



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TREBALL DE FINAL DE GRAU

Grau en enginyeria química

NANOFILTRACIÓ PER A LA RECUPERACIÓ DE TERRES RARES D'AIGÜES ÀCIDES



Autor: Laia Vilaplana Armengol
Director: Oriol Gilbert Agulló
Co-director: Xanel Vecino Bello
Convocatòria: Juny 2018

RESUM

La societat cada cop és més conscient de la necessitat que hi ha de reutilitzar els recursos naturals. D'una banda, la nanofiltració (NF) pot ser capaç de concentrar terres rares (TR) i metalls d'aigües àcides de mines (AAM), que recentment han adquirit molt protagonisme per a la indústria tecnològica, alhora que aconseguix millorar la qualitat de l'aigua aconseguint alts rebutjos d'ions metàl·lics i reduint així l'impacte ambiental que aquests provoquen al medi. Per aquests motius, no és estrany que la NF sigui una tecnologia de membrana emergent en camps com el tractament d'aigües.

Els objectius principals d'aquest treball són: Avaluar dues membranes de NF en l'eliminació de metalls majoritaris (Al, Zn, Fe, Ca i Cu) i TR (La, Pr, Nd, Sm, Dy i Yb), estudiar el comportament d'una d'elles a 2 pHs diferents i valorar l'efecte de la concentració de ferro en ambdues.

La part experimental s'ha realitzat en una planta pilot a escala laboratori, mitjançant membranes planes polimèriques i en obert, és a dir, sense recircular el permeat al tanc de l'alimentació. S'ha estudiat el comportament de dues membranes de NF diferents (la NF270 i la Desal-DL), utilitzant una dissolució d'AAM sintètiques que contenen els metalls majoritaris i les TR esmentats en el paràgraf anterior. S'han dissenyat un conjunt d'experiments per analitzar com varia el rebuig i el factor de concentració de diferents espècies variant: el tipus de membrana, el pH de la dissolució a tractar o la quantitat de ferro dissolta. Les mostres obtingudes han estat analitzades mitjançant Espectrometria d'emissió òptica per plasma acoblat inductivament (ICP-OES) pel Centre de Recerca en Ciència i Enginyeria Multiescala de Barcelona.

De les experiències realitzades s'ha pogut concloure que amb la NF270 s'obtenen millors valors tant del factor de rebuig com del factor de concentració quan la dissolució inicial no conté ferro. Per contra la Desal-DL aconseguix millors resultats a mesura que s'afegeix ferro a la dissolució. També s'ha observat que és millor treballar a pH baix, ja que com més acidesa tenen les aigües més positivament està carregada la membrana i, per tant, augmenta el rebuig de cations.

Finalment, s'ha elaborat l'estudi del cost del projecte i de l'impacte ambiental.

AGRAÏMENTS

Voldria agrair al meu tutor, el Dr. Oriol Gilbert Agulló, l'oportunitat de deixar-me realitzar aquest projecte i ajudar-me en tot allò que he necessitat.

També vull mencionar la gran ajuda proporcionada per la co-directora, la Dra. Xanel Vecino Bello, la qual, juntament, amb la Dra. Mònica Reig i Amat dia a dia, m'han estat explicant el funcionament del laboratori, així com, resolvent els meus dubtes de la part experimental.

A més a més, m'agradaria donar les gràcies al Julio López Rodriguez que, tot i estar vivint a Itàlia, m'ha respòs qualsevol complicació que hagi pogut sortir durant l'estança al laboratori ràpidament i com a expert en el tema m'ha proporcionat ajuda en la correcció de la memòria.

Finalment, vull agrair a la meva família i als meus amics el gran suport que m'han proporcionat per poder acabar el grau en Enginyeria Química i realitzar aquest Projecte de Final de Grau.

Tant el projecte Waste2Products (CTM2014-57302-R) com el projecte R2MIT (CTM2017-85346) van donar suport a aquesta investigació finançada pel Ministeri d'Economia i Competitivitat (MINECO) i la Generalitat de Catalunya (ref.2017-SGR-312), Espanya.



ÍNDEX

1.	GLOSSARI	8
2.	OBJECTIUS DEL TREBALL	10
3.	ABAST DEL PROJECTE	10
4.	PROBLEMA MEDIOAMBIENTAL A TRACTAR	11
5.	FONAMENTS NANOFILTRACIÓ.....	12
5.1.	INTRODUCCIÓ A LES TECNOLOGIES DE MEMBRANA.....	12
5.2.	CARACTERÍSTIQUES NANOFILTRACIÓ	13
5.2.1.	TIPUS DE MEMBRANES	13
5.2.2.	CONFIGURACIÓ DELS MÒDULS DE MEMBRANA.....	13
5.2.3.	PROPIETATS DE LA NANOFILTRACIÓ	14
5.2.4.	LIMITACIONS DE LA NANOFILTRACIÓ	15
5.3.	MECANISMES DE TRANSPORT.....	16
5.3.1.	MODEL PORUS-FLUX	16
5.3.2.	MODEL SOLUCIÓ-DIFUSIÓ.....	17
5.4.	FENÒMENS DE TRANSPORT	18
5.4.1.	EXCLUSIÓ DE DONNAN.....	18
5.4.2.	EXCLUSIÓ DIELÈCTRICA	19
5.4.3.	DOBLE CAPA ELÈCTRICA	20
5.4.4.	POLARITZACIÓ PER CONCENTRACIÓ.....	21
5.5.	ASPECTES CLAU EN ELS PROCESSOS DE NF	22
5.5.1.	PUNT ISOELÈCTRIC	22
5.5.2.	EQUILIBI SO_4^{2-}/HSO_4^-	23
5.5.3.	RESISTÈNCIA A L'ACIDESA	25
6.	APLICACIONS DE LA NANOFILTRACIÓ.....	26
7.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	28
7.1.	DISSENY DE LA PLANTA	28
7.2.	TIPUS DE MEMBRANES	29
7.2.1.	NF270	29
7.2.2.	DESAL DL.....	30
7.3.	DISSOLUCIÓ A TRACTAR.....	31
7.4.	PROTOCOL DE FUNCIONAMENT	31
7.5.	DISSENY EXPERIMENTAL	41
7.6.	ANÀLISI DE MOSTRES	41

8.	ANÀLISI DE RESULTATS	42
8.1.	COMPARACIÓ AMB UNA MEMBRANA NF270 A pH=1 I pH=2	42
8.2.	COMPARACIÓ ENTRE MEMBRANA NF270 I DESAL-DL A PH=1 SENSE FERRO	45
8.3.	COMPARACIÓ ENTRE UNA MEMBRANA NF270 I DESAL-DL A PH=1 I 500 PPM DE FERRO 48	
8.4.	COMPARACIÓ ENTRE UNA MEMBRANA NF270 I DESAL-DL A PH=1 I 2125 PPM DE FERRO 52	
8.5.	COMPARACIÓ DELS RESULTATS OBTINGUTS EN AQUEST PROJECTE RESPECTE A TREBALLS ANTERIORS.....	55
9.	VALORACIÓ ECONÒMICA DEL TREBALL.....	57
10.	IMPACTE AMBIENTAL	61
	CONCLUSIONS	63
	BIBLIOGRAFIA.....	64
	ANNEXOS.....	68



1. GLOSSARI

AAM: Aigües àcides de mines

DCE: Doble capa elèctrica

FC: Factor de concentració

FESUGT: Federació De Serveis de la Unió General de Treballadors

FR: Factor de Rebuig

ICP-OES: Espectrometria d'emissió òptica per plasma acoblat inductivament (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry en anglès*)

J_v: Flux volumètric transmembrana

K_w: Permeabilitat de la membrana

MF: Microfiltració

NF: Nanofiltració

OI: Osmosi Inversa (*Reverse Osmosis en anglès*)

PI: Punt isoelèctric

TFG: Treball de final de grau

TMP: Pressió trans-membrana (*Trans Membrane Pressure en anglès*)

TR: Terres rares

UF: Ultrafiltració

v_{cf}: Velocitat de flux transmembrana



2. OBJECTIUS DEL TREBALL

Aquest projecte té tres objectius principals:

- Avaluar i comparar dues membranes de NF comercials diferents (la NF270 de Dow Chemical, i la Desal-DL de GE Osmonics), totes dues amb una capa activa de poliamida en l'eliminació de soluts: metalls (Al, Fe, Ca, Cu i Zn), TR (La, Pr, Nd, Sm, Dy i Yb) i sulfats sota les mateixes condicions d'acidesa ($\text{pH} \approx 1$).
- Estudiar l'efecte del pH per a la membrana NF270.
- Valorar l'efecte de la concentració de ferro per a ambdues membranes.

Aquests objectius és plantegen amb la finalitat de millorar el tractament d'AAM sintètiques, a partir d'un procés de NF en una planta a escala laboratori, aconseguint concentrar els metalls i les TR en dissolució, que podrien ser recuperats posteriorment mitjançant un ajust de pH o una precipitació selectiva. D'altra banda, també serà important recuperar un corrent d'àcid de gran puresa, anomenat permeat.

3. ABAST DEL PROJECTE

Aquest treball es pot dividir en tres parts. Primerament es tracta l'estat de l'art, en el qual s'expliquen les característiques principals de la tècnica emprada, NF; així com, els fenòmens i mecanismes de transport que hi tenen lloc. També s'inclou el problema mediambiental que provoquen les AAM i investigacions prèvies per tal de situar l'estat de la tècnica i alhora mostrar els avenços que s'han aconseguit en estudis sobre tractament de AAM.

En segon lloc, s'exposa informació sobre la planta pilot a escala de laboratori on es durà a terme la part experimental. Aquesta planta està formada per un mòdul de membrana plana per on es fa circular una dissolució d'AAM sintètiques. Finalment, les mostres extretes durant els experiments s'analitzen mitjançant tècniques que també es descriuen en aquest apartat.

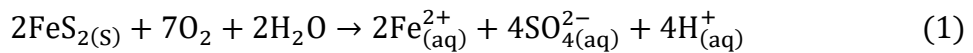
En darrer lloc, es compara el rendiment de les dues membranes (NF270 i Desal-DL), variant factors com el pH o la concentració de ferro en la dissolució inicial. Aquest TFG té com a particularitat el fet de treballar amb un circuit obert, així doncs, són importants paràmetres com el factor de concentració global i el percentatge de rebuig mitjà. Analitzant-los, es pot concretar si realment la planta és capaç d'obtenir un corrent prou concentrat per recuperar les TR i alhora un altre corrent de permeat reutilitzable.

També cal especificar que en aquest projecte no s'han estudiat alguns paràmetres importants a l'hora d'utilitzar la NF per filtrar AAM com, per exemple, l'efecte de la pressió, ja que tots els experiments s'han realitzat a 20 bars, o l'efecte del flux transmembrana, atès que s'ha fixat tenint en compte les experiències del departament i les condicions experimentals de la planta.

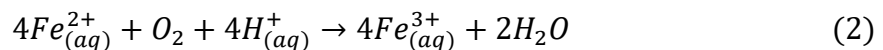
4. PROBLEMA MEDIOAMBIENTAL A TRACTAR

Les AAM es produeixen com a resultat d'un procés natural que ha estat agreujat per la indústria minera a partir de l'extracció de minerals. Les AAM es formen en entrar en contacte sulfurs metàl·lics (pirita (FeS_2), marcassita (FeS_2) i pirrotina (FeS)) amb l'aire i l'aigua [1].

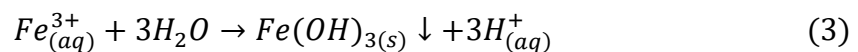
L'oxidació dels sulfurs genera ions ferrosos (Fe^{2+}), ions sulfats (SO_4^{2-}) i protons (H^+); així doncs, no es estrany que aquestes aigües tinguin una elevada acidesa i altes concentracions de sulfats i metalls [2].



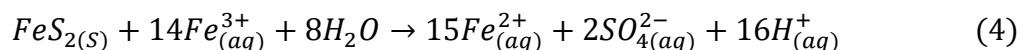
L'obtenció de protons desemboca en una davallada del pH, que pot ser neutralitzada per la presència de minerals carbonats. Per aquest motiu, a vegades les AAM també contenen elements com el calci i el magnesi. Aquest ambient lleugerament oxidant i a $\text{pH} \geq 3,5$ dona lloc a una nova reacció d'oxidació de l'ió ferrós (Fe^{2+}), que es converteix en ió fèrric (Fe^{3+}). Si la concentració d'oxigen és baixa, però, la reacció no tindrà lloc fins a arribar a un $\text{pH} \geq 8,5$ [2].



Si el pH arriba a valors compresos entre 3,5 i 2,3 l'ió fèrric precipita en forma d'hidròxid de ferro (III) [3].



Com es pot observar, la reacció anterior produeix una gran quantitat de protons, els quals causen una major davallada del pH; si aquest arriba a valors inferiors a 2, l'hidròxid de ferro (III) es redissol i actua com a oxidant addicional de la pirita (FeS_2) [3].



Arribats a aquest punt l'aigua sol tenir un $\text{pH} \approx 1$ molt àcid [3].

Des d'un punt de vista biològic el bacteri *Thiobacillus ferroxidans* pot actuar com a catalitzador de les reaccions d'oxidació del ferro (2 i 4) i accelerar el procés [4].

L'acidesa que posseeixen aquestes aigües els dona la capacitat de dissoldre minerals del sòl, fet que les condueix a contenir altes quantitats de ferro, alumini, zinc i coure provocant greus problemes per a la salut humana, fauna i flora que envolta la mina. A més a més, aquesta acidesa també els permet dissoldre les TR que es troben en lava solidificada i roques sedimentàries [1].

