiltración?

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso escaso en muchos países del mundo especialmente en continentes cálidos como África o Asia. Este problema se ve agravado por el aumento de la población y de las necesidades de agua por habitante en países emergentes [1]. Por otra parte, la

Díaz Guridi, Pedro¹.
González Barrero, Pablo².
Luguera González, Sálul¹.
Lena López, Gumersindo¹.
Mazarrasa Mowinckel, F. Olav¹.
Otero Hermida, José Antonio¹.
Pérez Palmero, Sonsoles².



disminución de las precipitaciones, la rápida reducción de los acuíferos subterráneos, y el incremento de la salinidad de estas fuentes no renovables, seguirán agravando el

problema de escasez de agua en muchas zonas del mundo.

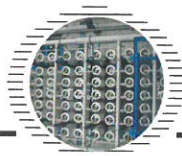
Para minimizar el problema de la demanda de agua, nacen las técnicas de potabilización de aguas no aptas para el consumo domestico. Una de las tecnologías capaces de proporcionar una solución a este problema es la desalinización [2,3]. Los términos de "Desalación" o "Desalinización" se refieren a procesos de tratamiento de aguas que eliminan parte de las

sales de aguas saladas. Estas técnicas se han convertido en una solución aceptable para la escasez de recursos hídricos convencionales y ha sido reconocido como un proceso sostenible y eficaz por muchas instituciones de renombre como la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US-EPA) [4]. La desalinización tradicionalmente se lleva a cabo mediante procesos térmicos como la evaporación los cuales conllevan altos consumos energéticos y grandes equipos. Desde hace algunos años el método tradicional se viene sustituyendo por procesos de filtración con membranas, como la Osmosis Inversa (OI/RO). Estos procesos de membranas no solo se pueden utilizar para la desalinización de aguas saladas sino que pueden utilizarse para la eliminación de contaminantes puntuales en aguas no potables.

A medida que aumenta la demanda de agua, la preocupación por el medio ambiente y las normas de seguridad cada vez son más estrictas, por lo que se han puesto mayores esfuerzos de investigación en la mejora de los procesos de membranas. Durante las dos últimas décadas se han desarrollado nuevas membranas que presentan sustanciales mejoras para el tratamiento de agua [5]. En estas membranas se ha mejorado enormemente el flujo de agua, el rechazo de sal, y especialmente su capacidad para mantener alto el

¹Universidad de Cantabria. ETS de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación. Grupo de Investigación: Ingeniería de los Procesos de Filtración con Membranas (IPFM). Dpto. Ingeniería Química y Química Inorgánica. Santander.

²Solvay Química, S.L., US Laboratorio Medio Ambiente-Calidad. Fábrica de Torrelavega. Torrelavega. Cantabria.



rendimiento con el tiempo [6]. A pesar de estas mejoras, durante la utilización de dichas membranas, se produce un descenso en el rendimiento, esto se debe al ensuciamiento de la membrana, que conduce a una disminución en el flujo de agua a través de la membrana y un aumento de las sales que pasan a través de la misma [7, 8, 9].

La Nanofiltración es una tecnología de membranas cuya fuerza impulsora es la presión. Su potencial de separación se encuentra entre la ultrafiltración y la ósmosis inversa, y por ello puede ser utilizado como una alternativa a los mé-

todos tradicionales de tratamiento de agua. Las membranas de nanofiltración pueden rechazar algunas sales y es altamente eficiente en el rechazo de compuestos orgánicos con pesos moleculares en el rango 300-1000 Da. Esta tecnología es una de las más simples y de menor consumo, para el ablandamiento de agua en la producción industrial de agua potable. Las membranas de nanofiltración son muy poco permeables a los compuestos orgánicos de alto peso molecular tales como lactosa, proteínas, etc. [10]. Esta capacidad de separación selectiva de electro-

litos multivalentes con electrolitos univalentes, hace que esta tecnología sea muy eficaz en la eliminación selectiva de electrolitos en los casos en que sea necesario. Recientemente la Nanofiltración (NF), está siendo utilizada fundamentalmente para la obtención de agua potable a partir de aguas superficiales contaminadas [11].

Para el cálculo del rendimiento y la productividad de una membrana de nanofiltración se estudian principalmente los parámetros, flujo de permeado (J_p) y el rechazo (R). Estos parámetros se ven afectados por las sucesivas operaciones de limpieza realizadas para eliminar el ensuciamiento. En este trabajo se estudia la evolución de la vida útil de una membrana y para ello se analiza la productividad y la selectividad de una planta piloto industrial de Nanofiltración a lo largo de un año de trabajo, en el cual se han ensayado experiencias con distintos solutos y se han realizado sucesivos ciclos de limpieza.



