

VÍCTOR DANIEL OTÁROLA LÓPEZ

**USO DE MEMBRANAS PARA EL TRATAMIENTO DE FILTRADOS
DE ETAPA EOP**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2011

VÍCTOR DANIEL OTÁROLA LÓPEZ

**USO DE MEMBRANAS PARA EL TRATAMIENTO DE FILTRADOS
DE ETAPA EOP**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 16 de novembro de 2011

Ann Honor Munteer
(Coorientador)

Ana Augusta Passos Rezende

Cláudio Mudado Silva
(Orientador)

A mi Padre, a quien extraño y con quien me hubiese gustado compartir este logro.

A mi Madre, que ha estado y sigue estando junto a mí como el primer día.

A mis hijos, quienes me han apoyado y aceptado las horas que pasé de menos con ellos durante el periodo que duró este curso

AGRADECIMENTOS

A Celulosa Arauco y Constitución, Planta Valdivia y específicamente a las personas que estimaron era merecedor de esta oportunidad de crecimiento profesional.

A mis profesores orientadores, en especial al profesor Claudio Mudado por su apoyo permanente y comprensión durante la revisión del trabajo.

A mi colega Daniel Bustamante por el apoyo en la coordinación de las actividades de este proyecto así como también por sus aportes a este trabajo.

A las empresas Membrane Specialists y Siquiver por compartir parte de su trabajo en este proyecto.

En forma especial al Sr. Claudio González de la empresa Siquiver, por su tiempo y disposición para aclarar mis dudas sobre el desarrollo en terreno de las experiencias.

BIOGRAFÍA

Víctor Daniel Otárola López, hijo de Esteban Otárola y Carmen López, nació en Concepción, en Mayo de 1964.

En el año 1989 terminó la carrera de Ingeniería Civil Química en la Universidad de Concepción, Chile.

En el año 1989 empieza a trabajar en la Universidad de Concepción (Centro EULA) y en 1990 inicia su trabajo en Celulosa Arauco y Constitución S.A., Planta Arauco.

En el año 2002 es transferido a la Planta Valdivia, también perteneciente a Celulosa Arauco y Constitución S.A., en ese momento en construcción.

El año 2008 inicia el curso de especialización en Celulosa y Papel (*Lato Sensu*) con la Universidad Federal de Viçosa, terminándolo en Mayo de 2010.

En septiembre de 2010 inició el curso de post graduación para el nivel de Maestría Profesional en Tecnología de Celulosa y Papel en la misma Universidad Federal de Viçosa, siendo concluido en Noviembre de 2011.

En el año 2011 es transferido a la empresa Montes del Plata, perteneciente a las empresas Arauco y StoraEnso.

ÍNDICE

RESUMO	x
ABSTRACT	xi
RESUMEN	xii
1.0 INTRODUCCIÓN	1
2.0 OBJETIVOS	3
3.0 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Efluentes EOP	4
3.2 Tecnología de Filtración por Membranas	4
4.0 MATERIALES Y MÉTODOS	12
4.1 Plan Experimental	12
4.2 Efluente EOP	19
4.3 Planta Piloto	19
4.4 Caracterización de Efluentes	23
5.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
5.1 Etapa1	25
5.2 Etapa 2	34
6.0 CONCLUSIONES	37
6.1 Conclusiones Etapa 1	37
6.2 Conclusiones Etapa 2	38
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

RESUMO

OTÁROLA LÓPEZ, Víctor Daniel, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2011. **Uso de membranas para o tratamento de filtrados da etapa EOP.** Orientador: Cláudio Mudado Silva. Coorientadores: Ann Honor Mounteer e Helio Garcia Leite.

As exigências ambientais cada vez mais restritivas para a indústria florestal, que historicamente tem sido motivo de preocupação por seus elevados níveis de consumo de água, assim como também por algumas características particulares de seus efluentes como, sólidos suspensos; AOX e DQO motivam a busca permanente de métodos alternativos para o tratamento de seus efluentes. Uma opção para o tratamento de águas, tanto para o consumo industrial como para o tratamento dos efluentes, tem sido o uso da filtração com membranas, embora esta alternativa tenha se focado mais à purificação de águas (exemplo: osmose inversa para tratamento de água para caldeiras), do que para o tratamento de efluentes. Por outro lado, dentre os distintos efluentes gerados na indústria de polpa celulósica, o branqueamento e mais especificamente os efluentes da primeira extração alcalina apresenta-se como uns dos mais complexos e difíceis de se tratar. Nesse contexto, o objetivo do presente estudo foi essencialmente demonstrar a viabilidade em escala piloto de um sistema de filtração por membranas para o efluente da etapa EOP de uma planta de celulose Kraft. O trabalho se desenvolveu em duas etapas, sendo a primeira quando se testaram distintas configurações de membranas tubulares, a saber: UF; NF e a combinação UF+NF. Na segunda etapa se otimizaram os parâmetros operacionais para as membranas selecionadas na primeira etapa. Das membranas utilizadas, as melhores em termos técnico-econômicos para tratar o filtrado EOP foi um sistema de UF (tight) com um “Molecular Weight Cut - Off” (MWCO) de 4.000 g mol⁻¹ e as porcentagens de remoção obtidos foram DQO: 64%; AOX: 71%; Cor: 93%. Os fluxos alcançados com estas mesmas membranas foram 132 L m⁻² h⁻¹.

ABSTRACT

OTÁROLA LÓPEZ, Víctor Daniel, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, november, 2011.
Use of membranes to treat EOP-stage filtrates. Adviser: Cláudio Mudado Silva. Co-Advisers: Ann Honor Mounteer and Helio Garcia Leite.

The environmental demands are each day higher for the forestry industry, which historically, has been a cause of concern because of its high levels of water consumption as well as of some particular effluent characteristics such as suspended solids, AOX and COD. An option for water and effluent treatment is by means of membrane filtration, in spite of the fact that, in the forestry industry, this alternative has been mainly focused on water purification (for example: reverse osmosis for boiler water treatment). On the other hand, from the various effluents produced by the pulp industry, the effluent produced in the bleaching stages, and more specifically the one from the first alkaline extraction (EOP) is one of the most complex effluents to treat. In this context, the purpose of this study was to test a pilot scale membrane filtration of a Kraft pulp mill EOP stage. This work was carried out in two phases, in the first three tubular membrane configurations were tested: UF, NF and a combination UF+NF. On the second phase, operational parameters were optimized for the membranes selected on the first stage. From the tested membranes, the chosen configuration was a system of ultrafiltration (UF tight) with a “Molecular Weight Cut_Off” (MWCO) of 4.000 g mol^{-1} and the percentages of removal obtained were COD: 64%; AOX: 71%; Color: 93%. The flux obtained with these membranes was $132 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

RESUMEN

OTÁROLA LÓPEZ, Víctor Daniel, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, noviembre de 2011. **Uso de membranas para el tratamiento de filtrados de etapa EOP.** Orientador: Cláudio Mudado Silva. Consejeros: Ann Honor Mounteer y Helio Garcia Leite.

Las exigencias ambientales cada vez más altas para la industria forestal, la que históricamente ha sido motivo de preocupación por sus elevados niveles de consumo de agua, así como también por algunas características particulares de sus efluentes como, sólidos suspendidos; AOX y DQO, motivan la búsqueda permanente de métodos alternativos para el tratamiento de sus efluentes. Una opción para el tratamiento de aguas, ya sea para consumo industrial o tratamiento de los efluentes propiamente tal, la filtración mediante membranas, aunque en la industria forestal esta alternativa ha estado más focalizada a la purificación de aguas (ej.: osmosis inversa para tratamiento de agua para calderas), que al tratamiento de los efluentes mismos. Por otro lado, de los distintos efluentes generados en la industria de celulosa, el de blanqueo y más específicamente el de la primera extracción alcalina es uno de los más complejos de tratar. En este contexto, el objetivo de este estudio fue esencialmente probar a escala piloto un sistema de filtración por membranas para el efluente de la etapa EOP de una planta de celulosa Kraft. El trabajo se desarrolló en dos etapas, en la primera se probaron distintas configuraciones de membranas tubulares, a saber: UF; NF y combinación UF+NF. En la segunda etapa se optimizaron parámetros operacionales para las membranas seleccionadas en la primera etapa. De las membranas probadas, las mejores en términos técnico – económicos para tratar el filtrado EOP es un sistema de UF (tight) con un “Molecular Weight Cut_Off” (MWCO) de 4.000 g mol^{-1} y los porcentajes de remoción obtenidos fueron DQO: 64%; AOX: 71%; Color: 93%. Los flujos alcanzados con estas mismas membranas fueron $132 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$.

1.0 INTRODUCCIÓN

En el tratamiento de los efluentes líquidos, así como en la mayoría de los sistemas de abatimiento de la contaminación, siempre es más adecuado y conveniente la implementación de medidas internas, es decir lo más cercano a la fuente de generación, por sobre el control al final de la cañería (*End of Pipe*). Entre las ventajas que tiene el tratamiento sectorial de los efluentes puede mencionarse como una de las más importantes el menor volumen a tratar, lo que significa menor tamaño de equipos que a su vez traerá beneficios tanto en la inversión inicial como también en los futuros costos de mantención.

En una planta productora de celulosa Kraft blanqueada el principal contribuyente al efluente líquido tanto en volumen como en carga contaminante es el área de blanqueo. Además, dentro de las distintas etapas de blanqueo, habitualmente es la extracción alcalina la que hace el mayor aporte.

Para la depuración de los efluentes de las plantas de celulosa hay distintas opciones que cubren todo el espectro de tratamientos descritos tanto en la bibliografía como en las instalaciones industriales y que parten con la etapa primaria de separación sólido líquido, pasando por la etapa secundaria para el abatimiento de la carga orgánica disuelta y coloidal, la que típicamente se realiza en sistemas de lodos activados, para finalmente llegar en algunos casos a la instalación de una etapa terciaria para la remoción de material de tipo coloidal mediante métodos físico-químicos y orientada fundamentalmente a disminuir el color del efluente tratado.

Dentro de los distintos sistemas de tratamiento de aguas existe desde varios años la alternativa de filtración a través de membranas, sin embargo ésta ha estado restringida a otras industrias y en áreas con menores caudales a tratar que los que generalmente genera una planta de celulosa. Un ejemplo típico y relativamente reciente es la depuración de las aguas para la generación de vapor mediante ósmosis inversa (retiro de iones y cationes), en reemplazo de los métodos tradicionales de resinas de intercambio iónico. La filtración con membranas porosas puede ser dividida en Microfiltración (MF - Φ_{poros} (diámetro promedio de los poros) de 0.10-10 μm), Ultrafiltración (UF - Φ_{poros} de 0.02-0.10 μm), Nanofiltración (NF - Φ_{poros} de 500-20.000 g mol^{-1}) y Ósmosis Inversa (OI - $\Phi_{\text{poros}} < 500 \text{ Da}$).

La razón fundamental por la cual la filtración con membranas no se ha usado en la industria de la celulosa para el tratamiento de efluentes ha sido el alto costo histórico de las propias membranas así como también la falta de procesos de filtración que sean operativos para este tipo de industrias. Ahora bien, en los últimos años la situación ha experimentado cambios que han hecho más competitivo el uso de la filtración con membranas en algunas áreas de la industria de la celulosa, aunque hay poco sobre el uso específico en el tratamiento efluentes y también en de los filtrados provenientes de la etapa EOP, aunque en las últimas décadas se han hechos investigaciones a nivel de laboratorio (GULLICHSEN, 1998).