Les TR sovint emeten radiacions ionitzants que poden reaccionar amb diferents molècules de les cèl·lules que formen els éssers vius dels ecosistemes propers a la mina, generant espècies amb radicals lliures. Aquestes espècies són capaces de reaccionar amb l'oxigen i aconseguir oxidar proteïnes i lípids fins que impedeixen a la cèl·lula realitzar les seves funcions vitals i per tant, ocasionen greus problemes als ecosistemes, fins i tot la seva desaparició [5].

5. FONAMENTS NANOFILTRACIÓ

5.1. INTRODUCCIÓ A LES TECNOLOGIES DE MEMBRANA

L'aplicació de les tecnologies de membrana és clarament un camp prometedor i emergent en sectors com l'enginyeria química. Aquest fet és degut a la gran quantitat d'aplicacions que tenen aquests tipus de processos, els quals s'acostumen a utilitzar per eliminar soluts indesitjables d'una aigua, concentrar-los o bé fraccionar un líquid en dos de diferent composició [6].

Definim membrana com una làmina fina semipermeable capaç de separar substàncies restringint-ne el moviment a través seu de forma selectiva (en funció de les propietats físicoquímiques d'aquestes) quan se li aplica una força impulsora (com és el cas d'un gradient de pressió, de concentració, de potencial...) [7].

El mode d'operació d'una membrana pot ser de dos tipus: en la filtració directa (o *dead-end*) l'alimentació es fa circular perpendicularment a la membrana. En aquest mode d'operació, tota l'aigua d'alimentació permea a través de la membrana, i els components retinguts s'acumulen a la seva superfície. En la filtració tangencial (*cross-flow*) (Figura 1), l'aigua d'alimentació es fa circular tangencialment a la membrana, de manera que part de l'aigua permea a través de la membrana (donant lloc al corrent de permeat) i part de l'aigua no (donant lloc al corrent de rebuig, o retentat o concentrat). Els components retinguts per la membrana són arrossegats pel corrent de rebuig, reduint així l'acumulació de materials sobre la superfície d'aquesta. El permeat presenta concentracions de soluts inferiors a les de l'alimentació, mentre que al rebuig són superiors perquè conté els soluts retinguts en un cabal d'aigua més petit [3].

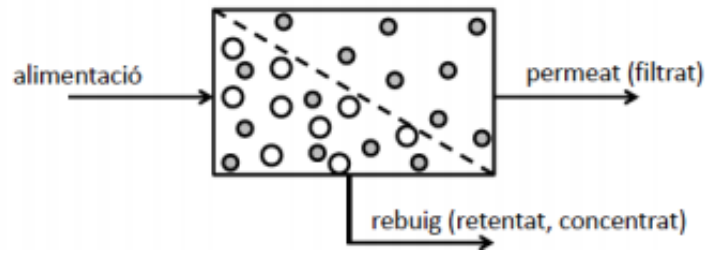


Fig 1: Esquema de funcionament d'una membrana [7]

5.2. CARACTERÍSTIQUES NANOFILTRACIÓ

5.2.1. TIPUS DE MEMBRANES

Les membranes de NF estan fabricades per una àmplia varietat de materials incloent polímers sintètics, materials inorgànics, híbrids d'orgànics/ inorgànics i derivats de la cel·lulosa [8].

El material que s'utilitza per a la seva fabricació definirà els trets principals de la membrana; com per exemple, el pH al que podrà treballar, la temperatura i la pressió que suportarà i la seva vida útil [8].

5.2.2. CONFIGURACIÓ DELS MÒDULS DE MEMBRANA

Les membranes actuen dins d'una instal·lació formant part de mòduls que es caracteritzen per la seva geometria i la seva estructura. Es poden diferenciar quatre tipus diferents de configuracions, tres de les quals, estan representades en la figura 2 [7]:

- a) Configuració en espiral
- b) Polimèrica/ceràmica tubular
- c) Fibra buida



Fig 2: Configuració en espiral, polimèrica i fibra buida [7]

El quart tipus són els mòduls de membrana plana, dels quals s'explica el funcionament a continuació, ja que són els que s'han utilitzat durant el projecte. Aquests mòduls tenen cel·les d'una amplada igual a la de la membrana i divideixen la longitud d'aquesta en diversos segments. Aquesta disposició els condicionarà la direcció de sortida del flux de permeat que, tal com es mostra en la figura 3, és tangencial a la membrana, paral·lel al corrent de l'alimentació [9].

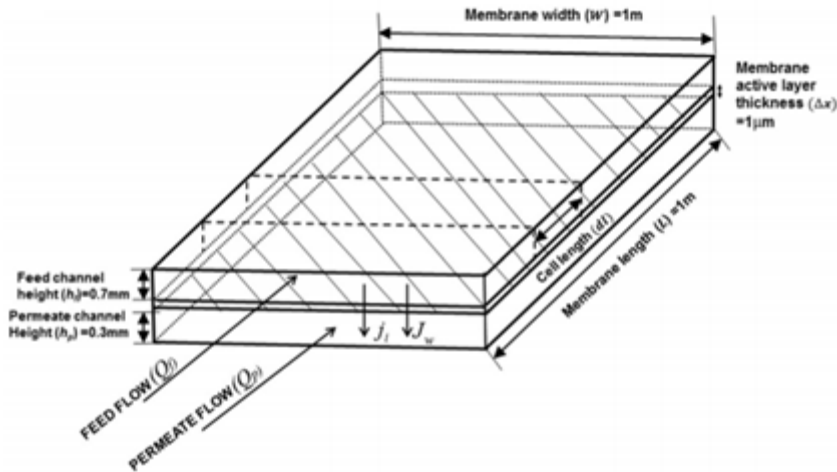


Fig 3: Configuració plana [9]

5.2.3. PROPIETATS DE LA NANOFILTRACIÓ

La nanofiltració (NF) és la quarta tipologia de membrana impulsada per un gradient de pressió que neix després de la microfiltració (MF), la ultrafiltració (UF) i l'osmosi inversa (OI). Va ser desenvolupada com una variant de l'OI i, a diferència d'aquesta, no reté totalment ions petits i poc carregats com és el cas del sodi i el clorur. Aquesta característica li va proporcionar qualitats que no posseïen la resta de tecnologies de membrana, com produir un flux de treball alt, un rebuig més alt d'ions multivalents que no pas de monovalents amb un cost d'operació i manteniment relativament baix [3].

Els mecanismes de separació d'una membrana de NF combinen característiques de la UF i l'OI. Aquests tipus de membranes es regeixen per dos mecanismes diferents com són el criat, procés pel qual s'impedeix el pas d'aquells contaminants de mida superior als porus de la membrana (UF), i la difusió en la qual els components de la dissolució es dissolen en el material de la membrana i posteriorment difonen a través seu (OI) [7].

La superfície de les membranes de NF poden presentar una càrrega elèctrica segons els grups funcionals presents als polímers que la conformen. En funció del pH aquests grups poden estar protonats o desprotonats, presentant generalment una càrrega positiva a pH baixos i negativa a pH alts. Això provoca que no tan sols tinguin lloc els mecanismes esmentats en el paràgraf anterior sinó també altres fenòmens de transport com és el cas de l'exclusió electrostàtica (Donnan), l'exclusió dielèctrica i la doble capa elèctrica, que s'explicaran posteriorment [10].

Així doncs, aquests tipus de membranes es van classificar com una tecnologia intermèdia entre la UF i l'OI, atès que utilitzen tècniques de separació d'ambdós, entre

altres i tenen espais de volum lliure entre cadenes polimèriques d'entre 0,5 i 2 nm, tal i com es pot observar en la figura 4 [10]:

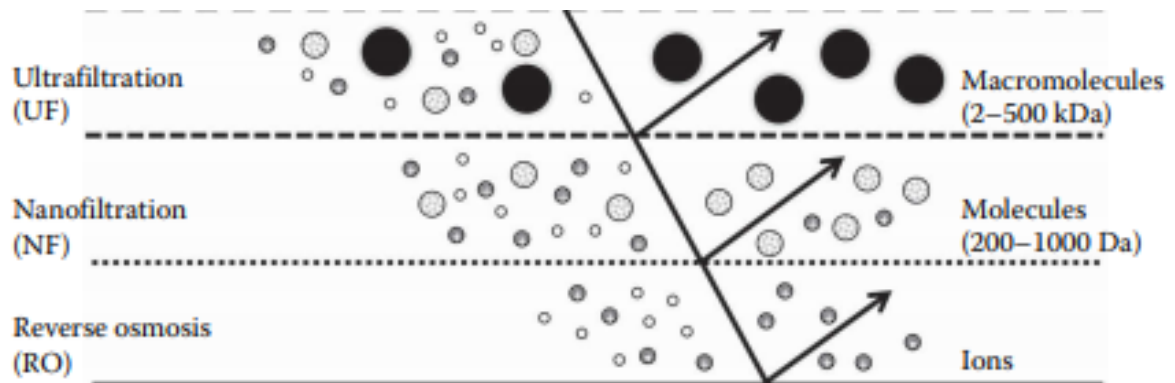


Fig 4: Esquema de separació de partícules segons la tècnica utilitzada [10]

Un dels paràmetres més importants de la NF és el rebuig d'un ió, que es defineix com el percentatge d'aquest ió que no és capaç de travessar la membrana, i ve expressat per l'equació següent:

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \cdot 100 \quad \text{Eq 1}$$

On:

- R = rebuig [%]
- C_f = concentració de l'ió en l'alimentació [mg/dm^3]
- C_p = concentració de l'ió al permeat [mg/dm^3]

La capacitat de la NF en el rebuig d'ions pot resumir-se de la següent manera [6]:

- L'elevat rebuig d'ions (>90%) polivalents com ara Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .
- Rebuig variable (0-70%) d'ions monovalents com ara Na^+ , Cl^- . A concentracions traça i depenent de la naturalesa i concentració dels ions dominants, el rebuig d'ions monovalents pot prendre fins i tot rebuigs negatius.
- El rebuig d'espècies sense càrrega, materials dissolts i ions carregats positivament en dissolució, depèn de la mida o la forma de les molècules en qüestió.

5.2.4. LIMITACIONS DE LA NANOFILTRACIÓ

En totes les tecnologies de membrana, el fet que la membrana retengui soluts de l'aigua pot provocar l'embrutiment de la seva superfície. Aquestes substàncies retingudes poden ocupar els espais lliures entre les cadenes polimèriques i perjudicar el pas de la dissolució o poden reaccionar amb el mateix material que conforma la membrana. Aquest fet ocasiona un deteriorament d'aquesta membrana que,

consegüentment, disminuirà el seu rendiment; per aquest motiu, moltes operacions han de ser detingudes per tal de realitzar una neteja [11].

Aquest embrutiment pot ser de quatre tipus, depenent de la naturalesa de les partícules que obstrueixen el pas de la dissolució: inorgànic, col·loïdal, orgànic i microbiològic tal com es pot observar en la figura 5:

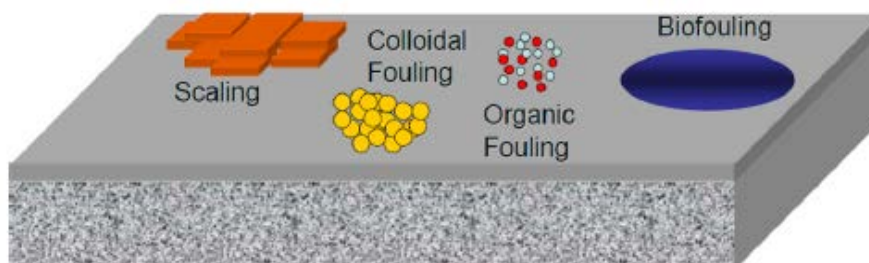


Fig 5: Representació de les diferents partícules que embruten la membrana [7]

A continuació tan sols s'expliquen els dos primers tipus, atès que són els principals causants de l'embrutiment de les membranes del projecte.

L'embrutiment inorgànic o químic és causat per la precipitació d'inorgànics, sobretot sals, sobre la superfície de la membrana. Succeeix quan la concentració d'espècies químiques excedeix la solubilitat límit [7].

L'embrutiment col·loïdal ocorre amb diferents tipus de partícules tant orgàniques (algues, bacteris i materials orgànics minúsculs) com inorgàniques (ferro, magnesi, silici, sofre) en suspensió de grandàries entre els nanòmetres i els micròmetres que solen estar presents en aigües naturals i residuals [7].

5.3. MECANISMES DE TRANSPORT

Per descriure i, possiblement, preveure fluxos de dissolvents i rebuigs de soluts a través de les membranes de NF és necessari entendre els mecanismes de transport on actua la propietat per excel·lència de les membranes: la permeabilitat. Aquesta propietat dona a la membrana la capacitat d'escollir quines espècies passen a través seu, les quals consegüentment seran transportades pel corrent de permeat a causa de la transferència de matèria entre el fluid i la membrana. D'aquesta manera es podrà seleccionar la membrana adient i optimitzar la seva operació [12].

S'usen dos tipus de models per descriure el transport a través de membranes de NF: el model "porus-flux" i el model solució-difusió [12].

5.3.1. MODEL PORUS-FLUX

Aquest primer model es basa en la separació d'espècies. Aquest mecanisme consisteix a deixar permear les espècies més petites que els porus de la membrana per separar-

les d'aquelles que per la seva estructura no són capaces de travessar-la, quan una dissolució és obligada a passar per una membrana a causa d'un gradient de pressió [10].

L'equació que descriu aquest model és la llei de Darcy (eq.2) [10]:

$$J_i = K' c_i \frac{dp}{dx} \quad \text{Eq 2}$$

On:

- J_i = flux [kg/m²s]
- K' = constant característica del medi [(m³s)/kg]
- c_i = concentració del component "i" en el medi [kg/m³]
- $\frac{dp}{dx}$ = gradient de pressió entre els porus i el medi [Pa/m]

La figura 6 mostra com actua la tècnica de *tamís físic* quan les ions no poden travessar la membrana a causa de la seva estructura.