TEORÍA

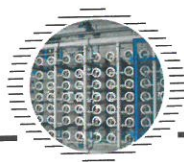
FLUJO DE PERMEADO

El flujo de permeado J_w se obtiene dividiendo el caudal de permeado experimental entre la superficie de membrana, en este caso

$$J_w = Q_p / S \quad (1)$$

CONSTANTE DE PERMEABILIDAD DEL AGUA DESTILADA, A_w .

Con objeto de determinar la constante de permeabilidad del agua destilada, parámetro que luego es necesario para el desarrollo del trabajo, se utiliza el modelo disolución-difusión [12, 13, 14]. El flu-



jo de permeado viene dado por la ecuación:

$$J_p = A (\Delta P - \Delta \pi) \quad (2)$$

Donde J_p es el flujo de permeado ($l/m^2 \cdot h$), A una constante de permeabilidad y ΔP y $\Delta \pi$ (bar) la diferencia de presión y presión osmótica a ambos lados de la membrana. Aplicado dicha ecuación al agua destilada ($\Delta \pi = 0$) se obtiene la siguiente ecuación:

$$J_w = A_w \cdot \Delta P \quad (3)$$

Representando el flujo de permeado para el agua destilada (J_w) frente al incremento de presión (ΔP) obtendremos una recta cuya pendiente es la constante de permeabilidad del agua destilada (A_w).

PARÁMETRO ADIMENSIONAL J_{w1}/J_{w0}

Es un parámetro adimensional que permite comparar en condiciones estandarizadas, el flujo de permeado para el agua destilada después de cada experimento J_{w1} ,

con el flujo de permeado de la membrana virgen al comienzo de su utilización J_{w0} .

RECHAZO SALINO, R (%).

El último parámetro estudiado es el rechazo salino, este parámetro representa la cantidad de soluto que no pasa a través de la membrana y se define como:

$$R (\%) = ((C_t - C_p) \cdot 100) / C_t \quad (4)$$

donde C_t y C_p son las concentraciones de la alimentación y permeado respectivamente.

EXPERIMENTAL

PLANTA PILOTO. MÓDULOS Y MEMBRANAS

La experimentación se realizó en una planta piloto universal móvil, para el ensayo industrial de membranas, patentada por el Grupo Ingeniería de Procesos de Filtración con Membranas (IPFM-UC) de la Universidad de Cantabria. Dicha planta está compuesta por un



tanque de 100 litros de capacidad, un motor eléctrico, bomba de alta y baja presión, módulo de membranas, intercambiador de calor, controles y medidores. Esta planta está montada sobre una estructura de acero móvil.

El módulo de membranas de nanofiltración es un módulo tubular. Esta unidad contiene 18 tubos huecos y perforados de acero inoxidable colocados en serie. Sobre la pared interior de los tubos se sitúa la membrana. La máxima presión de operación del módulo es de 70 bar.

La membrana utilizada es del tipo compuesta TFC (thin film composite) CAF03IPFM de poliamida aromática, con una superficie de $0,864 m^2$. La presión máxima de trabajo es de 50 bar, la temperatura máxima de $70^\circ C$ y el rango de pH está entre 1,5 y 10,5. Estas membranas a pesar de tener unos rangos de temperatura, presión y pH amplios así como una buena resistencia tanto química como física, son muy sensibles al cloro libre, pudiendo éste deteriorar la membrana.

MODO DE OPERACIÓN

La bomba de baja presión toma el fluido de trabajo contenido en el tanque y alimenta a la bomba de alta presión, la cual es la encargada de impulsarle hasta el intercambiador de calor y seguidamente hasta el módulo de membranas, donde la corriente se separa en dos. La corriente que es rechaza-





da por la membrana se la conoce como concentrado, mientras que la que la atraviesa se la conoce como permeado. En función del tipo de ensayo a realizar tendremos dos modos de operación, en uno de ellos las dos corrientes vuelven al tanque de alimentación, permaneciendo así las concentraciones del tanque constantes y aproximándose al estado estacionario, este modo de operación se denomina reflujo total. En el otro modo de operación, el permeado es evacuado fuera del sistema, simulando así un proceso de concentración, denominándose a este, modo batch. En el presente trabajo todas las experiencias se realizaron en reflujo total.