Un tema adicional a resolver que representa el posible uso de la filtración con membranas para el tratamiento de filtrados de la etapa EOP (segunda etapa de blanqueo, consistente en una extracción oxidativa con oxígeno y peróxido de hidrógeno) es el destino de las corrientes resultantes del proceso de filtrado, es decir del “permeado” y “concentrado”. Para el caso de la corriente limpia, es decir del permeado, una alternativa es su reutilización como agua limpia lo cual va en la línea de las actuales tendencias cada vez mayores de reducción en el consumo de agua. La corriente sucia denominada concentrado, que contiene casi la totalidad de la materia orgánica retirada del filtrado EOP es un punto que deberá revisarse con detención ya que su destrucción es un punto que aún no está resuelto (ÖSTEN, 1992).

El reúso de los permeados o el envío de los permeados a los efluentes tendrán un efecto en la Planta de Tratamiento de Efluentes (PTE) debido a la disminución de la carga orgánica. Probablemente estos efectos serán positivos debido a un menor consumo de oxígeno en la PTE y una menor generación de lodo, sin embargo deberá ponerse cuidado en las modificaciones que sean necesarias fin de mantener adecuadamente la operación y eficiencia de ésta.

2.0 OBJETIVOS

Este trabajo tuvo los siguientes objetivos:

- Comparar mediante el uso de una planta piloto, la mejor configuración de membranas i) UF Tight ($\Phi_{\text{poros}} = 4.000 \text{ g mol}^{-1}$); ii) UF Open ($\Phi_{\text{poros}} = 200.000 \text{ g mol}^{-1}$) y; iii) la combinación UF Open + NF (350 g mol^{-1}) para la depuración de los efluentes de la etapa EOP de blanqueo.
 - Identificar la eficiencia de esos sistemas para la remoción de DQO, color y AOX
 - Verificar los flujos obtenidos en cada proceso e identificar el proceso de fouling
- Optimizar mediante el ajuste de parámetros propios de los procesos de filtración con membranas, la configuración elegida en la Etapa 1.

3.0 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 Efluentes EOP

Una de las características de la industria de producción de celulosa es el alto consumo de agua, la que finalmente se transforma en su gran mayoría en efluente. Los procesos más significativos que son fuente de generación de contaminantes son preparación maderas, proceso de pulpaje, lavado y clasificación de la pulpa, blanqueo y la máquina papelera cuando se trata de una planta integrada. Entre estos procesos, el de pulpaje genera fibrillas y componentes solubilizados de la madera. Por su parte el área de blanqueo genera los compuestos de mayor toxicidad, los que según SPRINGER (2000) incluyen ácidos resínicos clorados (monoclorodehidroabiético y diclorodehidroabietico) y derivados insaturados de ácidos grasos (ácido epoxyesteárico, ácido dicloroestearico, 3.4.5-tricloroguaicol y 3.4.5.6-tetracloro guaicol).

3.2 Tecnología de Filtración por Membranas

La ciencia de separación por membranas no es una tecnología nueva, pues los primeros experimentos datan del siglo XIX (MUDLER, 1991). Sin embargo la aplicación comercial de la tecnología de separación por membranas es reciente, transformándose en una alternativa de separación importante a partir de los años 70. En cierto sentido, en los dispositivos de membranas sintéticas se está copiando lo que sucede en muchos sistemas naturales: las raíces y el duramen de los árboles, y los riñones e intestinos de los animales emplean membranas para la transferencia de nutrientes y alimentos a las células y para la eliminación de productos de desechos (KEMMER, 1989).

Se puede definir membrana como una barrera selectiva capaz de separar los componentes de una solución acuosa. La separación por membranas se basa en el principio de que una mezcla puede ser fraccionada parcialmente mediante su paso por una estructura porosa, que tiende a retener los componentes de mayor tamaño permitiendo el tránsito de los componentes menores, con la aplicación de una fuerza externa (GUTMAN, 1987; ZYDNEY e COLTON, 1986 – citados por SILVA, 1999).

En el pasado, los problemas de ensuciamiento o degradación de las membranas y la disposición de los concentrados hicieron que los costos fueran relativamente elevados en términos relativos y por lo tanto la aplicación de sistemas con membranas se limitara a situaciones especiales, como eran los casos en que las impurezas tuvieran valor comercial. Más recientemente las mejoras en las membranas y en la tecnología de la aplicación, sumado a límites más estrictos para las descargas en el ambiente, han hecho que resulte práctica la separación por membranas (KEMMER, 1989).

Las membranas pueden tener distintas propiedades físicas y químicas. De acuerdo con esas características, una membrana podrá clasificarse según se muestra a continuación en la Figura 3.1 (SILVA, 1999).

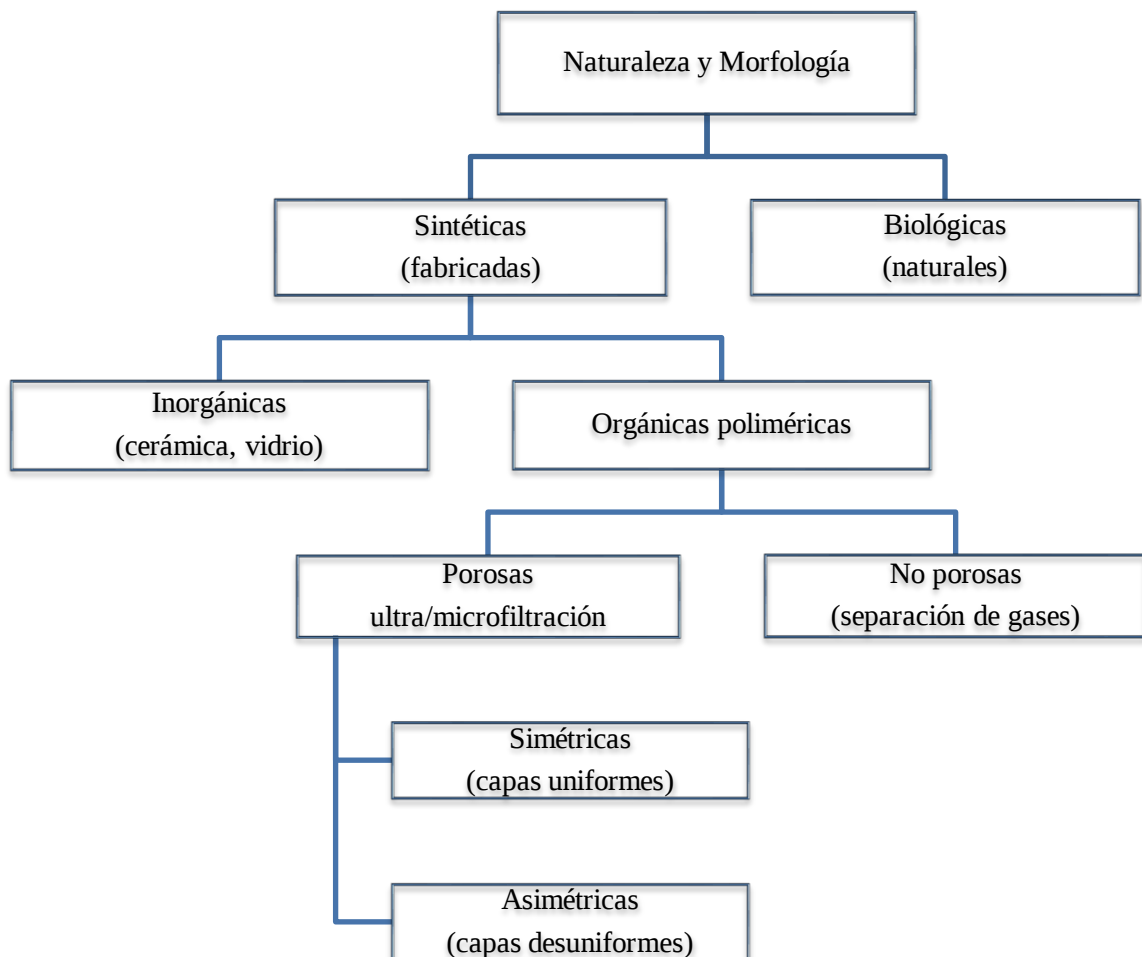


Figura 3.1: Clasificación de las Membranas

La selectividad de las membranas, o sea la capacidad de separación que cada una posee, está relacionada con las dimensiones de los poros (MULDER, 1991). Los procesos de separación por membranas en los que la presión es la fuerza impulsora para efectuar la filtración y su caracterización, son presentados en la Tabla 3.1 (SILVA, 1999). Para los sistemas de ultrafiltración, nanofiltración y osmosis inversa, la selectividad de separación no se especifica por la porosidad de la membrana, sino por la masa molar, medida en g mol^{-1} , que representa el menor tamaño molecular de las partículas que podrían ser retenidas por la membrana.

Tabla 3.1 – Clasificación de Filtración por Membranas

Tipos de filtración	Tamaño medio de poros, μm	Masa molar, g mol^{-1}	Presión, kPa
Microfiltración	0,10 – 10	-	70 – 350
Ultrafiltración	0,002 – 0,100	-	170 – 850
Nanofiltración	-	500 – 2000	500 – 1500
Osmosis inversa	-	< 500	3500 – 5000

Por lo tanto, el tipo de membrana a ser utilizada en un proceso de separación depende del tamaño y de las características de las partículas que deben ser removidas de la solución.

Después de elegir el tipo de membrana, debe ser evaluado el flujo o tasa de filtración para el sistema de separación escogido. El flujo (J) está dado por la ecuación (1):

$$J = \frac{\text{Volumen}}{\text{Área membrana} \times \text{Tiempo}} \quad (1)$$

Durante un proceso de separación por membranas, habitualmente se observa una disminución del flujo inicial a lo largo del tiempo, desarrollando un comportamiento exponencial, que tiende a estabilizarse o llegar a un estado estacionario, similar al mostrado en la Figura 3.2.

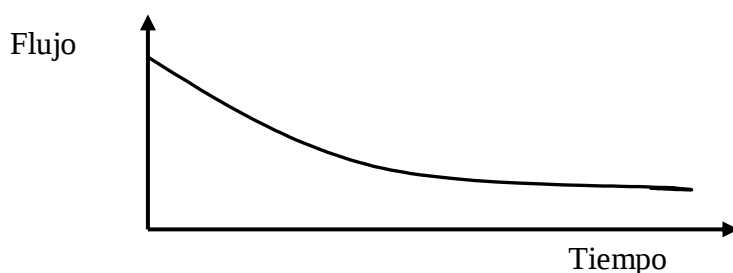


Figura 3.2 – Comportamiento del flujo en función del tiempo de filtración

El estado estacionario define el flujo que el sistema alcanzará después de estabilizados los fenómenos que llevan a la reducción de la tasa de filtración. La obstrucción es el principal problema encontrado en los procesos de filtración por membranas, el cual se puede definir como la deposición de partículas retenidas durante el proceso de filtración mismo, en la superficie e interior de los poros de las membranas.

La eficiencia de los procesos de filtración por membranas puede ser medida básicamente por dos parámetros, la selectividad y la tasa de permeabilidad o flujo. La deposición de material en la superficie e interior de los poros y la disminución de flujo son los problemas más importantes de esta tecnología. Esta obstrucción genera una disminución significativa del flujo a través de las membranas, que a su vez tiene considerable influencia en los aspectos económicos de este proceso.

El ensuciamiento y obstrucción de las membranas se caracteriza por un bloqueo gradual de los poros presentes en éstas durante el proceso de filtración, debido a la acumulación de suciedad en los poros o en la superficie de la membrana. Este fenómeno reduce gradualmente el flujo de permeado (efluente tratado), aumentando los costos por reemplazo de los módulos de filtración o la necesidad de limpieza de las membranas. De acuerdo a DEFRANCE et al. (2000), para reducir los costos debido a los cambios de los módulos de membranas, principalmente causada por la obstrucción, se deben estudiar los mecanismos principales implicados en la obstrucción de éstas y su origen, tratando de resolver o reducir estas causas.