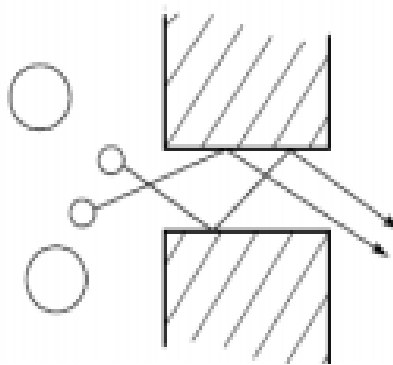


Fig 6: Transport explicat mitjançant el model porus-flux [10]

5.3.2. MODEL SOLUCIÓ-DIFUSIÓ

El model que es planteja a continuació actua a partir dels principis de difusió, en els quals algunes soluts de la dissolució es dissolen en el material de la membrana a l'entrar-hi en contacte i, per difusió, difonen a través seu gràcies a la presència d'un gradient de concentració. Les membranes de NF no presenten porus fixos, sinó que tenen un volum lliure, que es originat degut al moviment de les cadenes polimèriques. A través d'aquest espai, els soluts travessaran la membrana [12].

Aquest gradient normalment es genera a la membrana, ja que en la difusió, els soluts es desplacen des de la zona més concentrada a la menys. Aquest mecanisme dependrà doncs del tipus de membrana i del coeficient de difusió de cada espècie dins la membrana i seguirà la llei de Fick [12]:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad \text{Eq 3}$$

On:

- J_i = flux [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$]
- D_i = coeficient de difusió, el signe negatiu indica que la difusió és en sentit contrari al gradient de concentracions [m^2/s]
- $\frac{dc_i}{dx}$ = gradient de concentració del component "i" [kg/m^4]

A continuació, en la Figura 7 es mostra com actua la membrana quan es produeix la difusió, tant per els ions que són capaços de travessar-la com per aquelles que no ho aconsegueixen.

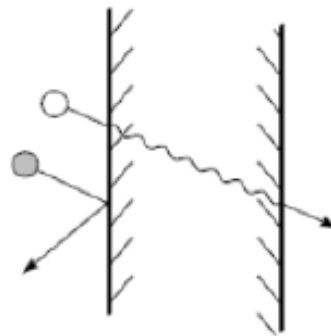


Fig 7: Transport explicat mitjançant el model porus-fluxm [12]

5.4. FENÒMENS DE TRANSPORT

Com ja s'ha esmentat en l'apartat 5.2.3 la majoria de membranes de NF tenen la superfície carregada positivament en medi àcid i negativament en un medi neutre o alcalí. Aquest fet provoca un moviment dels soluts en contacte amb la membrana, que pot ocasionar tres tipus de fenòmens de transport diferents: l'exclusió de Donnan, l'exclusió dielèctrica i la doble capa elèctrica [10].

5.4.1. EXCLUSIÓ DE DONNAN

L'exclusió de Donnan es dona quan hi ha interacció electrostàtica entre ions de la dissolució i la superfície de la membrana. Així doncs, no és estrany que aquest fenomen es trobi afavorit en les membranes de NF, atès que per tal que hi hagi una interacció electroestàtica és necessari un gradient de potencial elèctric i aquestes presenten càrrega en la seva superfície. D'aquesta manera, els ions amb càrrega oposada, contra-ions, seran capaços de travessar la membrana mentre que, el pas dels co-ions es veurà impedit [13].

Tot i això, cal tenir en compte el principi d'electroneutralitat, que afirma que els ions han de permear de forma estequiomètrica. Per tant, alguns co-ions també podran travessar la membrana tal i com es veu a la figura 8 [13].

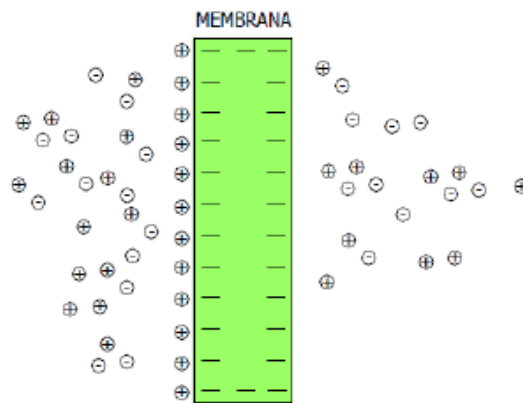


Fig 8: Representació de l'exclusió de Donnan [14]

5.4.2. EXCLUSIÓ DIELÈCTRICA

Aquest fenomen està estretament relacionat amb l'exclusió de Donnan ja que també té lloc gràcies a una diferència de potencial en la membrana al que se li afegeix el comportament dipolar de la dissolució concentrada [15].

Aquest mecanisme, representat a la figura 9, s'explica a partir de la diferència de constants dielèctriques de dos medis. Els ions carregats introdueixen càrregues d'un mateix signe des d'un medi amb una alta conductivitat, com és el cas de la dissolució concentrada a un altre amb una constant dielèctrica molt més baixa, la superfície de la membrana. Quan les constants entre ambdós medis s'equilibren, es diu que ja no queda volum de la membrana lliure per tant, a partir d'aquest moment tots els ions són rebutjats per igual, independentment del valor de la seva càrrega [15].

Aquest mètode és complementari a l'exclusió de Donnan perquè pot ser que no totes les zones de la membrana tinguin el mateix tipus de càrrega, però és lògic pensar que la matriu de la membrana sempre tindrà una constant dielèctrica més baixa que la dissolució [15].

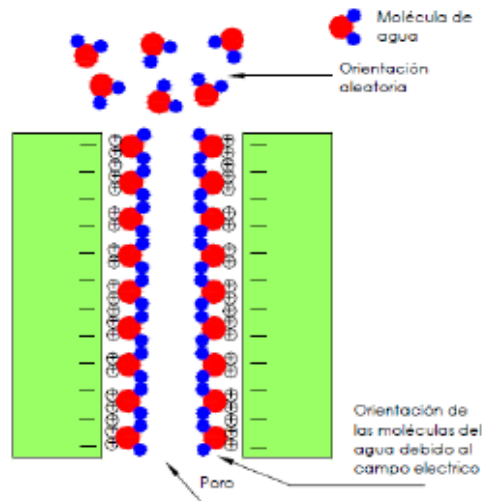


Fig 9: Esquema representatiu del fenomen d'exclusió dielèctrica [14]

L'exclusió de Donnan i l'exclusió dielèctrica són els fenòmens responsables que les membranes de NF tinguin un rebuig més alt d'ions multivalents que no pas de monovalents [10].

5.4.3. DOBLE CAPA ELÈCTRICA

Consisteix en una doble capa elèctrica (DCE) que es forma quan hi ha una interacció entre un solut, la membrana i una dissolució electrolítica. El gruix d'aquesta capa es pot calcular mitjançant l'equació següent [16]:

$$\lambda_D = \frac{K}{\sqrt{l_s}} = \frac{K}{\sqrt{\frac{\sum c_i z_i^2}{2}}} \quad Eq 4$$

On:

- λ_D = longitud de Debye o gruix de la DCE [m]
- K = constant Debye-Hückel de valor $2,15 \cdot 10^{-10}$ [$\text{mol}^{1/2}/\text{mol}^{3/2}$]
- l_s = força iònica [mol/m^3]
- c_i = concentració de l'ió "i" de la sal dominant [mol/m^3]
- z_i = càrrega de l'ió "i" de la sal dominant [mol/m^3]

Fent referència a l'equació 4 el gruix de la DCE és inversament proporcional a la força iònica. Així doncs, en el cas que la força iònica sigui elevada, la DCE serà més prima, permetent el pas de més ions tan positius com negatius. En cas contrari la DCE serà més gruixuda, fet que augmentarà el rebuig i la repulsió d'ions. Aquest comportament està esquematitzat a continuació la figura 10 [16].

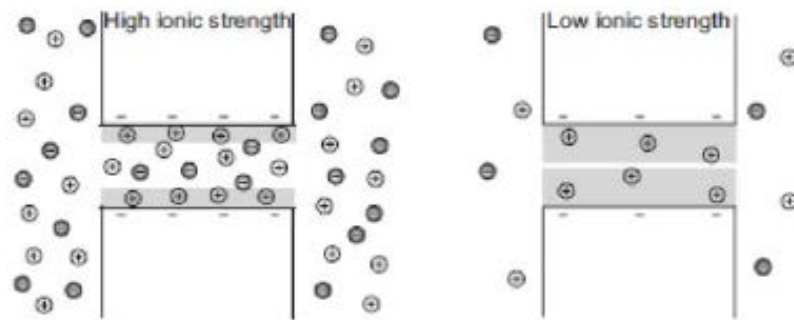


Fig 10: Esquema representatiu del fenomen d'exclusió dielèctrica [16]

Ja que en l'apartat 5.3.2 s'ha parlat de l'espai o volum lliure de la membrana dir que aquest, com es pot observar en la imatge següent (figura 11), dependrà en gran part de la DCE. Si aquesta és més gruixuda s'hi concentraran més contra-ions i això es traduirà amb una reducció del flux que passa a través de la membrana [16].

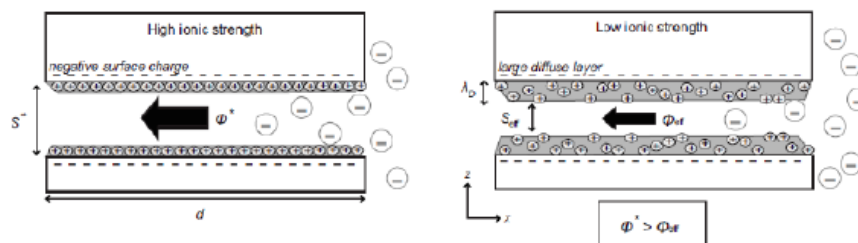


Fig 11: Esquema de l'efecte exclusió en anions [17]

5.4.4. POLARITZACIÓ PER CONCENTRACIÓ

Aquest fenomen té lloc quan s'acumulen soluts a la capa límit de la membrana després que el dissolvent la travessi i crea una superfície que rep el nom de capa de polarització. A l'interior d'aquesta capa es forma un perfil de concentracions des de la dissolució fins a la superfície de la membrana, on la concentració del solut serà la més elevada [17].

D'aquesta manera, existirà un gradient de concentracions entre la superfície de la membrana i la solució de l'alimentació, fet que provocarà un corrent de difusió del solut en direcció contrària a la desitjada, tal com es pot observar en la figura 12 [17].

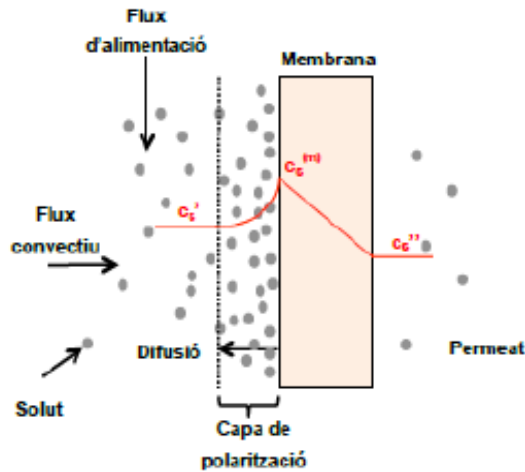


Fig 12: Esquema representatiu de la polarització per concentració [6]

Aquest fenomen oposa resistència al correcte transport d'espècie a través de la membrana dificultant així el procés de separació. Tot i això, la polarització per concentració és un procés evitable que pot ser controlat ajustant la turbulència del fluid mitjançant la introducció d'*spacers* dins del mòdul i les condicions de pressió [18].

5.5. ASPECTES CLAU EN ELS PROCESSOS DE NF

5.5.1. PUNT ISOELÈCTRIC

Com ja s'ha anat explicant durant gran part del projecte, les membranes de NF tenen la capacitat de carregar-se tan positivament com negativament depenent del pH i la concentració de la solució que les travessa. La superfície es carrega degut a la dissociació dels grups funcionals ionitzables del polímer que forma la membrana [19].

Per poder treure màxim profit a aquesta habilitat de la membrana és necessari tenir en consideració el punt isoelèctric (PI), que es defineix com el pH al qual la càrrega neta de la superfície de la membrana és zero. Si el pH de la solució és més alt que el PI la membrana adquireix càrrega negativa mentre que en cas contrari ($\text{pH} < \text{PI}$) aquesta es carregarà positivament [19].

El PI depèn dels grups funcionals presents a la membrana i de si la solució que s'està filtrant conté o no electròlits com NaCl, ja que disminueixen la repulsió electrostàtica augmentant el valor del PI. A la taula 1 es mostra una relació entre aquests aspectes.

Taula 1: Dades de PI per diferents membranes i dissolucions [19]

Membrana	Rang de pH estudiat	Solució	PI
NF 270	2,5-7	0,001M NaCl	2,8
		0,001M CaCl ₂	3,5
NF 90	2,5-7	0,001M NaCl	4,3
		0,001M CaCl ₂	4,3
NF PES 10	2,5-7	0,001M NaCl	3,4
		0,001M CaCl ₂	3,5
NF 2	2,5-7	0,001M NaCl	3,2
		0,001M CaCl ₂	2,9

Com es pot apreciar en la taula el PI pot variar en un rang bastant ampli. Per això, és molt important realitzar un estudi de les diferents espècies de la dissolució que es volen separar i les condicions d'operació abans d'escollir la membrana. Pot ser una de les claus per aconseguir resultats òptims [19].

5.5.2. EQUILIBI SO₄²⁻/HSO₄⁻

Les AAM és molt habitual que continguin altes concentracions de sulfats. Depenent de la composició i del pH d'aquestes AAM, el rebuig de sulfat per NF pot ser altament variable [4].