LIMPIEZA DE LA PLANTA. LIMPIEZA QUÍMICA

Al concluir cada experiencia y a fin de evacuar los restos del fluido de operación de la planta, se introduce en primer lugar gran cantidad de agua de red, evacuando al mismo tiempo las dos corrientes al desagüe. En una segunda fase, se introduce agua destilada con una conductividad inferior a 10 microS/cm, para evacuar el agua de red. A continuación se realiza un test de agua destilada. Este test, sirve tanto para conocer el ensuciamiento de la membrana en ese momento, así como para evaluar el estado de la membrana. En función del resultado de dicho test y cuando el caudal de permeado se ve reducido considerablemente, se realizará una limpieza química utilizando para ello un detergente comercial del tipo Ultrasil (Henkel Ibérica). Dicho detergente se utiliza en concentración de dos gramos por litro y en ciclos alternativos de baja presión, alta presión y parada,

a una temperatura entre 35-40 °C. Tras esta limpieza, se evacua la planta como se indicó anteriormente y se realiza un nuevo test con el agua destilada, a fin de ver la eficacia de la limpieza.



TEST DE AGUA DESTILADA

Para la evaluación de la productividad se recogieron los datos de todos los test de agua destilada realizados tras las limpiezas de la planta, y con ellos se calcularon los cuatro parámetros descritos en la

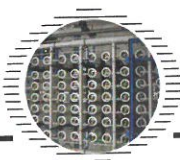
teoría, viendo así su evolución con el tiempo de utilización.

Los test de agua destilada se realizaron en las siguientes condiciones de operación: presión entre 10 y 50 bar, caudal de alimentación

(Q_f) entre 400 y 1600 l/hora y T^a entre 25-40 °C.

ENSAYO CON CLORURO SÓDICO

A fin de analizar la selectividad de la membrana se realizaron dos ensayos con distintas concentra-



ciones de cloruro sódico (NaCl, Merck para análisis), uno antes de empezar el estudio de la productividad y otro un año después al finalizar el ensayo. Las concentraciones utilizadas fueron 10^{-3} , 5.5×10^{-3} y 10^{-2} M, respectivamente. Los ensayos fueron realizados en las mismas condiciones a las mencionadas anteriormente para el test de agua destilada. El rechazo salino (R , %), fue evaluado mediante medidas de la conductividad a 25°C , utilizando un conductímetro Crison GLP 32. Estos ensayos permiten ver la evolución de la selectividad de la membrana con el tiempo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONSTANTE DE PERMEABILIDAD DEL AGUA DESTILADA (AW)

Los resultados aparecen recogidos en la Fig. 1, en ella se observa que a medida que se utiliza la membrana y se limpia, el valor de A_w se incrementa, siendo este aumento ligeramente mayor que el valor de la anterior limpieza. Los resultados experimentales muestran que la permeabilidad para el agua destilada aumenta ligeramente a lo largo de los ensayos.

FLUJO DE PERMEADO FRENTE A FLUJO DE PERMEADO INICIAL (J_w / J_{w0})

El flujo de permeado en cada punto de limpieza aumenta por encima del valor inicial que se tenía para la membrana limpia. Como se observa en la Fig. 2 esta tendencia se repite con el tiempo. Se observa por tanto que a medida que se utiliza la membrana (utilización y limpieza) el flujo de permeado aumenta ligeramente.

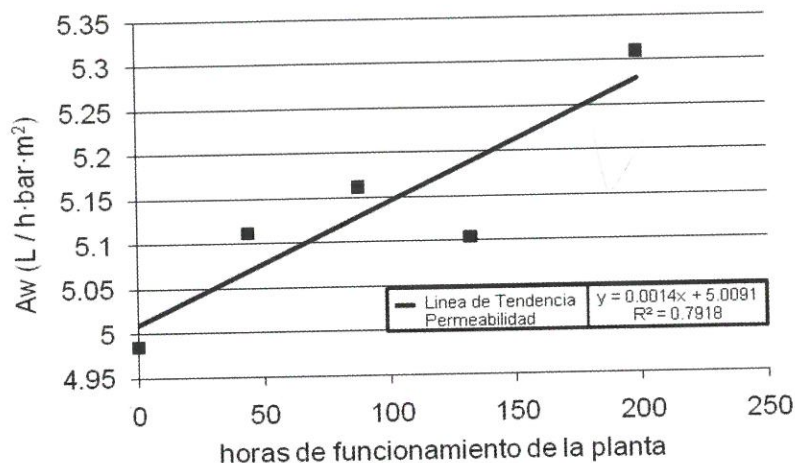


Fig. 1. Evolución de A_w con el tiempo. Caudal (Q_f): 1000 l/h; T^a : 25°C .