Por otro lado la formación de la obstrucción en la membrana ocurre en dos etapas:

- La disminución del flujo inicial está influenciada por la concentración de polarización. La presencia de sustancias disueltas en la solución provoca la acumulación de solutos en la parte exterior de la membrana. Esta pared es menos permeable al agua y alta presión osmótica puede más adelante reducir aún más el flujo del permeado
- La obstrucción a largo plazo es causada por la adsorción de soluto y la deposición de partículas (pared gelatinosa y formación de un queque externo, y obstrucción interna de los poros). La alta concentración de solutos en la superficie de la membrana puede causar la precipitación y la formación de la pared gelatinosa. El material particulado se transporta a la superficie de la membrana y forma depósitos. Esa pared gelatinosa y la formación del queque reducen la permeabilidad hidráulica y flujo de permeado

Además de las técnicas para reducir la obstrucción, los sistemas de filtración son montados en módulos con diferentes configuraciones para: facilitar el montaje y ensamble; que tengan la mayor compactibilidad posible, es decir, tratar la máxima cantidad de concentrado con el menor uso de superficie y finalmente que permitan la modulación. En el mercado existen básicamente cuatro tipos principales de configuración:

- **De placas y bastidores** - una membrana plana se coloca sobre placas espaciadas por soportes. La limpieza se realiza mediante un sistema de paletas que gira sobre la membrana, provocando una fuerza de cizallamiento intensa. La operación se realiza a bajas presiones. Son fácilmente desmontables, pero disponen de una baja densidad de compactado
- **De enrollamiento en espiral** - membranas planas se intercalan con los espaciadores que contienen material de soporte, y enrolladas para formar un tubo. Este tipo de módulo puede operar a altas presiones y generalmente se usa para muestras que contienen bajos niveles de sólidos en suspensión. Son módulos muy compactos, pero el espaciador provoca que sea más susceptible a la obstrucción
- **Tubulares**—son membranas en forma de tubos que se colocan en un cilindro por las que se introduce la muestra. El permeado se recoge en un compartimiento que rodea el exterior de los tubos. El flujo de la muestra dentro de las membranas, reduce la deposición de material a lo largo de la superficie. Este sistema se utiliza cuando la muestra es viscosa o con una gran cantidad de sólidos en suspensión. Son menos compactos pero muy robustos, y pueden procesar corrientes de gran velocidad. Este tipo de membranas fue el elegido para desarrollar las pruebas a escala piloto de este trabajo

- **De fibra hueca-** la membrana está formada por fibras huecas que se reúnen en conjuntos de miles y hasta millones dentro de unos cilindros de resina endurecida que funcionan como compartimento, que opera a presiones bajas y moderadas. Una turbulencia externa se genera para minimizar los efectos de la obstrucción. Es el módulo más compacto, pero la presencia de tal cantidad de fibras hace que sean más propensas al ensuciamiento.

Los principales usos de membranas poliméricas para el tratamiento de aguas residuales de algunas áreas de proceso de la industria forestal son (GULLICHSEN et al., 1998):

- Tratamiento de los efluentes de blanqueo en plantas Kraft
- Tratamiento de aguas de recirculación en la producción de pasta mecánica
- Remoción de resinas desde efluente de plantas al sulfito
- Recuperación de lignosulfonatos
- Recuperación de pigmentos en plantas productoras de “coated paper”

Para aplicaciones orientadas al área de blanqueo, el propósito habitual es tratar el efluente de la etapa de extracción, a fin de lograr las máximas reducciones posibles de DQO, AOX y color (GULLICHSEN et al., 1998).

Por otro lado, SHARMIZA et al. (2010) encontraron que los distintos procesos de filtración con membranas han encontrado en la industria de celulosa y papel distintas áreas de aplicación o investigación tal como se muestra en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Resumen de aplicaciones frecuentes (aplicaciones directas o investigación) en la industria de celulosa y papel

Proceso de filtración por membranas	Área de investigación/aplicación
Osmosis Inversa (RO)	Efluentes de plantas papeleras; recuperación de soda cáustica; desmineralización de agua fresca; pre-hidrólisis en tratamiento de efluentes
Nanofiltración (NF)	Destintado; aguas blancas; efluentes de blanqueo; filtrados de máquina papeleras; efluentes de plantas papeleras; tratamiento de licor negro, efluentes de plantas de pulpa
Ultrafiltración (UF)	Efluentes de blanqueo; pre-hidrólisis en tratamiento de efluentes; efluentes de plantas papeleras; efluentes de plantas de pulpa; filtrados de máquina de papel; aguas blancas; efluentes de plantas de coating, tratamiento de licor negro; destintado
Microfiltración (MF)	Destintado; tratamiento de aguas blancas; tratamiento de filtrados de maquina papeleras; efluente de plantas papeleras; licor Kraft; efluentes de coating, efluente de blanqueo
Bioreactor con Membranas (MBR)	Efluentes de planta papeleras; aguas blancas; efluente de blanqueo; tratamiento de condensados

BUISSON et al. (1992), encontraron en pruebas de laboratorio que membranas de ultrafiltración y nanofiltración pueden usarse en plantas Kraft, integrando estos procesos de filtración a las restantes operaciones para el tratamiento de efluentes (ej. tratamiento biológico). BUISSON et al. (1992), encontraron además que la selección de una adecuada combinación de: tipo(s) de membrana(s) – condiciones de operación es vital para identificar la mejor aplicación UF/NF desde el punto de vista costo – efectividad en una planta de celulosa.

ÖSTEN et al. (1992), encontraron que era posible remover la DQO y AOX del efluente de blanqueo en cerca de 60% mediante membranas de ultrafiltración y remociones de 90 % del DQO y 99% para el AOX se alcanzaban usando membranas de Osmosis Inversa. La destrucción del concentrado era según ÖSTEN et al. (1992), un problema aún por resolver.

SUDHEER et al. (2009), mediante pruebas en una planta piloto, orientadas al re - uso del efluente de blanqueo encontraron mediante las pruebas UF, eficiencias de remoción de 50%, 87% y 84 % para DQO, SST y color respectivamente. También probaron membranas de

NF y RO, obteniendo valores de remoción mejores, que en el caso de RO fueron superiores al 98 % para todos los parámetros.

SUDHEER et al. (2009), concluyeron que el efluente de la etapa de extracción de blanqueo es apropiado para depurarlo mediante procesos de UF debido a su volumen pequeño en términos relativos respecto de los restantes efluentes y a la presencia o contenido de moléculas de alto peso molecular.

En Suecia, la Planta Nymölla de la empresa StoraEnso tiene instalado desde el año 1995 un sistema industrial de UF para el efluente de blanqueo, que trata 300 ton/h de efluente con una concentración de 10 mg L^{-1} de DQO, es decir, 3 tonh^{-1} de DQO. Desde su instalación, el sistema ha funcionado adecuadamente generando un total de $6 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ de concentrado y alcanzado el target de 50% de reducción de DQO (Aquious–PCI Membranes, 2011).

4.0 MATERIALES Y MÉTODOS

La investigación fue hecha en Planta Valdivia perteneciente a la empresa Celulosa Arauco y Constitución S.A, que está ubicada en la Provincia de Valdivia a 788 km. al Sur de la ciudad de Santiago de Chile. Esta planta produce celulosa Kraft blanqueada de pino y eucalipto en campañas, con una capacidad total anual de 550.000 toneladas. Las experiencias se hicieron durante los meses de agosto y noviembre de 2010 y fueron todas hechas durante producción de celulosa de pino.

4.1 Plan Experimental

A fin de cumplir adecuadamente con los objetivos planteados, el trabajo a escala piloto se desarrolló en dos etapas:

Etapal1: realizada durante el mes de agosto de 2010 y que tuvo como gran objetivo encontrar las membranas y/o configuración de éstas que tuviesen el mejor desempeño en la depuración del filtrado EOP, considerando como criterio de evaluación, básicamente el porcentaje de disminución en los parámetros de interés (AOX, DQO y color).

Etapal 2: desarrollada entre octubre y noviembre de 2010 apuntó a optimizar los parámetros fundamentales de la filtración con membranas, a saber temperatura, presión y velocidad (crossflow velocity).

Todo el trabajo experimental de las Etapas 1 y 2 fue realizado en forma batch en una planta piloto para membranas tubulares, descrita con detalle más adelante en el punto 4.3 y fabricada por la empresa PCI Membranes. Esta planta piloto fue montada en las instalaciones de Planta Valdivia por personal de las empresas Membrane Specialists LLC y SINQUIVER LTDA.

4.1.1 Plan experimental: Etapa 1

En esta etapa, como se indicó anteriormente se buscó las membranas y su combinación, que tuviesen el mejor desempeño en la remoción de los contaminantes de interés. Para ello se usó una planta piloto para membranas tubulares, descrita con detalle más adelante en el punto 4.3 y fabricada por la empresa PCI Membranes. Fueron probadas dos configuraciones, una “UF tight” y otra “UF open” seguida por una etapa de NF (ver Figura 4.1 y Figura 4.2).

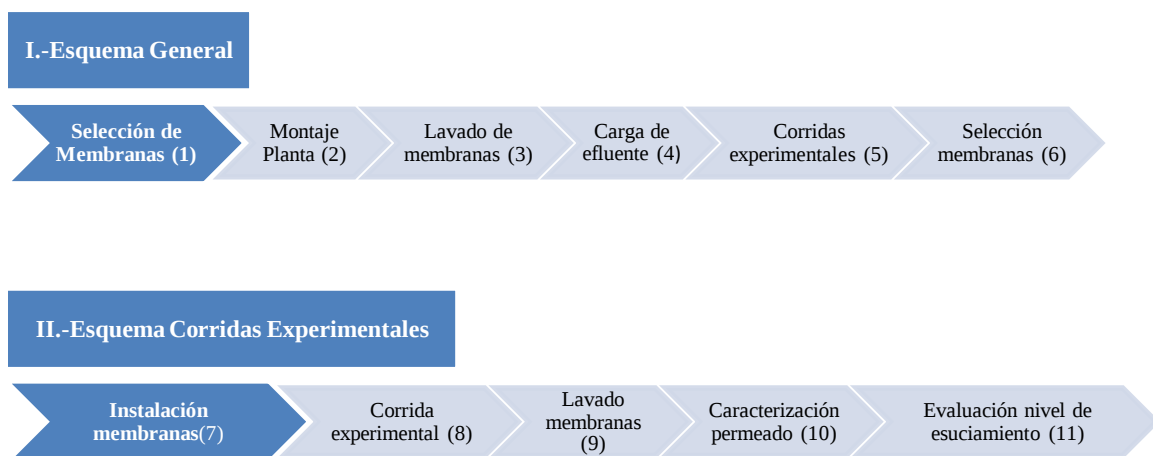


Figura 4.1: Esquema experimental, Etapa 1

Detalle de esquema experimental, presentado en la figura 4.1:

- (1) Membranas seleccionada para pruebas: UF open: FP200; UF tight: ESP04; XP197y NF: AFC 30.
- (2) Planta piloto utilizada: PCI 4 ft. long type B1 module (para membranas tubulares) .
- (3) Líquido usado para lavado en cada corrida: Solución de Ultrasil 110 (0.05 % (v/v)); pH 14.4; temperatura de 46 °C por15 min.
- (4) Batch de 250 L de filtrado EOP, temperatura inicial de filtrado de 67 °C y se le midió AOX, DQO, color.
- (5) 17 corridas experimentales en total, 5 corridas UF tight; 10 corridas UF open + NF y 2 corridas NF
- (6) Selección de membranas para usar en Etapa 2. El criterio de selección usado fue básicamente el porcentaje de remoción de contaminantes, balaceado con los costos estimados de operación.
- (7) Corridas experimentales Tight UF (5 corridas); se probaron dos membranas a distintas presiones y flujos, lo que generó diferentes VCF (factores de concentración

volumétricas, por sus siglas en inglés “Volumetric Concentration Factor”); Corridas Open UF (10 corridas); se probó una membrana UF seguida de una etapa NF a distintas presiones y flujos, lo que generó diferentes VCF; Corridas NF (2 corridas) a distintos pH).