En un rang de pH entre 1 i 3,5 es poden trobar les espècies següents:



En la primera reacció l'àcid sulfúric es dissocia totalment. D'altra banda, en la segona, s'observa un equilibri a un $pK_a = 1,92$, la qual cosa significa que a pHs més baixos que el pK_a predomina l'ió hidrogensulfat (HSO₄⁻) mentre que a pHs més alts predominen els sulfats (SO₄²⁻) tal com es mostra al gràfic de la figura 13 [4].

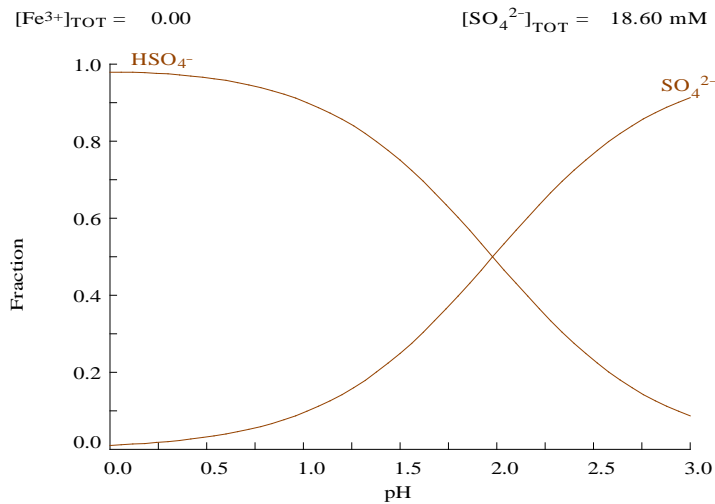


Fig 13: Diagrama d'especiació de l' H₂SO₄

Visser et al.[4] van avaluar el percentatge de rebuig d'àcid sulfúric a diferents concentracions de dues membranes de NF (NF270 i CTC1) i van descobrir que aquest diferia per cada tipus de membrana, en la NF270 s'aconseguien rebutjos més alts que en la CTC1. Tot i això, van observar una tendència en comú en totes dues membranes, a mesura que la concentració d'àcid sulfúric creixia, el rebuig decreixia tal com es mostra en la figura 14 [4].

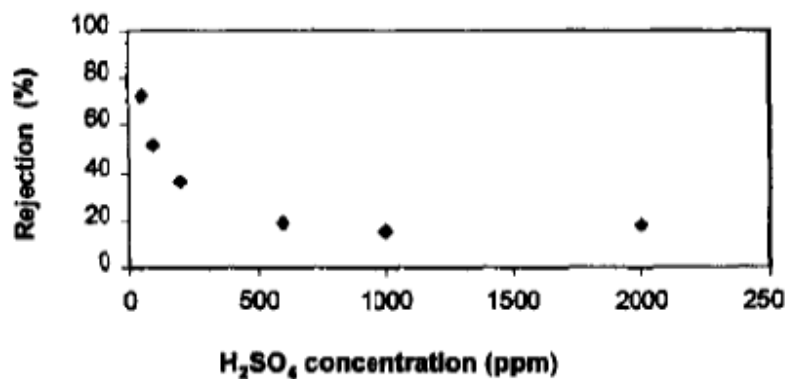


Fig 14: Rebuig àcid sulfúric enfront la concentració d'aquest [4]

Aquest decreixement del rebuig pot ser provocat per:

1. L'augment de l'ió HSO₄⁻, que presenta un menor rebuig que el SO₄²⁻ ja que, al ser un ió monovalent, els seu pas a través de la membrana és veu afavorit per l'exclusió dielèctrica [20].
2. Un canvi en la càrrega de la membrana passant de pHs majors al PI (grups carboxílics i amina desprotonats, la membrana està carregada negativament) a pHs inferiors a aquest punt (grups protonats, la membrana està carregada positivament) per tant, es disminueix el rebuig d'ions carregats negativament. Aquest fet va ser comprovat per López et al.[20], els quals després de realitzar

diversos experiments van concloure que a valors de pH inferiors a 3, els grups carboxílics que formen les membranes de NF es protonen ($R-COOH$) i a valors de pH superiors a 5 es desprotonen ($R-COO^-$). També van realitzar experiments a pHs inferiors al PI i la membrana es va carregar positivament a causa de la presència de grups amina protonats ($R-NH_3^+$).

La recuperació d'aquests ions sulfat pot ser molt important i, per tant, és essencial tenir en compte aquest equilibri entre SO_4^{2-}/HSO_4^- [20].

5.5.3. RESISTÈNCIA A L'ACIDESA

Es coneix que les membranes de NF són estables en rangs de pH pròxims al neutre. Tot i això, no se sap quina estabilitat presenten en condicions extremadament àcides.

D'una banda, López et al.[1] van realitzar experiments a pH 1 per tal d'avaluar els rebutjos de TR i metalls com Ca, Al, Zn i Cu d'una dissolució d'AAM. Van aconseguir rebutjos d'aquests metalls i TR molt alts >99% sense que la superfície de la membrana quedés malmesa. A la figura 15 es mostren els resultats obtinguts per aquest grup d'investigadors.

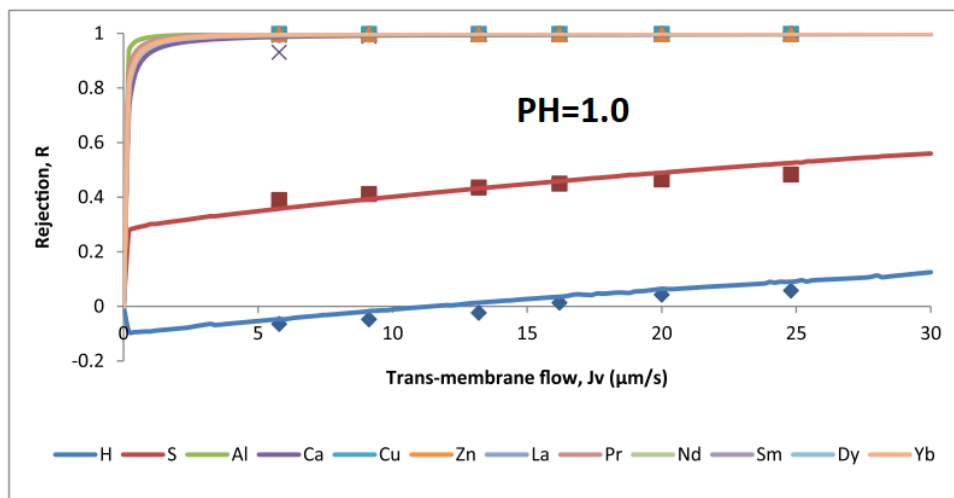


Fig 15: Corbes de rebuig dels metalls, TR, S i H a pH=1 [1]

D'altra banda, Mullett et al.[19] després de realitzar diferents experiments, han conclòs que la fina capa límit de les membranes polimèriques, quan s'introdueix en solucions d'àcid sulfúric al 20%, es degrada com a conseqüència d'una hidròlisi, reduint així el rebuig de les espècies estudiades.

Per tant, és un aspecte molt rellevant a tenir en compte quan s'utilitza NF en AAM, ja que aquestes aigües posseeixen elevades quantitats de sulfats [19].

6. APLICACIONES DE LA NANOFILTRACIÓ

Les aplicacions de la NF són molt variades tot i que les principals estan relacionades amb el tractament d'aigües. Aquest tractament pot ésser realitzat tant en aigües residuals per tal de fer-ne ús en l'agricultura o en processos industrials com en aigües subterrànies i superficials per adaptar-les al consum humà [21].

Visser et al.[4] han tractat AAM d'una mina d'or amb diferents tipus de membranes de NF. Entre els diferents tipus de membranes provades, la NF70 i la NF90 han permès obtenir alts rebutjos de metalls tant majoritaris com minoritaris (>90%) i d'anions (SO_4^{2-} i Cl^-).

González et al.[22] han estudiat la purificació d'àcid fosfòric 2M amb NF. La membrana que ha donat millors resultats ha estat la Desal-DL (83% de recuperació d'àcid al permeat amb una puresa del 92%). Altres membranes com la MPF-34 o la SP-28 permetien recuperacions més altes (>90%), però de menor puresa (>20%).

Tanninen et al.[23] han analitzat la separació d'àcids de solucions amb un alt contingut en sulfats metàl·lics i han arribat a la conclusió que és possible a altes concentracions de sal/àcid amb membranes de NF a una pressió de 20 bar. Les membranes NF45, NF270 i Desal-5DK han aconseguit retencions de sulfat de coure del 96-98%, mentre que la MPF-34 tan sols n'ha retingut el 69-83%. Tant la membrana NF270 com la Desal-5DK han perdut la selectivitat un cop filtrat el 8% d'àcid sulfúric.

Ortega et al.[24] han demostrat que la NF és un dels mètodes prometedors per a la remediació de sòls contaminats amb ions metàl·lics. Per demostrar-ho van preparar dos lixiviats sintètics amb alts continguts en elements com (Al, Cr, Fe, Mg i S). Van aconseguir una bona separació iònica d'aquests elements i també van retenir alguns ions monovalents (K^+ i Na^+) a causa de l'efecte Donnan.

Schütte et al.[25] han investigat la recuperació de fòsfor de llocs mitjançant NF i han demostrat que les membranes de NF aconsegueixen una retenció per a metalls com el Pb, l'Al i el Fe superior a 94%, mentre que la retenció de fòsfor augmenta gairebé linealment a mesura que ascendeix la TMP (*Trans Membrane Pressure en anglès*), arribant a valors entre 22% i 70%.

Gomes et al.[26] han utilitzat la NF, a escala laboratori, per separar Cr (III) de solucions àcides. Els experiments, que incloïen sals de crom trivalents en condicions àcides, han demostrat que és possible separar Cr (III) i recuperar l'àcid al corrent de permeat, la concentració del qual depèn del tipus d'àcid i la concentració de sal.

López et al.[27] han avaluat dues membranes de NF (NF270 i HydraCoRe 70pHT) en la concentració de metalls (Fe, Zn i Cu) i sulfats mitjançant un circuit obert, és a dir, sense recircular el permeat. Han conclòs que la membrana NF270 obté rebutjos i fluxos

trans-membrana més alts que la HydraCoRe 70pHT i a més a més, aconseguix un factor de concentració de 2, mentre que el de la HydraCoRe tan sols és d'1,5. També han obtingut un corrent de permeat format per àcid sulfúric diluït.

López et al.[1] han aconseguit concentrar TR gràcies als alts rebutjos de la membrana NF270 (>98%) per aquest tipus de metalls. Van treballar a pHs d'entre 1 i 2,5; fet que va afavorir el transport d'espècies aniòniques, ja que els grups ionitzats de la membrana es van carregar positivament i com a conseqüència l'ió principal de la dissolució HSO_4^- va ser molt transportat afavorint la recuperació de l'àcid sulfúric.

7. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En aquest TFG s'utilitza un procés de NF amb membrana plana mitjançant una planta pilot a escala laboratori. S'ha escollit aquesta tècnica, ja que permet recuperar els metalls i les TR de la dissolució de l'alimentació al corrent de concentrat, aprofitant la seva gran capacitat de discriminar entre els ions monovalents i multivalents. Alhora, també s'aconsegueix un corrent de permeat àcid de gran puresa.

7.1. DISSENY DE LA PLANTA

Al laboratori es disposa d'una planta pilot de NF com la que es mostra en la figura 16:

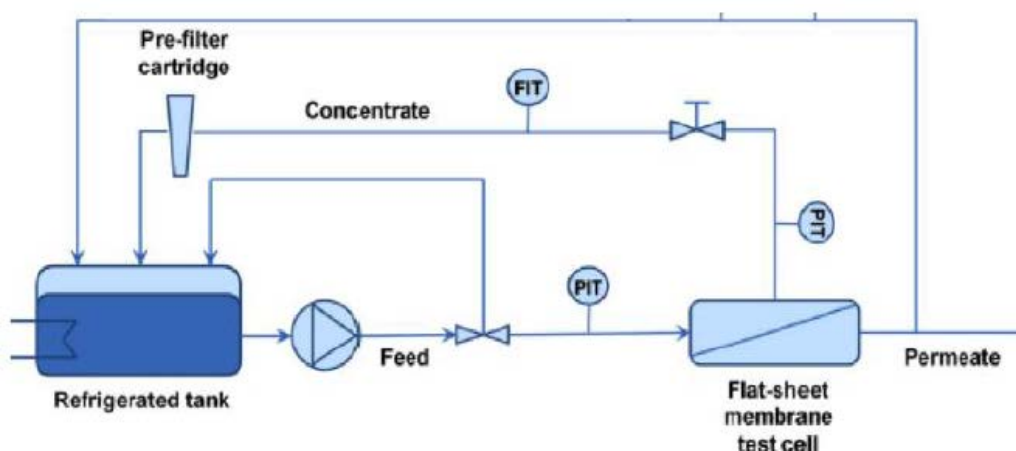


Fig 16: Esquema de la planta [21]

Com es pot observar, aquesta planta està formada per un tanc amb refrigerador, que té una capacitat d'uns 30L, on s'introdueix la dissolució d'aigua sintètica que posteriorment serà impulsada per una bomba (*Hydra Cell G-10*, figura 17). Els tubs que connecten la bomba i el mòdul de NF són d'acer inoxidable tanmateix, els que uneixen el tanc amb la bomba són de PVC.



Fig 17: Bomba Hydra Cell G-10

En primer lloc, la bomba impulsa la dissolució, regulada mitjançant una vàlvula by-pass (figura 18), cap al mòdul de membrana on serà filtrada dividint-se en dos corrents: el permeat (format per components de la dissolució que han estat capaços de travessar

la membrana plana) i el concentrat (corrent amb components que no ho han aconseguit).

Una vàlvula d'agulla (figura 19), situada al corrent de rebuig, juntament amb la vàlvula by-pass, de la sortida de la bomba, permeten regular el cabal subministrat i la pressió d'operació de la planta. El corrent que rebutja la membrana, després de travessar la vàlvula d'agulla, passa per un cabalímetre i un filtre de cartutx (figura 20) que reté qualsevol impuresa que pugui dur la dissolució.