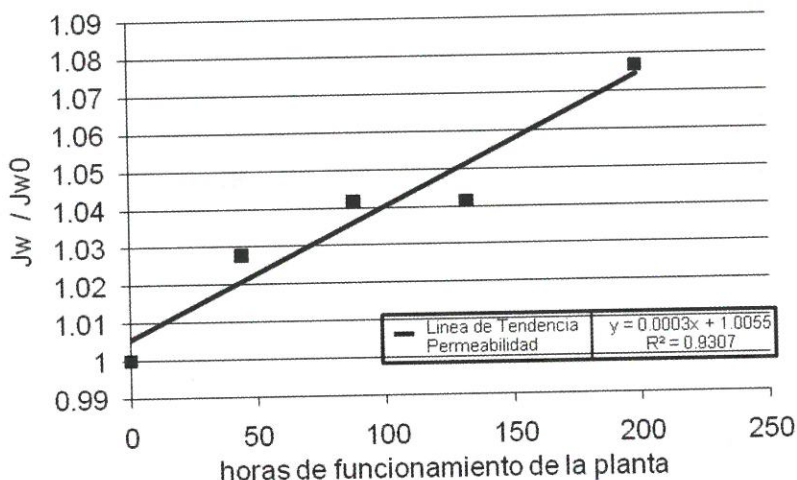


Fig. 2. Evolución de J_w / J_{w0} con el tiempo. Caudal (Q_f): 1000 l/h; P : 30 bar; T^a : 25°C .

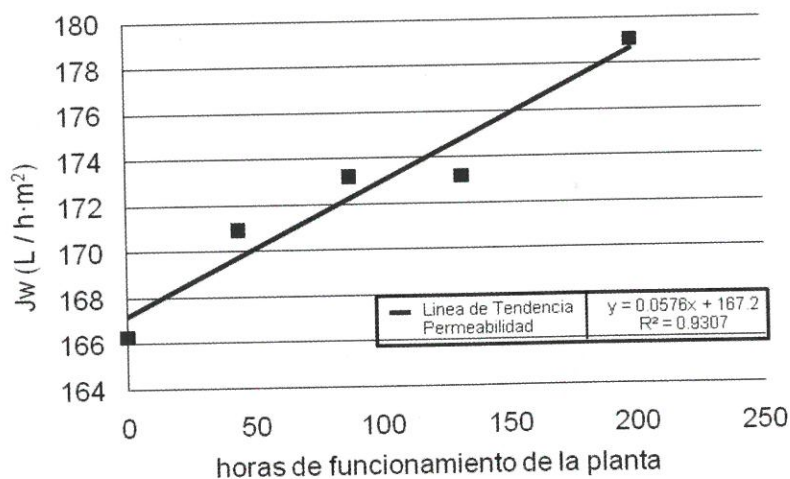
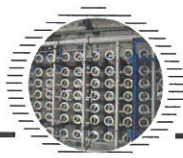


Fig. 3. Evolución de J_w con el tiempo. Caudal (Q_f): 1000 l/h; P : 30 bar; T^a : 25°C .



FLUJO DE PERMEADO

Comparando tan solo los datos de J_w para los puntos significativos después del ciclo de limpieza y comparándolos con las fechas en las cuales se realizaron aquellos, obtenemos la Fig. 3. En esta figura se ve como a medida que pasa el tiempo, y utilizamos la planta, el flujo de permeado aumenta.

RECHAZO SALINO

Los resultados aparecen recogidos en la Fig. 4, observándose que la selectividad aumenta muy ligeramente durante el primer año de utilización de la membrana, respecto al valor inicial.

Además observamos que las pequeñas diferencias en el rechazo salino, son más significativas a bajas, que a altas presiones.

CONCLUSIONES

A la vista de los resultados experimentales, se puede concluir que basándose en los tres primeros parámetros (1) A_w ; (2) J_{wi}/J_{wo} ; (3) J_w , la productividad de la membrana ensayada, aumenta con el uso de la misma tras una limpieza química adecuada. Esto es de gran importancia ya que la vida útil de una membrana depende entre otras cosas de la productividad de la misma. En vista de esto se puede decir que la renta-



bilidad económica aumenta con el tiempo al menos durante el primer año de uso.

Por otra parte se puede concluir, que la selectividad de la membrana se ve ligeramente incrementada

durante el tiempo que duro el estudio, siendo el rechazo salino final, levemente mayor que al inicio del estudio, con la membrana nueva. Este proceso es más significativo a bajas que a altas presiones.