- (8) La duración de cada corrida fue variable dependiendo de objetivo de cada corrida. En general se mantenía el sistema recirculando varias horas hasta alcanzar los valores de VCF.
- (9) Con solución de Ultrasil 110 (0.05 % (v/v)) después de cada corrida. El Ultrasil 110 es un producto comercial diseñado para limpieza que está compuesto por: Ácido Etilendiaminotetraacético Tetrasódico; Hidróxido de Sodio; 2 – Fenilpropano - 2 – Sulfonato de Sodio y Dodecylbenzenesulfonato Sódico.
- (10) Muestra de permeado y evaluación del porcentaje de remoción de AOX, DQO y color.
- (11) Corrida del sistema con agua para comparar con condición inicial y evaluar posible ensuciamiento.

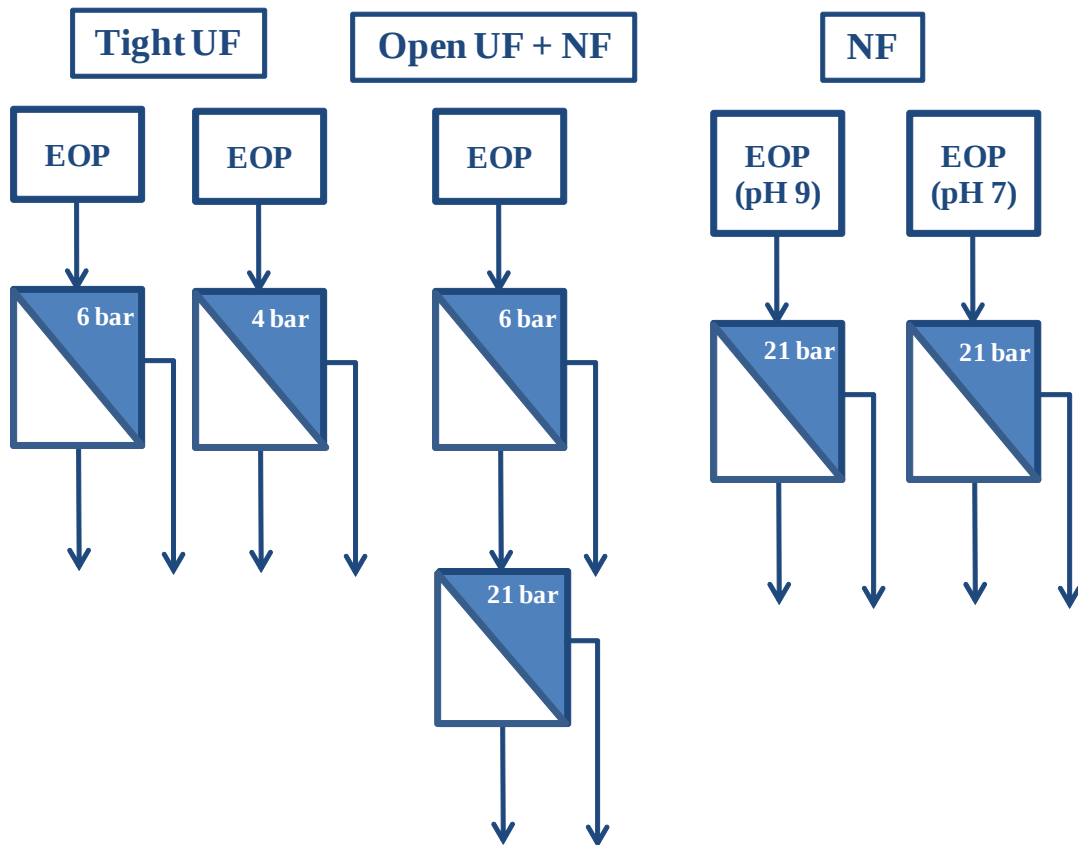


Figura 4.2: Diagrama experimento, Etapa 1

Cada corrida experimental se hizo en un periodo de 8 horas aproximadamente y se inició con una preparación del sistema, instalando membranas nuevas o lavando las de la prueba anterior, según fuera el caso. Una vez instaladas las membranas se cargó el volumen

de filtrado EOP en el “estanque de alimentación” en un volumen cercano a los 250 L. Posteriormente se daba inicio a la puesta en marcha del sistema hasta alcanzar estado estacionario. Los ajustes que se manejaban para lograr las condiciones de evaluación requeridas en cada corrida eran en primer lugar la velocidad del motor de la bomba de alimentación a las membranas, lo que permitía modificar el flujo a pasar por las membranas y en segundo lugar la presión del sistema mediante la “válvula control de presión” ubicada en la línea de concentrado. Alcanzado el estado estacionario, que en general fue después de una hora, se tomaban muestras de alimentación, concentrado y filtrado, para hacer la evaluación final de la corrida.

El ajuste del factor de concentración volumétrica (o reducción volumétrica), VCF por sus siglas en inglés (“*Volumetric Concentration Factor*”) se hizo mediante la recirculación del permeado al estanque de alimentación o almacenamiento en el estanque de permeado, es decir, si se quería aumentar el factor VCF, el permeado se disponía en estanque de permeado y si se quería mantener el factor VCF el permeado se retornaba al estanque de alimentación.

Para los casos en que se evaluó membranas de UF y NF el esquema experimental fue equivalente, salvo que en las corridas UF se ajustaba el tiempo de manera tal de que en los mismos equipos y durante la tarde se pudiera evaluar la membrana NF. En estos casos se guardó el permeado de la etapa UF para usarlo durante la tarde del mismo día como alimentación de la etapa NF.

Los VCF alcanzados, que se muestran en la Tabla 4.1 siguiente fueron variables y dependientes de la configuración elegida; tipos de membranas probadas y condiciones de operación (presión).

Tabla 4.1: Valores de Presión y Factores de Concentración Volumétrica de las membranas durante Etapa 1

Configuración	Membranas	Presión (bar)	VCF alcanzado
Tight UF	ESP04	6.0	27.8
		20.0	10.0
	XP197	5.5	10.0
		20.0	46.7
Open UF	FP200 + AFC30	1.6 + 21.0	40.0 + 13.1
		1.0 + 41.0	40.0 + 10.7
		3.4 + 19.8	64.0 + 16.0
		3.4 + 19.8	60.0+ 13.3
		3.4 + 20.3	36.7 + 20.0
		3.6 + 20.3	64.2 + 32.0
		3.8 + 20.3	19.8 + 3.6
		3.8 + 20.3	14.0 + 34.0
		3.8 + 20.3	15.0 + 32.0
NF	AFC30	20.5	26.3
		20.5	27.5

4.1.2 Programa experimental: Etapa 2

En la segunda etapa se usó la misma planta piloto utilizada en la Etapa 1, descrita con detalle más adelante en el punto 4.3 y, pero solo configurada con la opción de UF (ver figura 4.3). La membrana utilizada fue la de mejor desempeño en la Etapa 1.

Los tres parámetros operacionales claves en la filtración con membranas tipo “UF tight” son presión, temperatura y velocidad de flujo tangencial (crossflow velocity). En esta etapa se hicieron pruebas a distintas presiones y tres diferentes flujos tangenciales, no considerando la variable temperatura. Lo anterior porque el filtrado durante las pruebas tendía a enfriarse y no se quiso sofisticar la planta piloto con un sistema de calefacción.

Para la limpieza de las membranas después de las corridas experimentales se usó una solución de lavado al 0,05% (v/v) de Ultrasil 110 a pH 14.4, temperatura de 46°C y por 15 minutos. El Ultrasil 110 es un producto comercial diseñado para limpieza que está compuesto

por: Ácido Etilendiaminotetraacético Tetrasódico; Hidróxido de Sodio; 2 – fenilpropano - 2 – sulfonato de sodio y Dodecibencenosulfonato sódico.

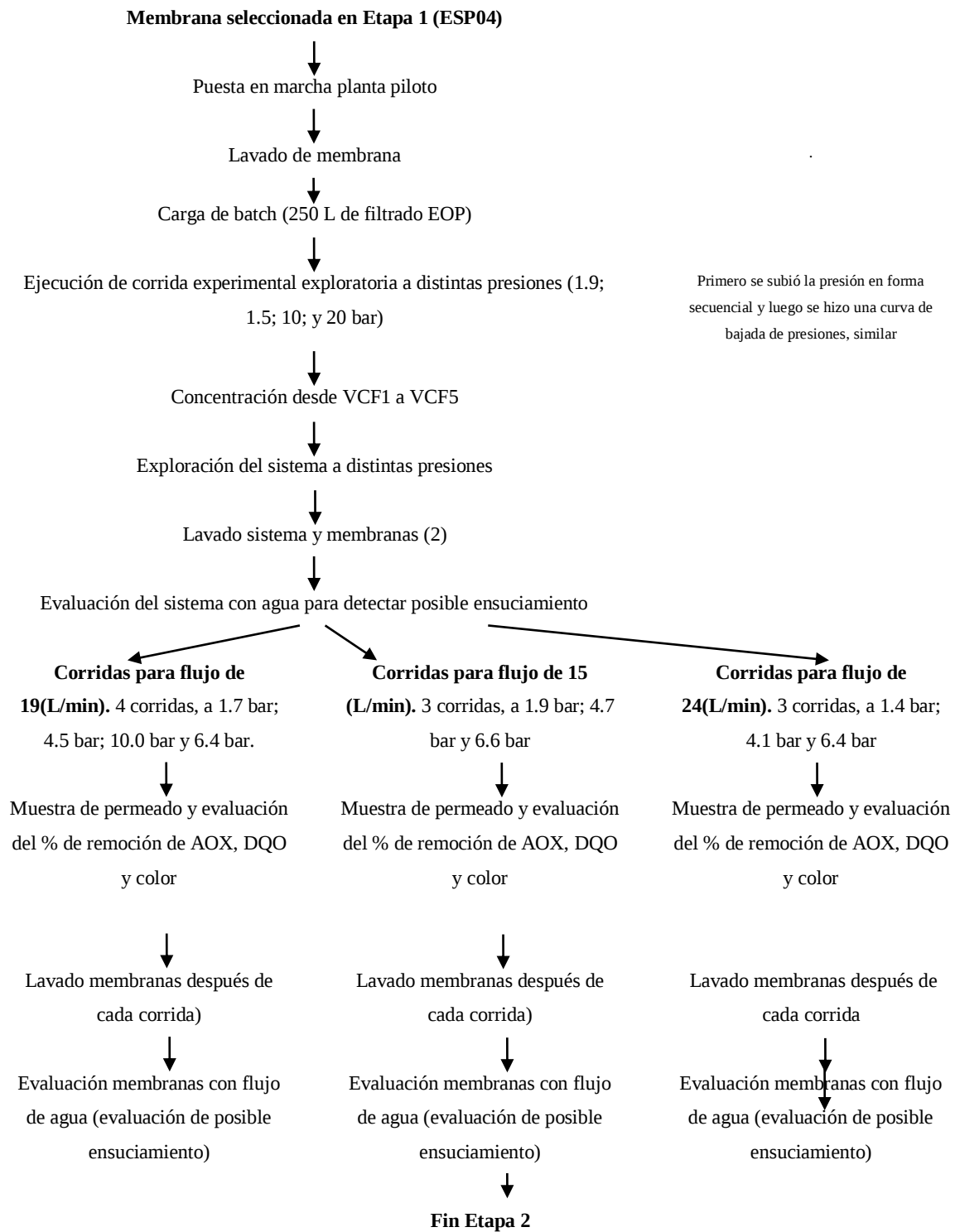


Figura 4.3: Esquema experimento, Etapa 2

4.2 Efluente EOP

El efluente utilizado provino directamente del proceso productivo de Planta Valdivia. Este efluente corresponde al generado en la etapa alcalina de la secuencia de blanqueo que corresponde a una D_0 (EOP) $D_1 D_2$.