Fig 18: Vàlvula by-pass



Fig 19: Vàlvula d'agulla



Fig 20: Filtre de cartutx

Els valors de pressió del circuit es mesuren a través de dos manòmetres col·locats en l'entrada i la sortida del mòdul de membrana (figura 21); d'altra banda, el cabal és indicat pel cabalímetre situat després de la vàlvula d'agulla. Tots aquests dispositius de diagnosi contenen sensors connectats a l'ordinador per mitjà dels quals el software Labview emmagatzema i tracta els valors obtinguts.



Fig 21: Manòmetres col·locats en l'entrada i la sortida del mòdul de membrana

7.2. TIPUS DE MEMBRANES

Com ja s'ha esmentat anteriorment, experiments d'aquest projecte s'han dut a terme mitjançant dos tipus de membranes planes: la NF270 i la DESAL-DL.

7.2.1. NF270

La membrana NF270 utilitzada per dur a terme les experiències del projecte ha estat subministrada per Dow Chemical. Aquesta membrana és més aviat hidrofílica i té una retenció i permeabilitat relativament elevades [28]. No obstant això, la seva resistència

a la temperatura a vegades no és suficient, tanmateix, no s'ha tingut cap problema derivat de la temperatura durant l'execució dels experiments d'aquest TFG.

La membrana NF270 és orgànica, formada per tres capes diferents (figura 29). La del capdamunt és una capa de poliamida semi-aromàtica sintetitzada a base d'unions de piperazina, aquesta capa és la responsable de la filtració de soluts. Seguidament hi ha dues capes que simplement exerceixen de suport, proporcionant resistència mecànica a tot el sistema. La primera d'aquestes dues capes és de polisulfona i la del capdavant de polièster no teixit [28].

Tal com es pot veure a la figura 22, la poliamida conté grups amina ($R-NH_2$) i carboxílics ($R-COOH$), els quals poden protonar-se o desprotonar-se en funció del pH i dotar així la membrana de càrrega. El PI per a la membrana de poliamida és aproximadament de 3.0.

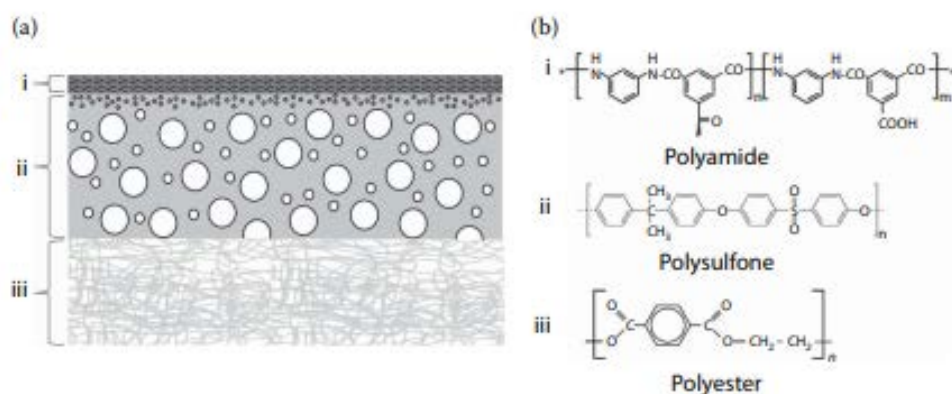


Fig 22: a) Gruix i simulació de cadascuna de les capes de la membrana NF270 b) Els tres tipus diferents de polímers que formen les capes de la NF270 [28]

La temperatura màxima de funcionament d'aquest tipus de membranes és de 45 °C i la tolerància màxima de pressió de 41 bar. En cas d'estar en un pH superior a 10 juntament amb una temperatura major a 35 °C no es recomanable utilitzar aquests tipus de membranes [28].

7.2.2. DESAL DL

La membrana Desal-DL és subministrada per GE Osmonics. Aquest tipus de membrana és plana i polimèrica, composta, com la membrana NF270, d'una pel·lícula fina i selectiva de poliamida recolzada per un suport microporós de polisulfona.[29] La membrana Desal-DL a l'igual que la NF270 conté grups amina ($R-NH_2$) i carboxílics ($R-COOH$). La diferència entre les dues membranes és que la primera incorpora una segona capa addicional semblant a una membrana d'UF de malla molt estreta feta d'un material comparable a la poliamida (material patentat pel fabricant). Aquesta segona capa afecta molt probablement la hidrofobicitat i les propietats àcid-base de la

membrana, per la qual cosa se n'espera una comportament diferent que el de la NF270.

Si la temperatura de funcionament és inferior a 35°C, la tolerància màxima de pressió d'una membrana Desal-DL és de 41 bar, mentre que si és superior a 35°C la tolerància és de 30 bar. En cas d'estar en un pH superior a 11 o una temperatura major a 50 °C no es recomanable utilitzar aquests tipus de membranes [30].

En les experiències realitzades durant la presa de dades del projecte s'ha treballat a una temperatura d'entre 18 i 29 °C, una pressió màxima de 22 bar i un pH entre 1 i 2 per tant, ens trobem dins els barems d'ús d'aquests tipus de membranes.

7.3. DISSOLUCIÓ A TRACTAR

La composició de la dissolució sintètica a tractar es mostra a la taula 2 i simula la composició d'una AAM pre-tractada de la mina La Poderosa de la Faixa Pirítica Ibèrica.

Taula 2: Concentracions de la dissolució a tractar

COMPONENT	CONCENTRACIÓ (mg/dm ³)
Alumini	589
Calci	40
Zinc	39
Coure	24
Lantani	10
Praseodimi	10
Neodimi	10
Samari	10
Disprosi	10
Iterbi	10
Sulfats	1786

7.4. PROTOCOL DE FUNCIONAMENT

En aquest apartat es descriuen tots els passos que s'han de dur a terme per tal de realitzar els diversos experiments que fonamenten el projecte. El punt de partida es situa en la preparació de les membranes, el mòdul i la planta, seguidament es tracta la part experimental i finalment s'explica la neteja.

- **Preparació de les membranes**

En aquest treball, com ja s'ha esmentat en apartats anteriors, s'han utilitzat dos tipus de membranes planes, la NF270 i la Desal-DL. Ambdues s'han de deixar 24h submergides en aigua Mili-Q per tal d'eliminar els productes que porten per conservar-

se. No obstant això, la membrana NF270 és una làmina, de la qual s'ha de retallar una porció de 140 cm² de capa activa amb la forma adient al mòdul, mentre que, el fabricant de la Desal-DL ja la proporciona amb la mida justa, 140 cm² [30].

- **Preparació del mòdul i la planta**

En primer lloc, es prepara el mòdul separant les dos peces d'acer massís que encapsulen la membrana i col·locant l'*spacer* o separador que té el reixat més gran a l'entrada de l'alimentació i el que el té més petit a la sortida del permeat. D'aquesta manera s'aconsegueix reduir el fenomen de concentració per polarització ja que, s'evita l'acumulació de solut en parts concretes de la membrana. Finalment, s'introdueixen les juntes, que tenen la funció de subjectar correctament el mòdul, i la membrana, amb la capa activa recolzada a la peça d'entrada de l'alimentació. A continuació, en les figures [23-26], es mostren els passos descrits:



Fig 23: Mòdul obert

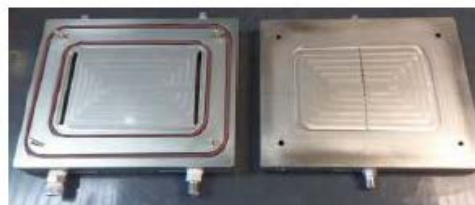


Fig 24: Introducció de les juntes

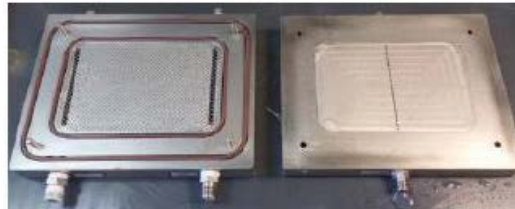


Fig 25: Col·locació dels separadors



Fig 26: Col·locació de la membrana

Un cop preparat el mòdul de la membrana s'ha de connectar amb la resta de la planta d'acord amb l'esquema de la figura 27:



Fig 27: Connexions del mòdul de membrana a la planta

S'utilitza també una bomba de mà, com la que es mostra en la figura 28, per pressuritzar el mòdul fins a uns 30 bars de pressió. Aquesta pressió es pot controlar mitjançant un manòmetre que es troba al costat de la bomba.



Fig 28: bomba de mà

Per acabar, s'introdueix el filtre de cartutx, el qual reté qualsevol impuresa que pugui dur la dissolució al final del corrent de concentrat. Aquest filtre s'ha de guardar a la nevera un cop utilitzat, atès que és fàcil que s'hi desenvolupin microorganismes.

- **Pressurització de la membrana**

Abans d'explicar aquest apartat cal introduir dos conceptes previs que serviran per fixar el cabal i la pressió.

1. Pressió transmembrana (*TMP-Trans membrane Pressure*) que ve definida per l'expressió següent:

$$TMP = \frac{P_{alimentació} + P_{concentrat}}{2} - P_{permeat} \quad Eq 5$$

On:

- $P_{alimentació}$ = Pressió a l'entrada del mòdul de l'alimentació [bar]
- $P_{concentrat}$ = Pressió a la sortida del mòdul del concentrat [bar]
- $P_{permeat}$ = Pressió a la sortida del mòdul del permeat [bar]

La $P_{permeat}$ es pot considerar que té un valor de 0 [bar] ja que, es treballa amb pressions relatives i aquest corrent surt a l'atmosfera. Per tant, es podrà obtenir la TMP fent la mitjana de les pressions obtingudes a partir dels dos manòmetres situats a l'entrada i a la sortida del mòdul.

2. Velocitat de flux transmembrana (*vcf-velocitat de cross-flow*), que es pot calcular mitjançant l'equació següent:

$$vcf = \frac{Q}{w \cdot t} \quad Eq 6$$

On:

- Q = cabal [m^3/s]
- w = amplada de la plataforma de flux [m]
- t = alçada del conjunt format pels separadors i la membrana [m]

Segons les especificacions tècniques del mòdul, la membrana té $w= 3,75$ polzades i $t= 0,034$ polzades. Amb aquestes dades es troba la correlació entre el cabal i la vcf que es mostra en el gràfic de la figura 29:

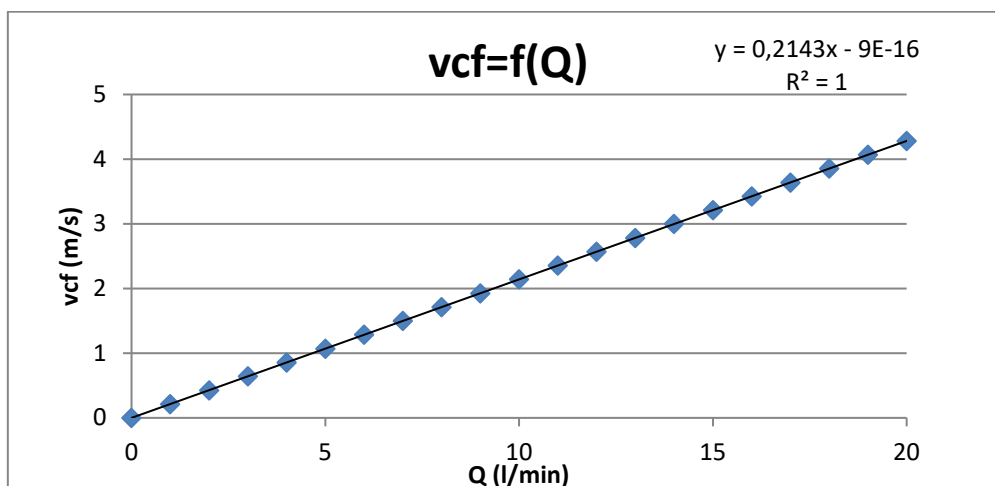


Fig 29: correlació entre Q i VCF

Per tal de realitzar la pressurització de la membrana de forma correcta és necessari fer circular aigua desionitzada per la planta amb valors de TMP i vcf màxims, corresponents a 22 bar i 1 m/s, respectivament. Tal com es pot observar en la correlació de la figura 26, 1 m/s de vcf correspon a un cabal de 5 l/min.

A partir del moment en què s'han definit els paràmetres, es posa en marxa el cronòmetre i es recullen mostres de permeat cada 15 min, menys la primera mostra que s'agafa passada la mitja hora d'experiment. De cada mostra s'analitzarà el pH, la conductivitat i la permeabilitat. Aquest procediment cal fer-lo durant 120 min.

- **Preparació de l'experiment**

La dissolució s'ha preparat amb unes concentracions determinades de calci, zinc, coure, lantani, praseodimi, neodimi, samari, disprosi, iterbi. S'ha anat variant el pH afegint àcid sulfúric per baixar-lo, cosa que es reflecteix en el contingut final de sulfats de la dissolució. Tots els elements s'han incorporat en forma de sals tal i com es mostra en la taula 3:

Taula 3: Sals utilitzades per obtenir els elements de l'aigua sintètica

Element	Sal
Alumini	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Calci	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Coure	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Zinc	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Lantani	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Praseodimi	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Neodimi	NdCl_3
Samari	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Diprosi	Dy_2O_3
Iterbi	Yb_2O_3

S'han preparat 27 L de dissolució; i per saber quants grams pesar de cada sal s'ha aplicat l'equació següent:

$$m_{sal} = \frac{PM_{sal} \cdot v \cdot c}{P} \quad \text{Eq 7}$$

On:

- m_{sal} = massa de sal a afegir [mg]
- PM_{sal} = pes molecular de la sal [mg/mol]
- v = volum de la dissolució final [dm^3]
- C = concentració desitjada [mol/dm^3]
- P = puresa de la sal

Així doncs, s'han pesat les quantitats necessàries de cada element i s'han dissolt en aigua desionitzada. Hi ha TR amb una solubilitat en aigua relativament baixa, per tant, en alguns casos s'ha utilitzat àcid sulfúric per acabar-les de diluir. Un cop dissolts tots els elements s'han mesclat de dos en dos en matrassos fins a arribar als 27 L.