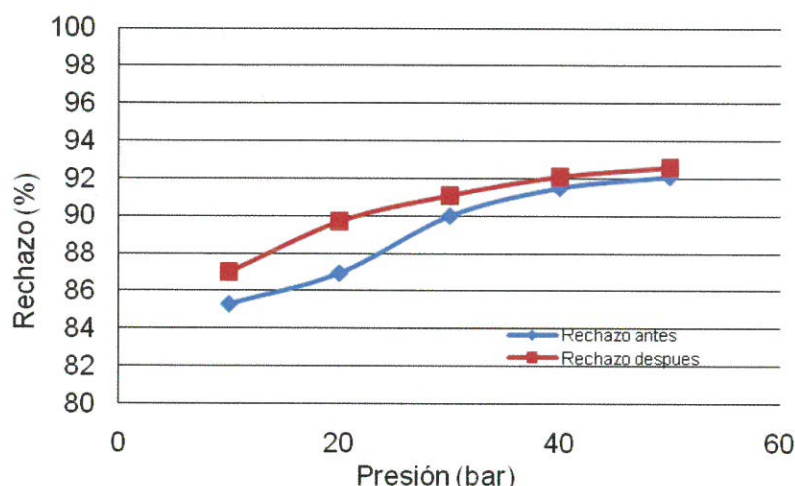


Fig. 4. Rechazo salino antes y después del estudio. Qf: 1000 l/h; NaCl [0.001 M]; Tª: 25 °C.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre, por la que se establece el marco comunitario de actuación en el ámbito de la política del agua (DO L 327 de 22-12-2000). Modificada por Decisión nº 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de noviembre de 2001 (DO L 331 de 15-12-2001).
- [2] T.G. Temperely, The Coming of Age of Desalination. In Proceeding of the IDA World Congress on Desalination and Water Sciences. 1995. United Arab Emirates, Abu Dhabi: Abu Dhabi Publishing Co.
- [3] M. Bodzek, S. Koter and K. Wesoowska. Application of membrane techniques in a water softening process. *Desalination* 145 September (2002) 321-327.
- [4] T.A. Dabbagh, The Role of Desalination in Sustaining Economic Growth in the Gulf, Proceeding of the IDA World Congress on Desalination and Water Sciences 1995. United Arab Emirates, Abu Dhabi: Abu Dhabi Publishing Co.
- [5] R.J. Petersen. Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 83 (1) (1993) 81-150.
- [6] J.A. Otero, Importancia de los procesos de filtración con membranas en el tratamiento de las aguas. Aplicaciones derivadas de la introducción de la nueva Directiva 2000/60/CE Marco del Agua. *RETEMA* (Revista Técnica del Medio Ambiente): nº 114 Septiembre-Octubre (2006) 46-63.
- [7] M. Barger, R.P. Carnahan. Fouling prediction in reverse osmosis processes. *Desalination* 83 (1-3) (1991) 3-33.
- [8] D.E. Potts, R.C. Ahlert, S.S. Wang. A critical review of fouling of reverse osmosis membranes. *Desalination* 36 (3) (1981) 235-264.
- [9] J.A. Otero, G. Lena, J.M. Colina, P. Prádanos, F. Tejerina y A. Hernández. Characterization of nanofiltration membranes. Structural analysis by the DSP Model and microscopical techniques. *Journal of Membrane Science* 279 (2006) 410-417.
- [10] H.S. Alkhatim, M.I. Alcaina, E. Soriano, M.I. Iborra, et al. Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes. *Desalination* 199 (1998) 177-184.
- [11] J.A. Otero, G. Lena, J.M. Colina, O. Mazarrasa, J. Villasante, V. Silva, L. Palacio, P. Prádanos and A. Hernández. Contributions to the study of nanofiltration. Membrane characterization and environmental applications. In *Recent Research Developments in Environmental Technology* (2008). Pag. 31-56. Editors: A. Gil and S.A. Korili. Transworld Research Network 37/661 (2) Fort P.O.Trivandrum-695 023, Kerala, India. ISBN: 978-81-7895-366-3.
- [12] M.F.J. Dijkstra, S. Bach, K. Ebert. A transport model for organophilic nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 286 (2006) 60-68.
- [13] H.K. Lonsdale, U. Merten, R.L. Riley. Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* 9 (1965) 1341-1362.
- [14] J.G. Wijmans, R.W. Baker. The solution diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science* 107 (1995) 1-21.