De acuerdo a las características del proceso de Planta Valdivia, el filtrado EOP (190 L s^{-1}), con un pH del orden de 10 y una temperatura cercana a 70°C , representa aproximadamente el 50 % del flujo total del área de blanqueo. Lo anterior, sumado a que en el filtrado EOP los valores de DQO están en el orden de 1500 a 2000 mg L^{-1} y los de color en el orden de 400 a 855 mg L^{-1} , hacen que esta corriente de proceso sea adecuada para proyectos de reducción de carga contaminante mediante medidas internas.

El volumen de filtrado inicial utilizado en cada corrida experimental fue de 250 L aproximadamente, con una temperatura cercana a los 70°C y las características de DQO y color en promedio fueron: DQO: 1500 a 2000 mg L^{-1} y Color: 400 a 855 mg L^{-1} .

4.3 Planta Piloto

Para todas las pruebas se usó una planta piloto fabricada por la empresa PCI Membranes (Figura 4.4), específicamente un módulo de tipo B1 de 4 pies de largo. Este módulo tiene una trayectoria de flujo única de 18 tubos x 4 pies de longitud (ver Figura 4.5), cada uno de diámetro $\frac{1}{2}$ ". El módulo B1 de 4 pies tiene dos extracciones de filtrado, cuyo colector puede trabajar ya sea lleno o vacío.

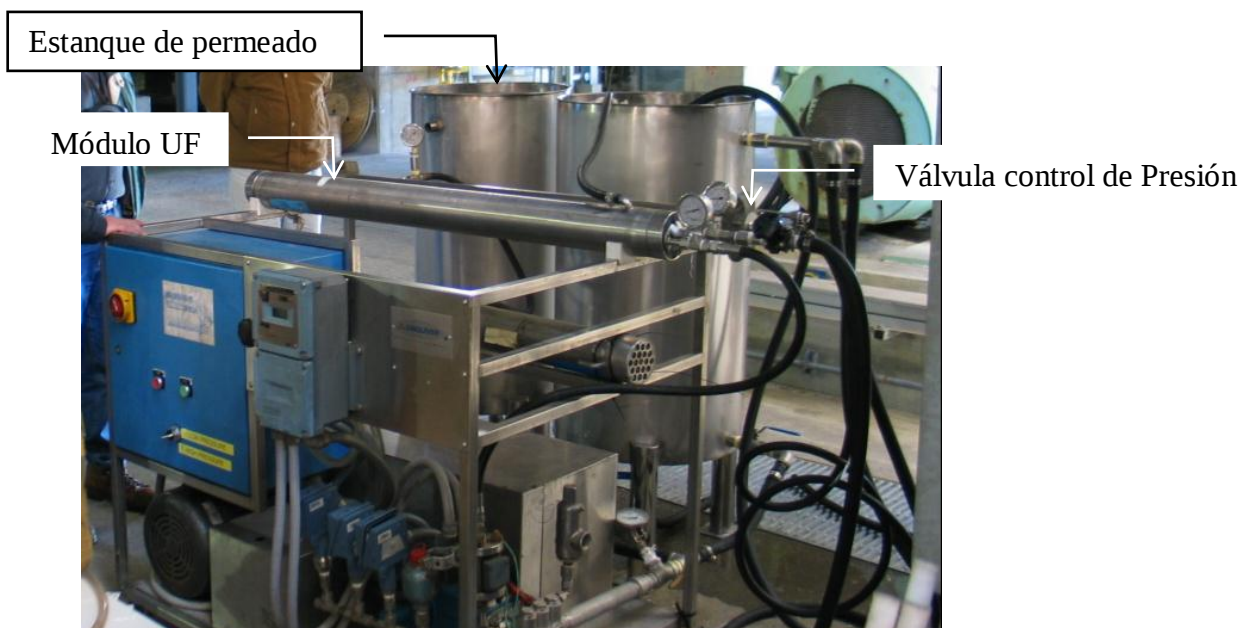


Figura 4.4: Foto de planta piloto usada para pruebas experimentales de Etapas 1 y 2



Figura 4.5: Módulo contendor de las membranas

La alimentación al sistema se hizo con una bomba de desplazamiento positivo que tiene un variador de velocidad mecánico que permite alcanzar presiones de operación en el rango de 40 a 600 psi. El accionamiento de la bomba se fijó en 15 L min^{-1} en algunos casos, 19 L min^{-1} , 24 L min^{-1} y 30 L min^{-1} para otros. Con membranas tubulares de una sola pasada, la

bomba de alimentación operando a los distintos flujos dio distintas velocidades tangenciales, las que pueden verse en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Flujo bomba de planta piloto vs velocidades tangenciales en las membranas

Flujo tangencial (L min^{-1})	Velocidad tangencial (m s^{-1})
15	2.05
19	2.60
24	3.30
30	4.10

Una válvula de alivio y un amortiguador de vibraciones fueron instaladas aguas abajo de la bomba. Manómetros se instalaron a la entrada y salida del módulo.

La presión de trabajo fue controlada por ajuste manual de una válvula en la línea de concentrado. La planta piloto fue equipada con un indicador de temperatura instalado en la línea de alimentación. Los volúmenes de permeado y su caudal se midieron con probetas y cronómetros. El volumen de alimentación y permeado en el estanque fueron medidos mediante la inmersión de reglas graduadas.

Las pruebas se llevaron a cabo ya sea como un batch con relleno o como un batch puro con la velocidad de flujo generada por la bomba de desplazamiento positivo. El concentrado vuelve al estanque batch y el permeado se retira del circuito de recirculación en la parte de las pruebas correspondiente a la concentración. El permeado fue devuelto al estanque de alimentación durante las pruebas a distintas presiones y durante las etapas de limpieza. El permeado de las membranas de “UF tight” y “UF open” se recogió en un segundo estanque, ya sea como materia prima para las pruebas de NF (ver Figura 4.6) o para acumular muestras representativas para análisis químico. Como en la Etapa 2 sólo se usó una configuración UF, el estanque de permeado sirvió para acumular las muestras representativas para evaluar con posterioridad los niveles de remoción de contaminantes (ver figura 4.7).

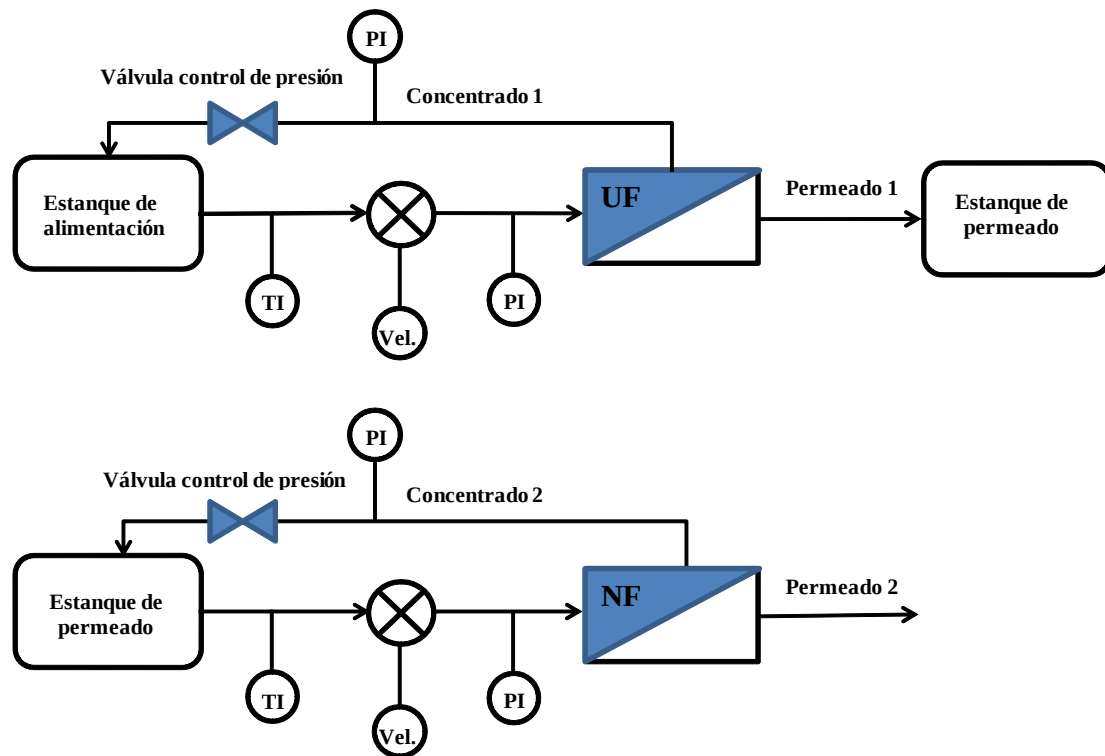


Figura 4.6: Esquema de planta piloto para Etapa 1

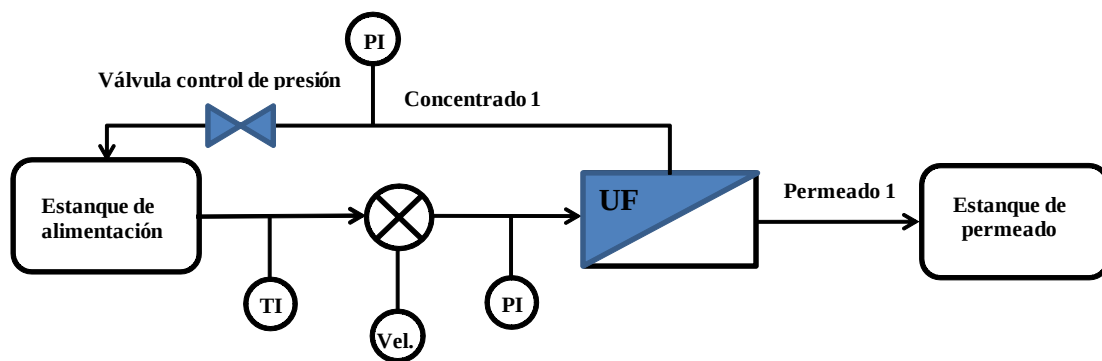


Figura 4.7: Esquema de planta piloto para Etapa 2

Las membranas que se probaron en ensayos fueron los siguientes:

Etapa 1:

UF:

UF Tight:

- ESP04: una membrana de polietersulfonato con un MWCO nominal (molecular weight cut-off por sus siglas en inglés) de 4000 g mol^{-1} , tolerantes a sustratos de pH alto, aptas para presiones de hasta 30 bar y temperaturas de 65°C
- XP197: membrana experimental, de material no declarado (no público) con un MWCO nominal de 1500 g mol^{-1} y tolerante a sustratos de alto pH

UF Open:

- FP200: es una membrana de PVDF (polifluoruro de vinilideno) con un MWCO de $200.000 \text{ g mol}^{-1}$, tolerantes a sustratos de pH altos, presiones de hasta 10 bar y temperaturas de 80°C

NF

- AFC30: es una membrana de poliamida con un MWCO de 350 g mol^{-1} , tolerantes a sustratos de pH altos, presiones de hasta 60 bar y temperaturas de 60°C

Etapas 2

- ESP04: membrana de polietersulfonato con un MWCO nominal (molecular weight cut-off por sus siglas en inglés) de 4000 g mol^{-1} , tolerantes a sustratos de pH alto

4.4 Caracterización de Efluentes

La caracterización de las corrientes de entrada y salida a la planta piloto se hizo en los laboratorios de Planta Valdivia y también en laboratorios externos acreditados en cada uno de los métodos analíticos utilizados. En la Tabla 4.3 se indica cada parámetro medido y en la segunda columna los métodos internos usados por Planta Valdivia. En la tercera columna de la misma tabla se indica el código y nombre de las normas de referencia utilizadas tanto por Planta Valdivia como por los laboratorios externos, que corresponden en general a “Normas Chilenas” y “Standard Methods”.