Durant els diversos experiments no tan sols s'ha variat el pH, sinó que també s'ha anat addicionant ferro a la dissolució mitjançant $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. L'objectiu d'anar afegint ferro és observar com canvia el comportament de la membrana pel que fa al rebuig de sofre, ja que les terres àcides de mina poden tenir nivells de concentració de Fe compresos entre 500 y 2125 mg/L, ja que es formen complexos entre ambdues espècies. A continuació, en la figura 30, es mostra la capacitat del ferro per formar complexos amb el sofre a pHs baixos, com és el cas de les experiències realitzades.

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 38.10 \text{ mM}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 96.30 \text{ mM}$$

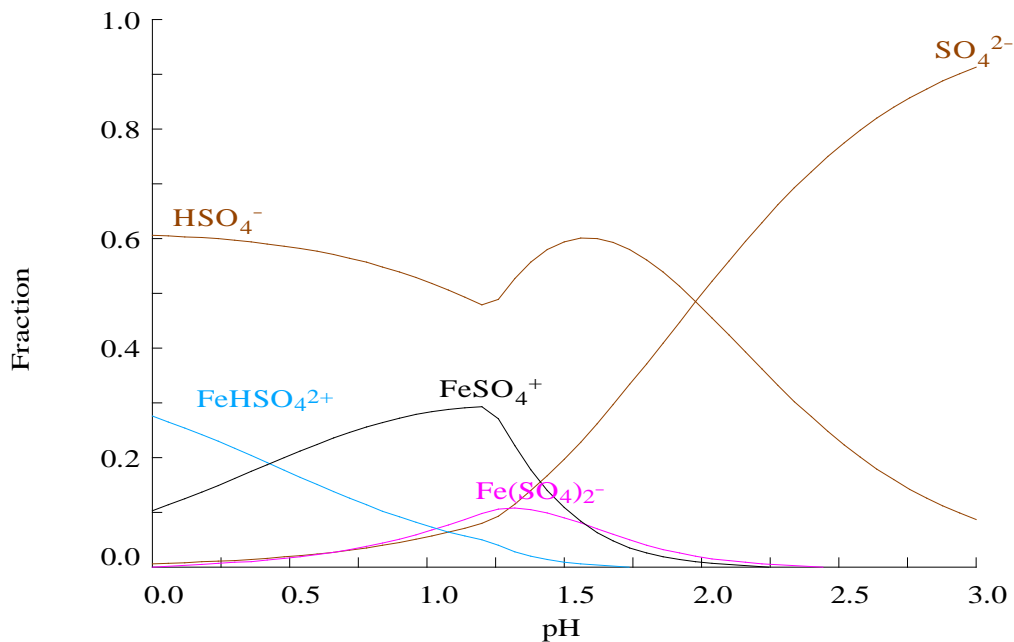
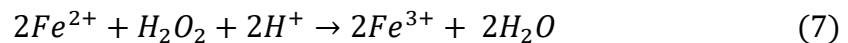


Fig 30: Diagrames d'especiació química per a solucions d' H_2SO_4 amb presència de Fe

A diferència dels casos anteriors es necessita realitzar una oxidació prèvia amb peròxid, atès que de la sal s'obté Fe^{2+} i les AAM contenen Fe^{3+} . Així doncs, la reacció que s'utilitza per aquest cas és la que es mostra a continuació [31]:



Un cop s'ha entès com reaccionen el ferro i el peròxid, per saber quants grams s'han de pesar de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, es seguirà el mateix procediment que per la resta de sals.

D'altra banda, per poder oxidar tot el Fe^{2+} a Fe^{3+} s'addicionaran el doble de mols de peròxid que de Fe^{2+} , que per saber a quin volum en mL correspon s'utilitzarà l'equació següent:

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \cdot 2 \cdot PM_{\text{H}_2\text{O}_2}}{PM_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \cdot P \cdot \rho_{\text{dis}}} \quad \text{Eq 8}$$

On:

- $V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ = volum de peròxid desitjat [mL]
- $m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$ = massa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [mg] (calculada anteriorment)
- PM_{Fe} = pes molecular del ferro [mg/mol]
- $PM_{\text{H}_2\text{O}_2}$ = pes molecular del peròxid [mg/mol]
- $PM_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$ = pes molecular del $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [mg/mol]
- P = puresa de la dissolució de peròxid
- ρ_{dis} = densitat de la dissolució [mg/dm³]

- **Pressurització de la membrana amb la dissolució**

Es el pas previ a realitzar abans de començar l'experiment. Aquesta operació es dur a terme de la mateixa manera que la pressurització amb aigua desionitzada; així doncs, els valors de la TMP i la vcf seguiran sent de 22 bar i 1 m/s, respectivament.

- **Experiment**

En les aplicacions, s'ha vist que mitjançant la NF és possible obtenir alts rebutjos d'ions metàl·lics i, al mateix temps, aconseguir un corrent àcid de gran puresa. Aquests resultats demostren que és possible concentrar els metalls en dissolució.

En aquest projecte es pretén quantificar en quin percentatge aquestes membranes de NF són capaces de concentrar els metalls en dissolució. Per tal d'aconseguir-ho es treballa amb un circuit obert; és a dir, es filtra successivament la dissolució inicial recirculant el corrent de concentrat, i el permeat que s'obté en cada filtració es diposita en un recipient a part; fet que, constitueix una de les diferències més important respecte a TFGs (treballs de final de grau) anteriors [32, 33, 34].

D'aquesta manera s'aconseguiran resultats més realistes, els quals permetran investigar fins a quin punt aquesta tecnologia de membrana és capaç d'obtenir un corrent el suficientment concentrat com per recuperar els metalls i les TR, i alhora, un corrent d'àcid de gran puresa.

En la figura 31 s'hi representa com seria l'esquema de blocs de dos experiments en obert. Com es pot observar, aquests experiments consisteixen en filtrar successivament la dissolució de l'alimentació recirculant el concentrat, però no el permeat. La F1 correspon a la dissolució de l'alimentació, les Cs als concentrats de les diferents filtracions i les Ps als permeats.

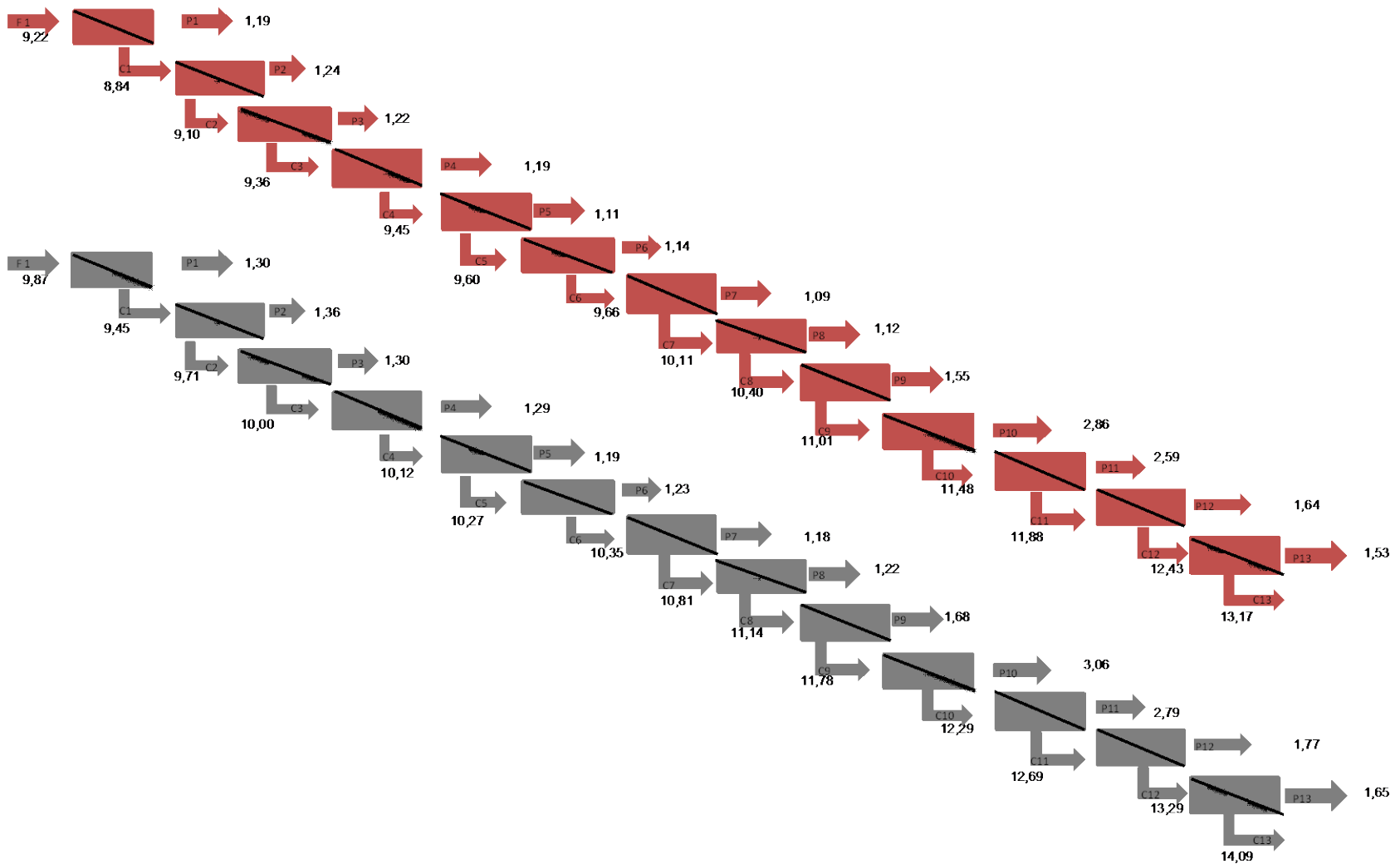


Fig 31: Diagrama de blocs de dos experiments en obert

El procediment a seguir en cada experiment és semblant al de la pressurització però en un circuit obert; per tant, com ja s'ha esmentat anteriorment, enlloc de retornar el permeat al tanc de l'alimentació es diposita en un recipient separat.

Així doncs, s'han recollit mostres de permeat i de concentrat, en vials prèviament tarats, cada cert volum de permeat extret, fins arribar a extreure 7,2 L en tots els experiments. Aquest valor, 7,2L, no s'ha escollit a l'atzar, sinó que és el volum màxim de permeat que es podia extreure, ja que arribava un moment en què el volum de la dissolució de l'alimentació era insuficient; fet que feia impossible tant refrigerar-la com filtrar-la. A més a més, s'havia d'extreure el mateix volum de permeat en cada experiment per poder-los comparar en l'apartat de resultats. Posteriorment, s'han pesat les mostres de permeat i concentrat per calcular el volum recollit, també se n'ha mesurat el pH i la conductivitat.

Una altra diferència respecte al pressurització és que s'han variat alguns paràmetres tenint en compte les experiències del departament i les condicions experimentals de la planta. La TMP, en aquest cas, s'ha mantingut constant a 20 bar i la vcf a 0,7 m/s, que correspon a 3,46 L/min.

Amb les dades de conductivitat obtingudes de les mostres de permeat i concentrat recollides s'obtenen el factor de concentració i el factor de rebuig de la dissolució per cada mostra seguint les equacions següents:

Factor de concentració

$$FC = \frac{C_r}{C_f} \quad Eq 9$$

Factor de rebuig

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \quad Eq 10$$

On:

- C_f = conductivitat o concentració de l'alimentació [mS/cm o ppm]
- C_r = conductivitat o concentració del rebuig [mS/cm o ppm]
- C_p = conductivitat o concentració del permeat [mS/cm o ppm]

Durant l'experiment es realitzen aquests càlculs amb conductivitats i el valor que s'obté és aproximat, només serveix per saber si tot funciona correctament. Per tal d'obtenir dades exactes, s'analitzen les concentracions dels elements en cada mostra mitjançant ICP-OES i es tornen a calcular ambdós factors.

- **Neteja de la membrana**

Un cop acabat l'experiment s'ha de realitzar una neteja curta i una llarga amb aigua desionitzada per tal d'extreure part de la dissolució que pugui haver quedat retinguda en els tubs i alhora aconseguir eliminar possibles impureses incrustades en la membrana.

La neteja curta dura una mitja hora a una TMP de 10 bar i una vcf d'1 m/s. Seguidament, es canvia l'aigua desionitzada del tanc i es realitza la neteja llarga, de 90 minuts, a una vcf d'1 m/s i una TMP de 22 bar.

Durant aquestes neteges s'agafa mostra durant 15 min i es mesura la permeabilitat, el pH i la conductivitat. S'ha de comprovar que la permeabilitat de la membrana sigui la mateixa que en la pressurització amb aigua. Si això no s'aconsegueix es realitzarà una altra neteja llarga.

- **Càlculs experimentals**

En aquest apartat s'exposen els càlculs necessaris per caracteritzar els experiments:

- Flux volumètric transmembrana (J_v), cabal generat de permeat per unitat de temps i superfície [m/s]. Es defineix amb l'equació que es mostra a continuació:

$$J_v = \frac{Q_p}{A_{ef}} = \frac{V_p}{t_p \cdot A_{ef}} = \frac{\frac{m_p}{\rho}}{t_p \cdot A_{ef}} \quad Eq 11$$

On:

- Q_p = Cabal de permeat [m³/s]
- A_{ef} = Àrea efectiva de la membrana [m²]
- V_p = Volum de permeat recollit [m³]
- t_p = Temps que es tarda en recollir el permeat [s]
- m_p = Massa de permeat obtinguda [kg]
- ρ = Densitat [kg/m³]

-Permeabilitat de la membrana (K_w), facilitat de la dissolució per fluir a través de la membrana [m/s·bar]. Es defineix amb l'equació següent:

$$K_w = \frac{J_v}{TMP} \quad Eq 12$$

On TMP i J_v ja han estat definides anteriorment.