TABLA 4.3: Procedimientos analíticos usados para evaluar el desempeño de las membranas

Parámetros	Método Interno	Norma de Referencia
AOX	03.202.184 Determinación de Halógenos Orgánicos Adsorbibles	Norma ISO 9562. 2004 – Water Quality – Determination of Adsorbable Organically Bound Halogens (AOX)
COLOR	03.202.178 Determinación de Color en Aguas	2120 C. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Edition
Demanda Bioquímica de Oxígeno	03.202.180 Determinación de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	Norma NCh 2313/5 of 2005 Aguas Residuales Parte 5 Determinación de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO5).
Demanda Química de Oxígeno	03.202.181 Determinación de Demanda Química de Oxígeno en Aguas Residuales, Subterráneas y Superficiales	Norma NCh 2313/24. Of. 1997 Aguas residuales Parte 24: Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO). 5220 A. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Edition
Sólidos Suspendidos Totales	03.202.198 Determinación de Sólidos Suspendidos Totales Secados 103 - 105 °C en Aguas Residuales	Norma NCh 2313/3. Of. 1995: Aguas residuales – Determinación de Sólidos Suspendidos Totales Secados a 103°C-105°C.
Sulfatos	03.202.200 Determinación de Sulfato Disuelto por Gravimetría en Aguas Residuales	NCh 2313/18.Of 1997 Métodos de Análisis Parte 18 – Determinación de Sulfato por calcinación de Residuo. 4500 - SO_4^{2-} - C. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Edition

5.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Etapa1

5.1.1 Remoción de Contaminantes

5.1.1.1 Remoción de DQO

En la Tabla 5.1 se observan los valores de DQO de entrada, es decir del filtrado EOP alimentado a la planta piloto versus el valor de DQO de salida o dicho de otra forma del permeado. A pesar que los valores de reducción específicos pueden verse en detalle en Fig. 5.1 más adelante, se observa que los valores alimentados están en el rango 1500 mg L^{-1} a 2000 mg L^{-1} aproximadamente y los de salida en el rango 400 mg L^{-1} a 850 mg L^{-1} . Debido a que el desarrollo de la Etapa 1 duró varias semanas se ocupó filtrado de diferentes días de operación, razón por la cual las características de “Entrada” de éste, entre ellas la DQO, difieren de un día a otro o de una corrida a otra.

Tabla 5.1: Concentración de DQO en la alimentación (Entrada) vs concentración de DQO en el permeado (Salida)

Configuración Membranas(s)	DQO (mg L^{-1})	
	Entrada	Salida
UF Tigh(ESP04, 6 bar)	1.620	755
UF Tigh(ESP04, 21 bar)	1.622	579
UF Tigh(XP 197, 6 bar)	880	769
UF Tigh(XP 197, 21 bar)	2.096	853
UF open + NF (FP200+AFC30 , 2+21 bar)	7.518(*)	639
NF (AFC30, pH 9)	1.545	397
NF (AFC30, pH 7)	1.939	570

(*): valor considerado outlayer

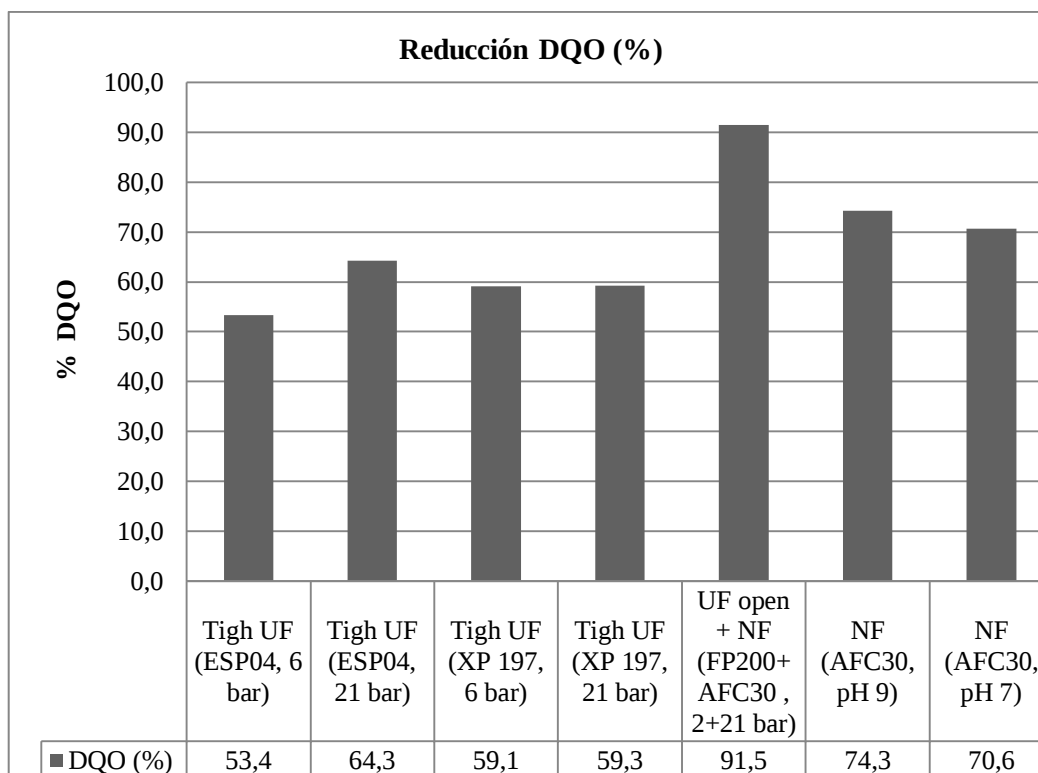


Figura 5.1: Porcentaje de remoción de DQO

Los porcentajes de remoción de DQO mostrados en la Figura 5.1 corresponden a análisis hechos sobre la muestra resultante de permeado o las muestras de permeado en aquellos casos en que se hizo más de una corrida con las mismas membranas. De la Figura 5.1 se observa que en términos generales se da la lógica de que a menores MWCO (molecular weight cut-off por sus siglas en inglés), es decir, a tamaños de poro más pequeños, mayor es el nivel de remoción de los contaminantes.

Por otro lado, en el caso de la configuración UF Tight, la membrana XP 197 no muestra diferencias o mejoras en términos de remoción de DQO, al operar a 6 bar u operar a 21 bar. A diferencia de lo anterior la membrana ESP04 sí muestra una mejora en el porcentaje de remoción de DQO cercana al 10 % al subir la presión de 6 bar a 21 bar.

La mayor remoción de DQO equivalente a 91.5 % se logró con el sistema UF Open (2 bar) + NF (21 bar). Obviamente deberá verse si esta mejora compensa los costos asociados a una configuración más compleja y mayores presiones.

Otro hecho relevante de destacar es que la membrana XP197 que tiene un MWCO de 1500 G mol⁻¹, valor menor que los 4000 G mol⁻¹ que tiene la otra membrana UF Tight (ESP04), tiene a 21 bar un desempeño inferior en un 8% aproximadamente.

5.1.1.2 Remoción de Color

En la Tabla 5.6 se observan los valores de Color de entrada, es decir del filtrado EOP alimentado a la planta piloto versus el valor de Color de salida (permeado). Los valores de reducción específicos pueden verse en detalle en Fig. 5.2. Se observa que los valores alimentados tiene una variabilidad importante, que se explica por condiciones del propio proceso de blanqueo de la fábrica, ya que las muestras de filtrado corresponden a distintos días de operación y están en el rango 170 mg L^{-1} a 600 mg L^{-1} . Los valores de salida están en el rango de 10 mg L^{-1} a 80 mg L^{-1} aproximadamente.

Tabla 5.6: Concentración de Color en la alimentación (entrada) vs concentración de Color en el permeado (salida)

Configuración Membranas(s)	Color(mg L^{-1})	
	Entrada	Salida
Tigh UF (ESP04, 6 bar)	435	57
Tigh UF (ESP04, 21 bar)	435	27
Tigh UF (XP 197, 6 bar)	570	73
Tigh UF (XP 197, 21 bar)	612	79
UF open + NF (FP200+AFC30 , 2+21 bar)	173	9
NF (AFC30, pH 9)	557	39
NF (AFC30, pH 7)	606	43

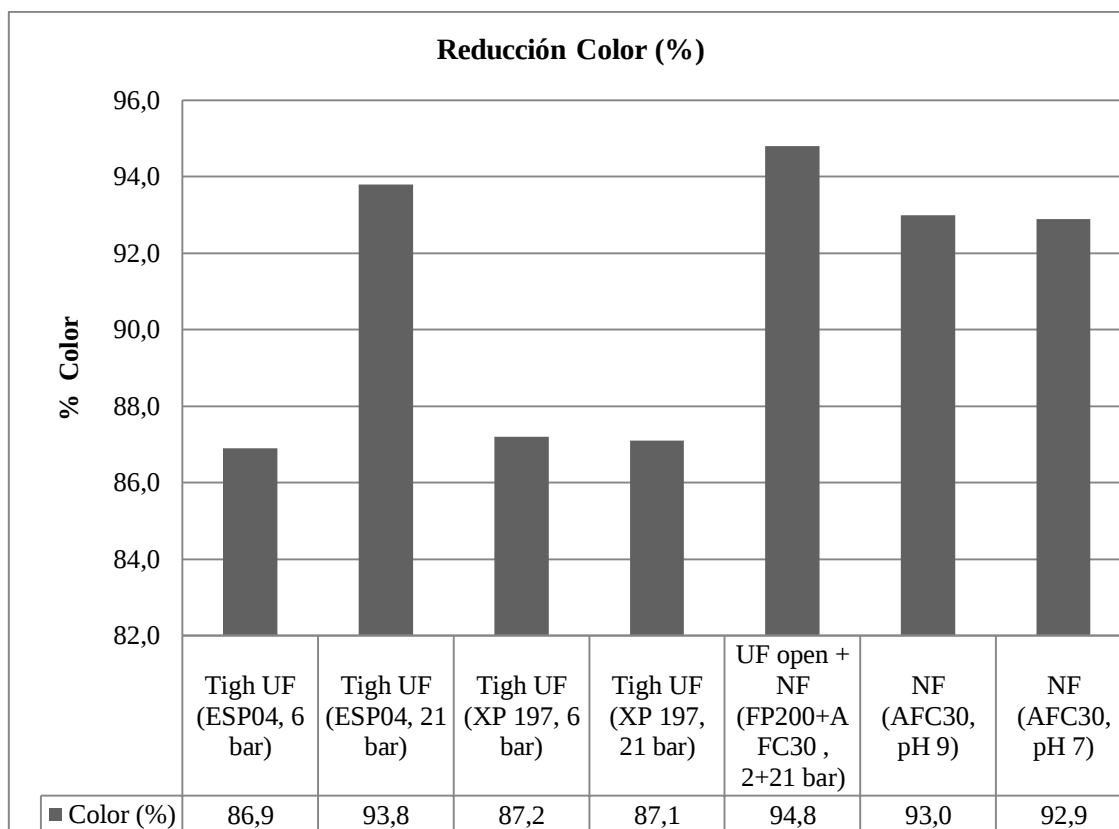


Figura 5.2: Porcentaje de remoción de color

De la Figura 5.2 se observa que la remoción del parámetro color es en general muy buena, alcanzando en todos los casos valores superiores a 86 % de remoción y llegando hasta 95 %, independiente de la configuración o condiciones de presión. También se da la lógica en el nivel de remoción, relacionado con el tamaño de poros, aunque destaca positivamente la membrana UF Tight, ESP04 que tiene un comportamiento similar a las membranas NF.

5.1.1.3 Remoción de AOX

En la Tabla 5.7 se observan los valores de AOX de entrada, es decir del filtrado EOP alimentado a la planta piloto versus el valor de AOX de salida (permeado). Los valores de reducción específicos pueden verse en detalle en Fig. 5.3 más adelante, sin embargo se observa que los valores alimentados tienen una baja variabilidad y están en el rango $5,1 \text{ mg L}^{-1}$ a $5,9 \text{ mg L}^{-1}$. Los valores de salida tienen la variabilidad que es propia de la efectividad del tipo de membranas y está en el rango de $1,7 \text{ mg L}^{-1}$ a $4,7 \text{ mg L}^{-1}$ aproximadamente.

Tabla 5.7: Concentración de AOX en la alimentación (entrada) vs concentración de AOX en el permeado (salida)

Configuración Membranas(s)	AOX (mg L^{-1})	
	Entrada	Salida
Tigh UF (ESP04, 6 bar)	5,9	2,9
Tigh UF (ESP04, 21 bar)	5,9	1,7
Tigh UF (XP 197, 6 bar)	5,9	3,6
Tigh UF (XP 197, 21 bar)	5,1	4,7
UF open + NF (FP200+AFC30 , 2+21 bar)	5,9	0,7
NF (AFC30, pH 9)	(1)	(1)
NF (AFC30, pH 7)	(1)	(1)

(1): mediciones no realizadas

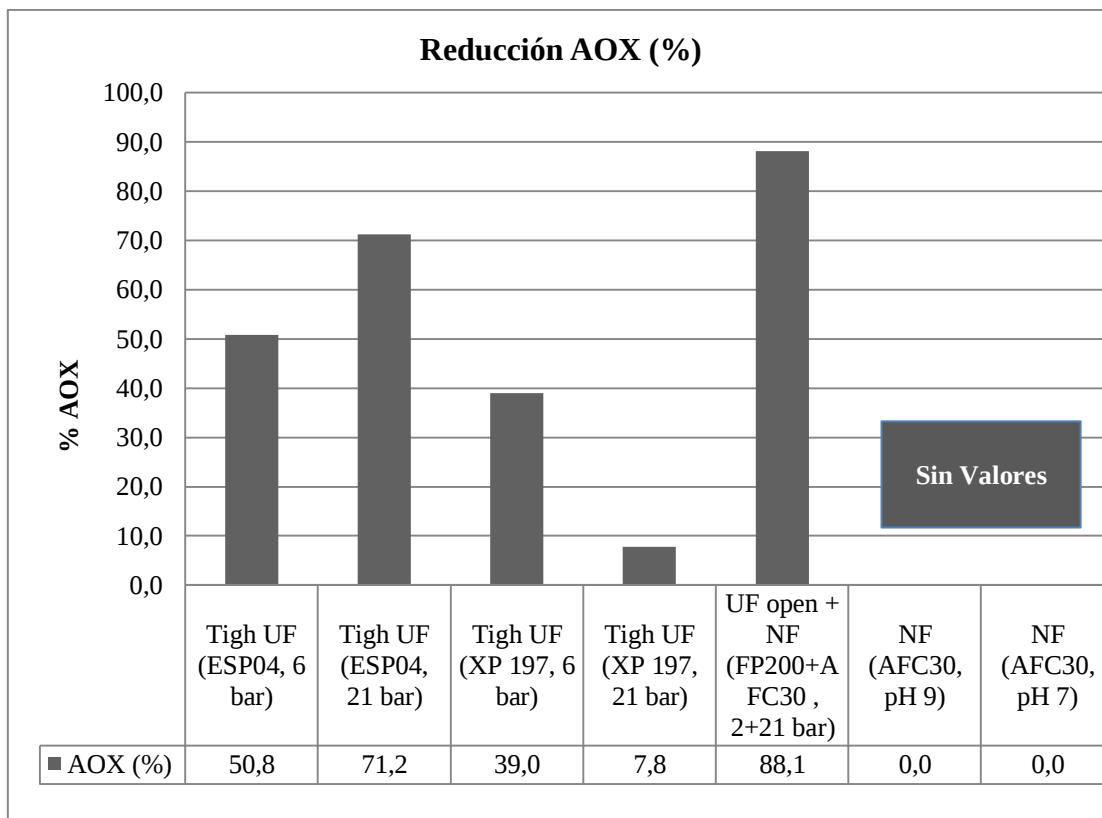


Figura 5.3: Porcentaje de remoción de AOX

La remoción de AOX muestra un comportamiento lógico para la membrana ESP04, es decir a mayor presión de operación, mayor es el porcentaje de remoción. Para la membrana XP 197 la tendencia esperada no se da sino que por el contrario, tiene inferior desempeño a 21 bar que el que tuvo a 6 bar.

La configuración open UF + NF tiene el más alto nivel de remoción alcanzado un valor de 88.1 %

5.1.2 Flujo

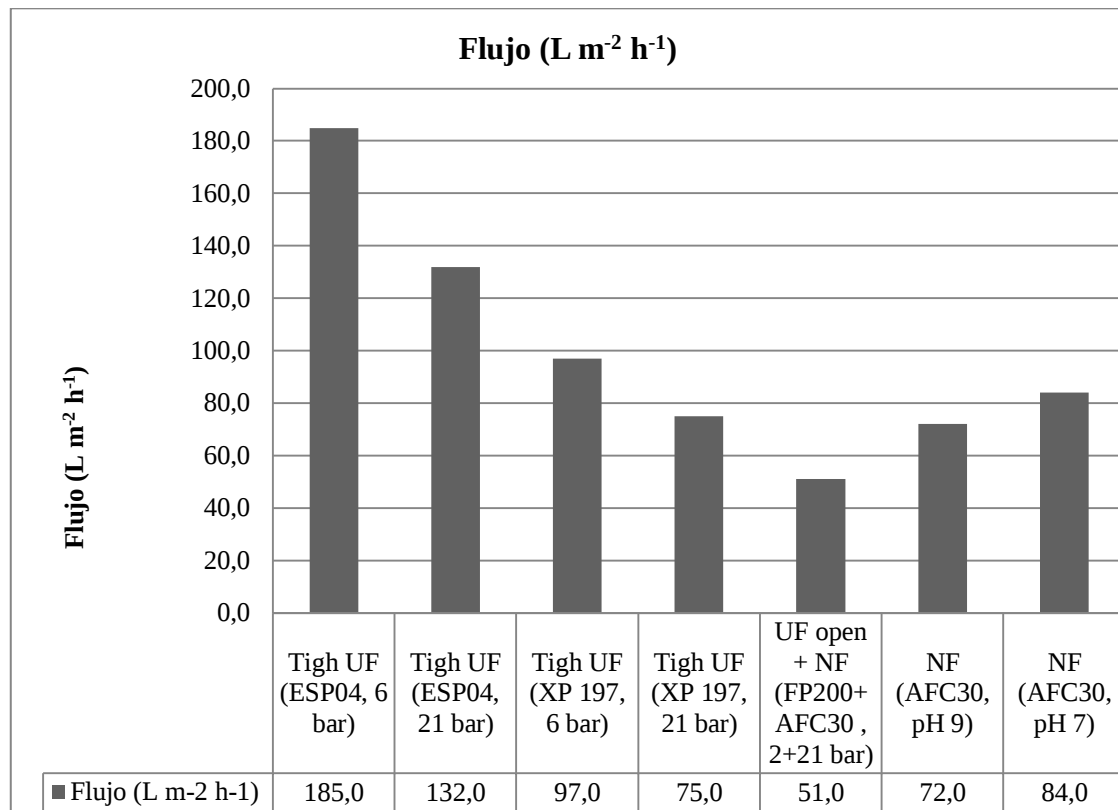


Figura 5.4: Flujos

Se observa bastante dispersión en el comportamiento de los flujos, sin embargo en general la tendencia es clara en el sentido de que a mayor presión menor es el flujo por unidad de área, esto básicamente porque aumenta el nivel de ensuciamiento.

5.1.3 Datos para flujo de agua

Tal como se indicara con anterioridad, después de cada corrida experimental de la Etapa 1, se lavó las membranas con una solución 0.05 % (v/v) de Ultrasil 110 a fin de poder evaluar después de lavado el nivel de ensuciamiento de las membranas detectando de esta forma cualquier problema de “fouling”. Las condiciones de cada lavado fueron variables y fluctuaron en los siguientes rangos aproximados: Temperatura: 60 – 70 °C, salvo un par de corridas que se hizo entre 40 y 50 °C; Tiempo de lavado: 15 – 30 minutos; pH de lavado: 8.8

– 10.8. Después del lavado, cada membrana se evaluó con agua a una presión determinada, obteniéndose en cada caso, flujos que al compararse con el flujo inicial de la membrana permiten determinar posibles problemas de ensuciamiento. Los resultados de estas evaluaciones para cada membrana se muestran en las tablas 5.8, 5.9 y 5.10 siguientes:

Tabla 5.8: Datos de flujo para agua para la membrana ESP04 (UF tight)

Fecha	AMP (bar)	Temperatura (°C)	Flujo ($L\ m^{-2}h^{-1}$)	Observación
03-08-10	6.9	17	128	Inicial
03-08-10	6.9	17	125	Después de la corrida y limpieza
04-08-10	6.9	17	115	Después de la corrida y limpieza
05-08-10	6.9	13	88	Después de corrida a 300 psi y limpieza

Nota: AMP: Presión media de módulo de filtración (por sus siglas en inglés “average module pressure”)

Tabla 5.9: Datos de flujo para agua para la membrana XP197 (UF tight)

Fecha	AMP (bar)	Temperatura (°C)	Flujo ($L\ m^{-2}h^{-1}$)	Observación
12-08-2010	6.2	14	21.3	Inicial
12-08-2010	6.2	16	21.3	Después de la corrida y limpieza
13-08-2010	6.2	14	20.8	Después de corrida a 300 psi, y limpieza
16 y 17/08/10	6.2	16	21.3	Después de corrida a 300 psi, y limpieza

Tabla 5.10: Datos de flujo para agua para la membrana FP200 (UF open)

Fecha	AMP (bar)	Temperatura (°C)	Flujo (L m ⁻² h ⁻¹)	Observación
06-08-2010	1.4	12	356	Inicial
06-08-2010	1.4	15	294	Después de la corrida y limpieza
09-08-2010	1.4	(1)	235	Después de la corrida y limpieza
10-08-2010	1.0	15	261	Después de la corrida y limpieza
11-08-2010	1.4	14	288	Después de la corrida y limpieza
18-08-2010	1.4	14	208	Después de la corrida y limpieza
19-08-2010	1.4	15	276	Después de la corrida y limpieza
20-08-2010	1.4	15	284	Después de la corrida y limpieza
23-08-2010	1.4	14	276	Después de la corrida y limpieza
24-08-2010	1.4	14	248	Después de la corrida y limpieza
25-08-2010	1.4	16	252	Después de la corrida y limpieza

Nota (1): no se registró este valor.

Tabla 5.11: Datos de flujo para agua para la membrana AFC30 (NF)

Fecha	AMP (bar)	Temperatura (°C)	Flujo (L m ⁻² h ⁻¹)	Observación
06-08-2010	22.1	16	85	Inicial
11-08-2010	20.7	14	71	Después de la corrida y limpieza
18-08-2010	20.7	16	59	Después de la corrida y limpieza
19-08-2010	20.7	17	69	Después de la corrida y limpieza
20-08-2010	20.7	16	69	Después de la corrida y limpieza
23-08-2010	20.7	16	59	Inicial (nuevo set de membranas)
23-08-2010	20.7	16	56	Después de la corrida y limpieza
24-08-2010	20.7	16	53	Después de la corrida y limpieza
25-08-2010	20.7	17	61	Después de la corrida y limpieza
26-08-2010	20.7	17	64	Después de la corrida y limpieza
27-08-2010	20.7	16	64	Después de la corrida y limpieza

Los datos de las tablas anteriores para las membranas probadas ESP04; XP197; FP200 y AFC30 muestran que no hay diferencias relevantes en los flujos iniciales y los alcanzados con posterioridad a la realización de las corridas experimentales (después de los respectivos lavados), lo que indicaría que no existen problemas evidentes de limpieza o ensuciamiento de las membranas. Basados en los resultados obtenidos para las membranas probadas, es decir el nivel de reducción en los parámetros de interés (color, DQO y AOX) y considerando además los potenciales costos de operación y mantención de un sistema a escala industrial, se decidió realizar pruebas durante la Etapa 2 sólo con la membrana ESP04.