7.5. DISSENY EXPERIMENTAL

Per tal de quantificar en quin percentatge les membranes de NF són capaces de concentrar metalls i alhora calcular el factor de rebuig en l'eliminació d'aquests metalls i sulfats s'han dissenyat un conjunt d'experiments variant el pH de la dissolució, la membrana de NF i la quantitat de ferro dissolta.

La NF270 s'ha avaluat a pH 1 i pH 2, mentre que la Desal-DL només a pH 1. S'han mantingut estables la pressió i la concentració d'alumini a mesura que s'anava variant la concentració de ferro entre 0 i 2125 ppm tal com es mostra en la taula 4:

Taula 4: Planificació d'experiments

Experiment	pH	Fe (ppm)	Membrana
0	2.0		NF270
1	1.0		NF270
2	1.0		Desal-DL
3	1.0	500	NF270
4	1.0	500	Desal-DL
5	1.0	2125	NF270
6	1.0	2125	Desal-DL

A partir d'aquestes experiències es pretén comparar el rendiment dels dos tipus de membranes mitjançant el factor de concentració i el factor de rebuig en les diverses condicions descrites.

7.6. ANÀLISI DE MOSTRES

Un cop recollides totes les mostres es dilueixen en tubs d'assaig per tal d'analitzar les espècies d'interès mitjançant ICP-OES (modelo 5110, Agilent), una tècnica analítica que es basa en l'espectroscòpia d'emissió atòmica.

Amb aquesta tecnologia es poden identificar i quantificar gairebé tots els elements de la taula periòdica a excepció del nitrogen, l'oxigen, els halògens i els gasos nobles, en un rang lineal a través d'una anàlisi multielement [35].

L'ICP es fonamenta en l'obtenció d'espectres mitjançant l'atomització, procés que consisteix en descompondre i convertir les mostres en partícules gasoses. Aquestes s'indueixen de forma contínua a un sistema de nebulització on es forma un aerosol que és transportat per argó ionitzat al centre del plasma. Allà, els ions interaccionen amb un camp magnètic produït per una bobina que els causa un moviment en trajectòries circulars. L'oposició dels ions i els electrons a aquest moviment genera altes temperatures que exciten els àtoms produint així espectres constituïts per una quantitat limitada de línies discretes de longitud d'ona característica de cada element [36].

S'utilitza aquesta tècnica en el projecte per analitzar alumini, ferro, calci, coure, zinc, sofre i les TR presents en la dissolució.

També s'ha utilitzat un pH-ímetre i un conductímetre per mesurar, respectivament, el pH i la conductivitat de les mostres.

8. ANÀLISI DE RESULTATS

En aquest apartat es presenten els resultats obtinguts un cop analitzades les mostres dels experiments amb ICP-OES.

Es mostren quatre comparatives i en cadascuna s'hi representen quatre gràfics diferents comparant el comportament d'una mateixa membrana a diferents pHs o el de dues membranes diferents (NF270 i Desal-DL) mantenint constant el pH i variant la concentració de ferro de la dissolució inicial.

En el primer gràfic es representa el factor rebuig, de les dues experiències que es comparen, enfront cadascun dels elements que es troben en major concentració en la dissolució (Al, Ca, Cu, S i Zn). En el segon gràfic, es mostra el factor de concentració també enfront dels elements majoritaris. Finalment, es segueix el mateix procediment per als dos últims gràfics però representant aquells elements que tenen una concentració més baixa en la dissolució, és a dir, les TR.

Per tal de poder comparar les experiències correctament, com ja s'ha comentat anteriorment, és necessari haver extret el mateix volum de permeat en tots els experiments.

8.1. COMPARACIÓ AMB UNA MEMBRANA NF270 A pH=1 I pH=2

En aquesta experiència es compara el factor global de concentració i el factor de rebuig d'una membrana NF270 a pH 1 i pH 2 tant per als elements majoritaris com minoritaris que formen la dissolució a tractar.

Majoritaris

En els gràfics de les figures 32 i 33 es mostra el factor de concentració global i el factor de rebuig de la membrana NF270 en ambdós pHs per als elements majoritaris (Al, Ca, Cu, S i Zn)

Factor de rebuig

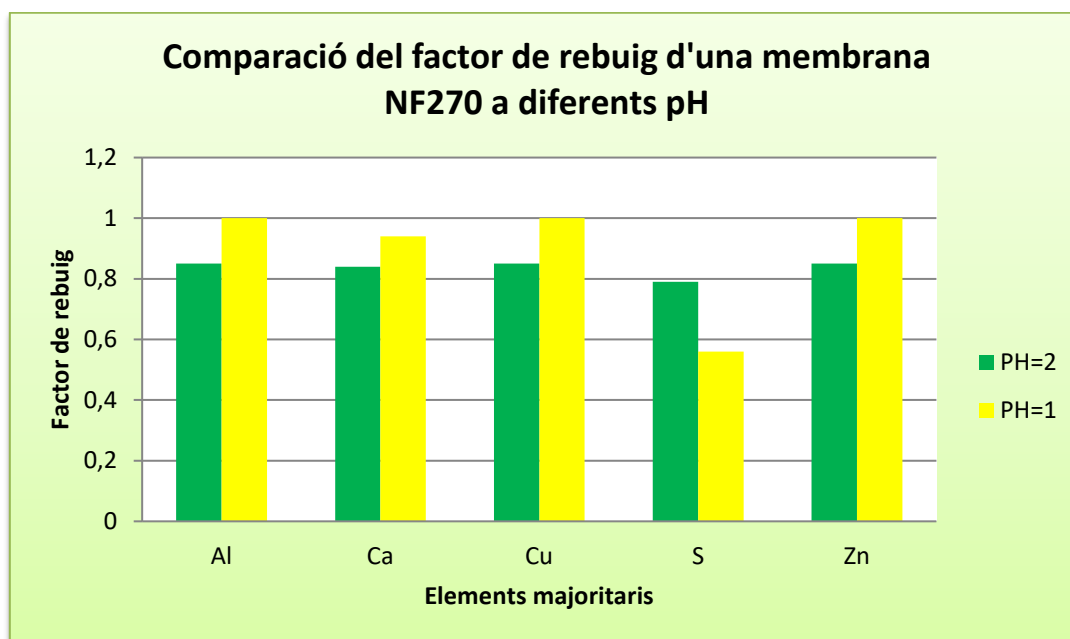


Fig 32: Comparació del factor de rebuig d'una membrana NF270 a diferents pH

Factor de concentració

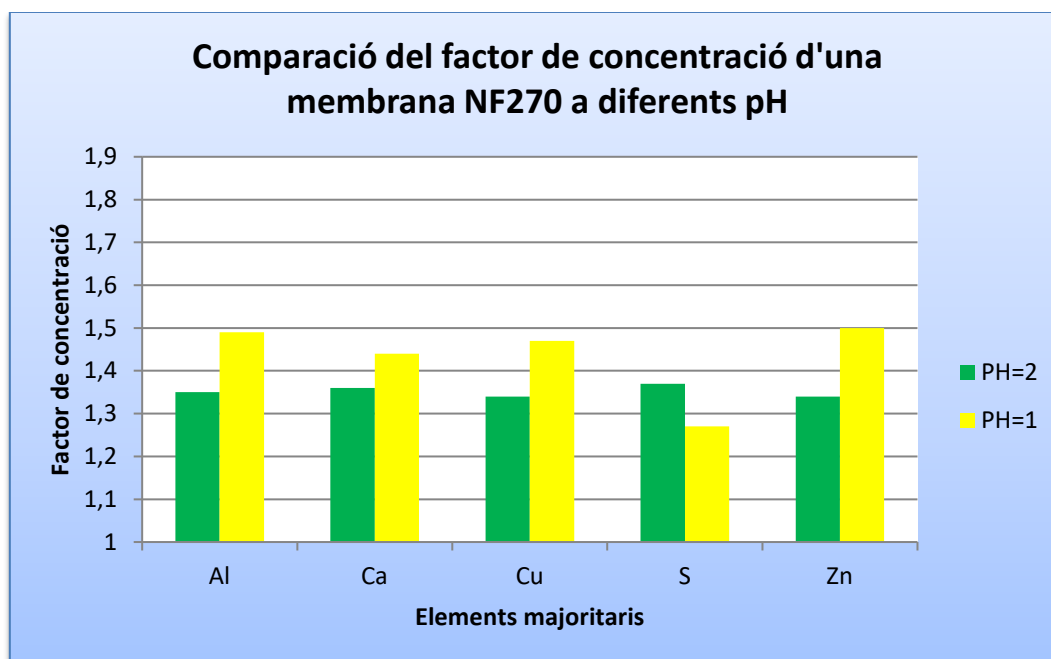


Fig 33: Comparació del factor de concentració d'una membrana NF270 a diferents pH

Minoritaris

En els gràfics de les figures 34 i 35 es mostra el factor de concentració global i el factor de rebuig de les TR (Dy, La, Nd, Pr, Sm i Yb) per continuar analitzant el comportament de la membrana a pH 1 i pH 2.

Factor de rebuig

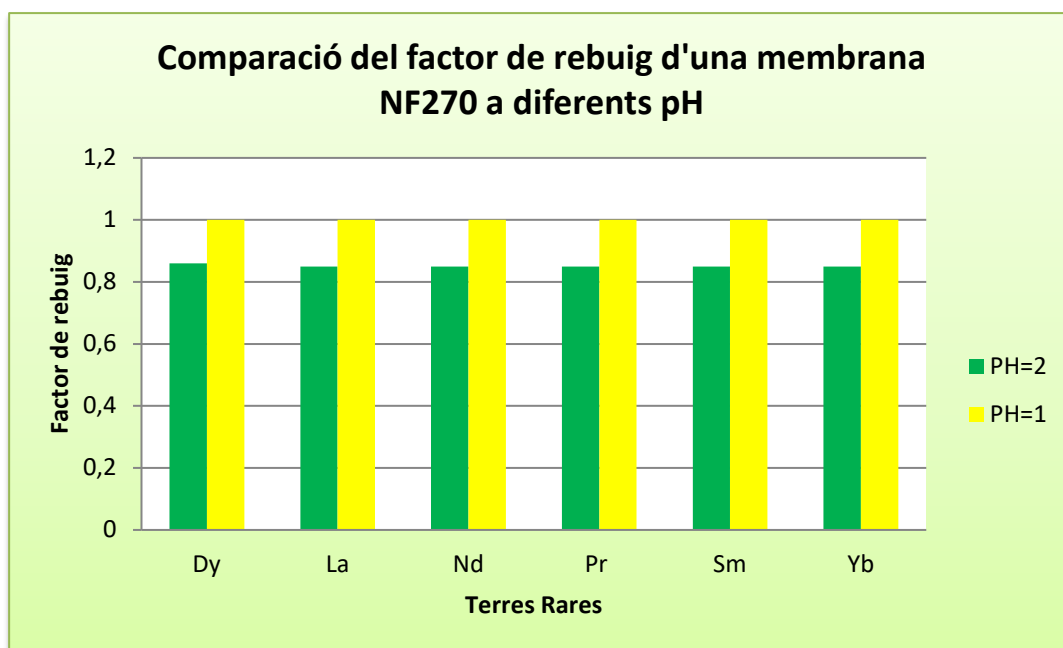


Fig 34: Comparació del factor de rebuig d'una membrana NF270 a diferents pH

Factor de concentració

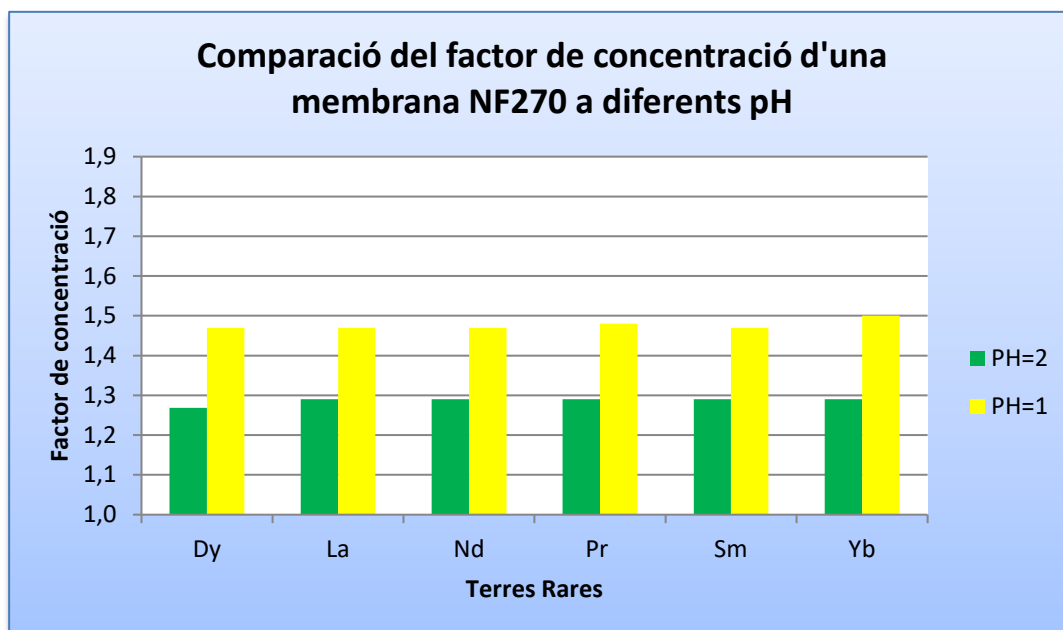


Fig 35: Comparació del factor de concentració d'una membrana NF270 a diferents pH

En els gràfics de les figures 32 i 34 s'observa que la membrana NF270 a pH 1 aconsegueix uns valors de rebuig molt alts per als metalls majoritaris i les TR >99%, a excepció del calci que té rebutjos més baixos, 94%. Aquest fet provoca que la dissolució inicial es centri notablement com es veu reflectit en les figures 33 i 35.