5.2 Etapa 2

5.2.1 Remoción de Contaminantes

La Tabla 5.12 muestra que para la membrana ESP04, la remoción de los parámetros Color y DQO no son significativamente distintas para los diferentes rangos de presión probados y velocidades tangenciales del flujo, producidas por el caudal de operación de la planta piloto. Los rangos de presión a los que se trabajó fueron en promedio 1.65 bar (bajo); 4.4 bar (medio) y 6.5 bar (alto). Los resultados obtenidos para la remoción de AOX son insuficientes para confirmar o descartar los resultados de la Etapa 1, razón por la cual no se presentan

Tabla 5.12: Remoción de contaminantes para membrana ESP04 durante Etapa 2

VCF	Presión	Caudal (L min ⁻¹)	AOX (%)			Color (%)			DQO (%)		
			Alimen. mg L ⁻¹	Perm. mg L ⁻¹	% Rem. %	Alimen. mg L ⁻¹	Perm. mg L ⁻¹	% Rem. %	Alimen. mg L ⁻¹	Perm. mg L ⁻¹	% Rem. %
31,2	media	19,0	8,6	3,3	62%	996,0	106,0	89%	2050,0	869,0	58%
71,0	alta	19,0	(1)	(1)	(1)	955,0	76,0	92%	2004,0	906,0	55%
34,0	baja	15,0	(1)	(1)	(1)	989,0	74,0	93%	2080,0	779,0	63%
42,0	media	15,0	(1)	(1)	(1)	712,0	84,0	88%	1638,0	760,0	54%
32,5	alta	15,0	(1)	(1)	(1)	645,0	66,0	90%	1772,0	767,0	57%
10,8	baja	24,0	(1)	(1)	(1)	795,0	58,0	93%	1995,0	690,0	65%
95,0	media	24,0	(1)	(1)	(1)	859,0	102,0	88%	2028,0	932,0	54%

Nota (1): Los resultados obtenidos para la remoción de AOX son insuficientes para confirmar o descartar los resultados de la Etapa 1, razón por la cual no se presentan

5.2.2 Datos para flujo de agua en Etapa 2

La Tabla 5.13 siguiente muestra que la membrana ESP04 manifestó algunas pérdidas de flujo durante las primeras cinco corridas aprox. Sin embargo el flujo se estabilizó en las corridas siguientes. Las pérdidas de flujo de agua se explican principalmente por la compactación de las membranas ya que ellas estuvieron sometidas a elevadas temperaturas y presiones durante las primeras (5) corridas. La estabilidad relativa alcanzada en las corridas siguientes confirman que el mecanismo de limpieza usado fue exitoso y además que la membrana no tuvo problemas de ensuciamiento que hayan sido irreversibles ya que los flujos están dentro del orden de magnitud aceptable industrialmente.

Tabla 5.13: Datos de flujo para agua para la membrana ESP04 (UF tight)

Fecha	AMP (bar)	Temperatura (°C)	Flujo (L m ⁻² h ⁻¹)	Observación
21-08-2010	6.5	18	144	Inicial
21-08-2010	6.5	18	139	Después de la corrida y limpieza
22-08-2010	6.5	16	133	Después de la corrida y limpieza
25-08-2010	6.5	20	125	Después de la corrida y limpieza
26-08-2010	6.5	18	123	Después de la corrida y limpieza
27-08-2010	6.5	17	120	Después de la corrida y limpieza
28-08-2010	6.5	15	112	Después de la corrida y limpieza
29-08-2010	6.5	18	115	Después de la corrida y limpieza
02-11-2010	6.5	15	117	Después de la corrida y limpieza
03-11-2010	6.5	16	115	Después de la corrida y limpieza
04-11-2010	6.5	16	112	Después de la corrida y limpieza

6.0 CONCLUSIONES

6.1 Conclusiones Etapa 1

Con las membranas ESP04 (UF tight) se obtuvo aproximadamente 85.0% de remoción de color a 6.2 bar de presión de trabajo y remoción del 95.0 % del color a una presión de trabajo de 20.0 bar.

A pesar de ser nominalmente para pesos moleculares de corte más bajos (Molecular weight cut – off (MWCO) de 1500 g mol^{-1}) las membranas XP197 no tuvieron mejor desempeño que la membrana ESP04 (MWCO de 4000 g mol^{-1}). Las membranas XP197 dieron flujos más bajos (80% aprox. más bajos) sin mejoras concretas en la remoción de AOX, color o DQO.

Las membranas ESP04 dieron aprox. 54.0 % de remoción de DQO a 6.0 bar y aprox. 64.0% de remoción a 20.0 bar.

Presiones de trabajo altas con las membranas ESP04 resultaron en tasas de flujo más bajas.

Hay una alta dispersión de los datos de flujo para las membranas FP200 (UF open), pero en general son flujos altos, de $200 \text{ L m}^{-2}\text{h}$ a casi $500 \text{ L m}^{-2}\text{h}$ (corregida a 60°C). El VCF parece tener poco efecto sobre la tasa de flujo (hasta aprox. $64 \times \text{VCF}$).

Se alcanzó una alto VCF con ambos sistemas de ultrafiltración (UF tight y UF Open) con pocos cambios en la caída de presión a través del módulo de 4 pies, B1. Esto sugiere que la "configuración tubular de media pulgada, independientemente del tipo de membrana de UF, es capaz de lograr VCF altos (100x o mejores) con este filtrado EOP.

Con las membranas de Nanofiltración (NF), AFC30 se obtuvo alta remoción de color, cercana a: 98.0-99.0%.

Las membranas de NF (AFC30) dieron remociones de DQO altas, en el rango de 51.0 % a 91.0 %, sin embargo, parece que una membrana NF de corte más bajo o incluso una membrana RO para agua salada sería necesaria para alcanzar niveles de remoción cercanos a 95.0 a 96.0% de DQO.

Los datos de flujo de agua para todos los tipos de membrana indican que no hubo problemas asociados a suciedad/incrustaciones en las condiciones vistas durante los ensayos.

Una vez usadas las membranas, en una corrida experimental, una pasada de Ultrasil 110 a pH y temperatura apropiados para cada membrana, fue efectivo para limpieza de éstas.

6.2 Conclusiones Etapa2

El funcionamiento de las membranas ESP04 sobre 10 bar (presión media) generó una disminución de los flujos, sin embargo este funcionamiento a altas presiones no impactó los flujos obtenidos posteriormente a bajas presiones.

Con las membranas ESP04 se obtuvo un promedio de remoción de color de 90,6% (base balance de masas), lo cual es una cifra ligeramente mejor a la observada durante las pruebas de la Etapa 1. Los niveles de remoción de color “por pasada” (“por pasada” se refiere al nivel de remoción porcentual entre dos muestras casi simultáneas de la alimentación a las membranas y el permeado, es decir el nivel de remoción efectivo de una pasada.) variaron entre 4.0 % y 6.2 %.

Las membranas ESP04 dieron aprox. 58.0% de remoción global de DQO, valor consistente con los resultados de la Etapa1. Las remociones de DQO “por pasada” variaron entre 30.9 % y 37.9%.

Los flujos obtenidos con las membranas ESP04 fueron un poco menores que los observados durante las dos corridas realizadas en la Etapa 1 con estas mismas membranas, pero están en el orden de magnitud aceptable ($190 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ aprox.).

Fue posible alcanzar altos factores de concentración (hasta 97 X VCF) con las membranas tubulares ESP04, con pocos cambios aparentes en la caída de presión a través del módulo de 4 pies tipo B1. Esto confirma la conclusión alcanzada al final de las pruebas de la Etapa1 en el sentido que la configuración tubular de media pulgada, independientemente del tipo de membrana de UF (tight u open), es capaz de lograr VCF's altos (100 X o mejor) con este filtrado EOP.

Los datos obtenidos para evaluar la remoción de AOX no son suficientes en términos de cantidad y consistencia entre ellos, para sacar conclusiones sobre el desempeño de la membrana ESP04 durante las corridas de la Etapa 2, en relación a este parámetro.

El aumento de caudal en el sistema de 19 L min^{-1} a 24 L min^{-1} produjo aumento de flujo de 48 % a 6.5 bar, sin embargo a las restantes presiones que se trabajó (1.7 bar ó 4.5 bar) no hubo aumento de flujo.

Los datos de flujo indican que no hubo problemas de suciedad o incrustaciones en las condiciones de las pruebas.

Una etapa de lavado con Ultrasil 110 al pH y temperatura apropiados para las membranas fue efectiva para la limpieza.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aquious–PCI Membranes. The World's Largest Tubular Membrane Effluent Treatment Plant.

Disponible en: http://pcimem.sequence.co.uk/images/TP149_6%20Nymolla.pdf. Acceso en: Octubre 2011.

BRINDLE, K., AND STEPHENSON, T. The application of membrane biological reactors for the treatment of wastewaters. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 49, pp 601–610, 1996.

BUISSON, H., et al, Bench-Scale evaluation of ultrafiltration and Nanofiltration membranes for the treatment of Kraft-caustic extraction stage effluent from a softwood line, Environmental Conference, 1992, Ontario, Canada, **Tappi Proceedings**, pp 585 – 593.

DEFRANCE, L., JAFFRIN, M. Y., GUPTA, B., PAULLIER, P., AND GEAUGEY, V., Contribution of various constituents of activated sludge to membrane bioreactor fouling, **Bioresource Technology**., v. 73, pp 105–112, 2000.

GULLICHSEN, J., PAULAPURO H., Chapter 6: Effluent treatment, **Environmental Control**, Helsinki, Finland, 1998, book 19, pp 64 – 66.

KEMMER, F, N., Capítulo 15: Separación mediante membrana. Nalco: **Manual del agua, su naturaleza, tratamiento y aplicaciones**. Primera edición. USA: Mc Graw – Hill, 1989, pp 15-1.

MULDER, M., Basic Principles of Membrane Technology. Norwell, MA, USA. Kluwer Academic Publishers, 1991.

ÖSTEN, E., FILIPPSON, S., BJURHEM, J et al., Treatment of bleach Plant Effluents. Environmental Conference, 1992 USA, Tappi Proceedings, pp 595 – 598.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T., Treatment of pulp and paper mill wastewater — a review, **Science of Total Environment**, Regina, SK, Canada, v. 333, p.37 – 58, 2004.

SHARMIZA, A. et al, Recent trends in research, development and application of membrane technology in the pulp and paper industry, Australia, **Appita**, v. 63, p. 235 – 241, June – July 2010.

SILVA, C. M. Flux Prediction in High-Shear Microfiltration, Ph.D. Thesis, University of Toronto, Canada, 1999.

SPRINGER, A. M. **Industrial Environmental Control Pulp and Paper Industry**, 3rd Edition, Atlanta, USA: Tappi Press, 2000. 711p.

SUDHEER, K. S., VIVEK K. M., AND BANSAL M. C., Application of Ultrafiltration and Nanofiltration Treatment for the Closure of E-Stage Bleaching Plant Effluent, India, **Indian Pulp and Paper Technical Association (IPPTA) Journal**, v. 21, n. 1, pp 159 – 163, 2009.

SUDHEER, K. S., VIVEK K. M., AND BANSAL M. C., Application of Membrane Filtration for Reuse of Bleaching Plant Effluent in the Process, 1st International Conference on Environmental and Geological Science and Engineering, Malta, 2008 , pp 230 – 234.