D'altra banda, quan la dissolució està a pH 2, els rebutjos d'aquesta mateixa membrana, per a metalls tant majoritaris com minoritaris, es situen al voltant del 85%. Conseqüentment, el valor del factor de concentració disminueix aproximadament un 15%, ja que un rebuig més baix, generalment es tradueix amb més facilitat dels elements per travessar la membrana per tant, menys concentració de la dissolució de l'alimentació.

Aquests resultats es deuen al fet que el PI d'una membrana NF270 és aproximadament 3; així doncs, si la dissolució inicial té pH 1 es situarà per sota del PI i per tant, la membrana estarà carregada positivament. Aquest fet implicarà que la majoria dels ions que travessin la membrana tinguin càrrega negativa, augmentant així la concentració tant de terres rares com de metalls majoritaris en la dissolució de l'alimentació i obtenint valors de rebuig molt alts. Tot i això, quan aquesta dissolució està a pH=2 es situa més a prop d'aquest PI, on la càrrega neta de la membrana és 0, això provoca que la membrana ja no estigui carregada tan positivament i permeti el pas d'ions negatius però també d'alguns de positius, fet que desemboca en un factor de rebuig de TR i metalls majoritaris més baix i menys concentració d'aquests elements en la dissolució inicial.

D'altra banda, el sofre té un rebuig del 56% a pH 1 i del 79% a pH 2, aquest rebuig més baix respecte a la resta d'elements es deu, tal com s'ha explicat en apartats anteriors (figura 13), a que en la dissolució de pH 1 la major part del sulfat total es troba en forma d'hidrogenulfat (HSO_4^-), mentre que a pH 2 predominen els ions sulfat (SO_4^{2-}). Tal com van explicar López et al.[20], el sulfat és rebutjat en gran mesura, mentre que l'hidrogenulfat travessa la membrana fàcilment ja que, el pas dels ions monovalents es veu afavorit per l'exclusió dielèctrica i l'exclusió de Donnan. Aquest fet explica que, a diferència de la resta d'elements, en el cas del sofre a pH 2 hi ha un rebuig més alt que a pH 1.

8.2. COMPARACIÓ ENTRE MEMBRANA NF270 I DESAL-DL A PH=1 SENSE FERRO

En aquest apartat es compara el factor global de concentració i el factor de rebuig d'una membrana NF270 amb el d'una membrana Desal-DL tant per a elements majoritaris com minoritaris, sense afegir ferro a la dissolució.

Majoritaris

En els gràfics de les figures 36 i 37 s'hi representa el factor de concentració global i el factor de rebuig de Al, Ca, Cu, S i Zn calculats a partir de les dues experiències que es comparen.

Factor de rebuig

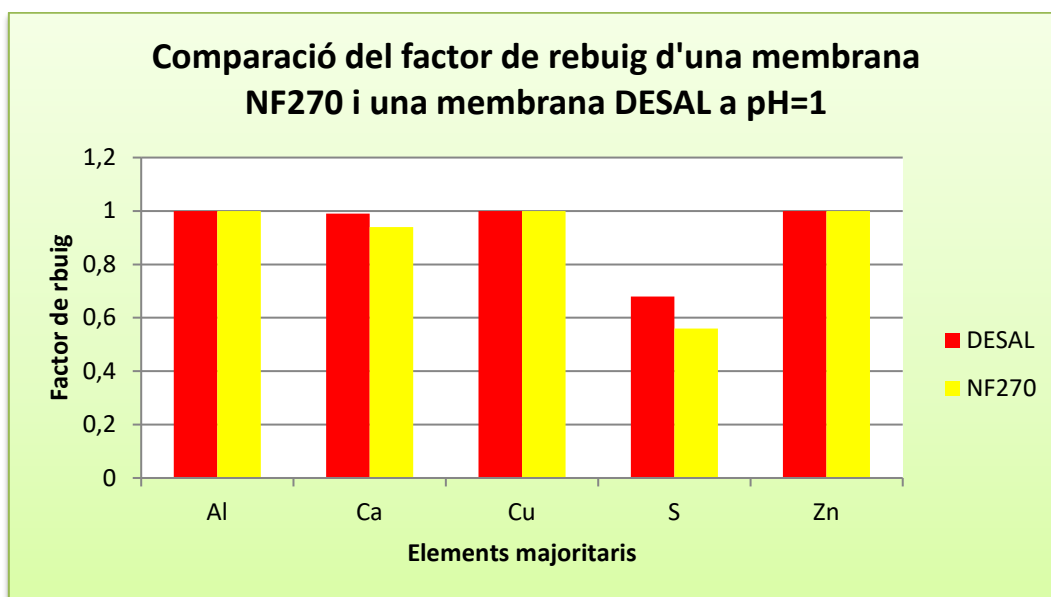


Fig 36: Comparació del factor de rebuig d'una membrana NF270 i una membrana DESAL-DL a pH=1 i sense ferro

Factor de concentració

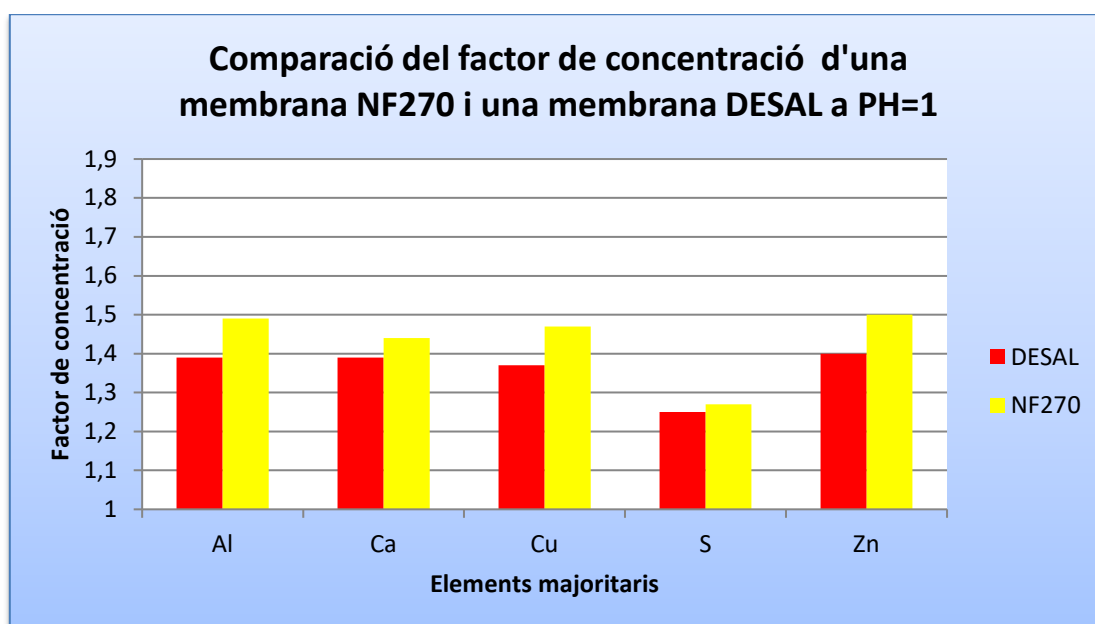


Fig 37: Comparació del factor de concentració d'una membrana NF270 i una membrana DESAL-DL a pH=1 i sense ferro

Minoritaris

El gràfic de les figures 38 i 39 han estat dissenyats a partir del factor de concentració global i del factor de rebuig de TR a pH 1 i sense addició de ferro a la dissolució per

comparar el comportament entre la membrana NF270 i la Desal-DL per a la concentració de TR.

Factor de rebuig

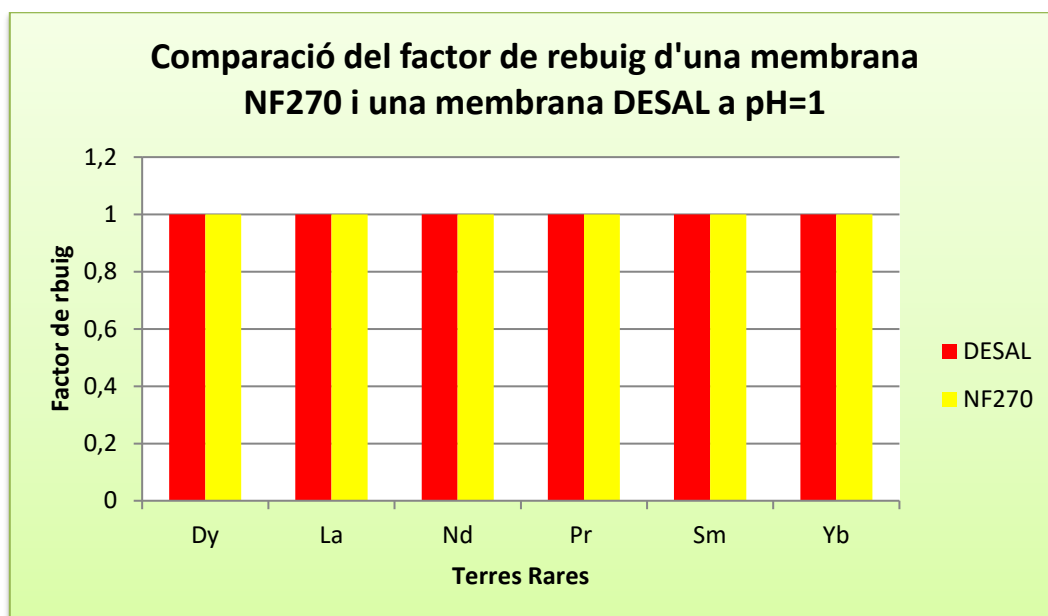


Fig 38: Comparació del factor de rebuig d'una membrana NF270 i una membrana DESAL-DL a pH=1 i sense ferro

Factor de concentració

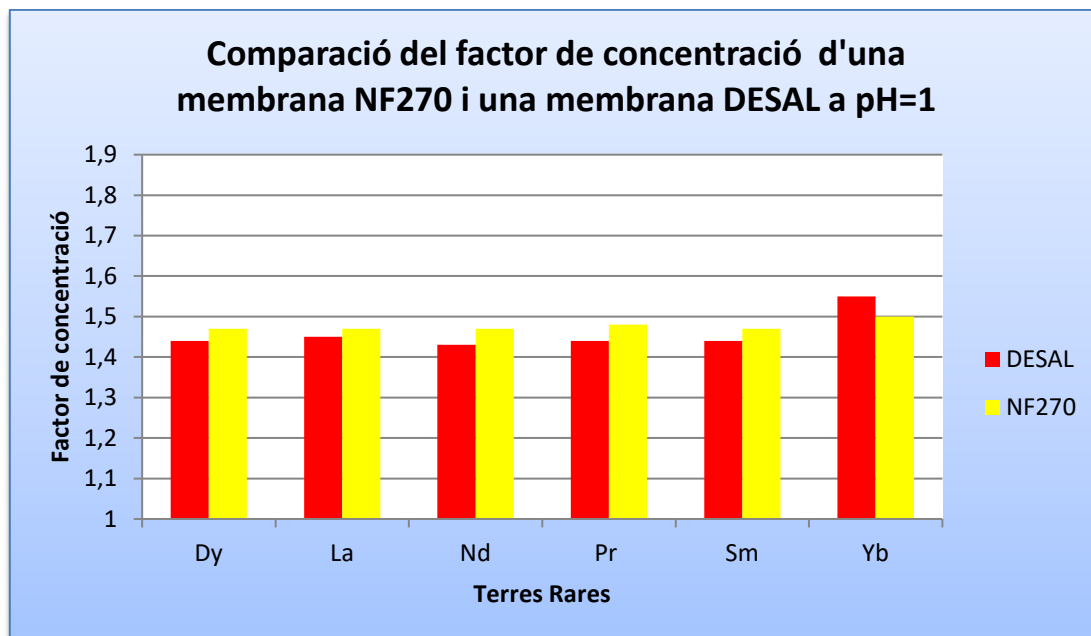


Fig 39: Comparació del factor de concentració d'una membrana NF270 i una membrana DESAL-DL a pH=1 i sense ferro

En les figures 36 i 38 s'observa que sense la presència de ferro la membrana Desal i la membrana NF270 es comporten de la mateixa manera pel que fa al rebuig. Ambdues

membranes aconseguen rebutjos >99% per als metalls tant majoritaris com minoritaris, a excepció del calci que té rebutjos més baixos per a la NF270.

Pel que fa al factor de concentració, en els gràfics de les figures 37 i 39, es pot comprovar que sense la presència de ferro, ambdues membranes concentren tant els metalls majoritaris com els minoritaris de forma similar. Aquests factors de concentració globals, que prenen valors d'entre 1,4 i 1,5%, demostren que és possible concentrar els metalls majoritaris i les TR en dissolució mitjançant NF.

Els comportaments anteriors, pel que fan tant al factor de rebuig com al factor de concentració, es deuen a que es treballa a pH 1 per tant, per sota del PI d'ambdues membranes que és aproximadament 3. Això provoca que tant la membrana NF270 com la Desal-DL estiguin carregades positivament augmentant així el rebuig de metalls, i permetent concentrar notablement la dissolució de l'alimentació.

Com a conseqüència, ambdues membranes permeten el pas d'alguns ions de sofre ja que a pH 1 aquests es troben en forma de ions sulfat (SO_4^{2-}) i, per tant, si les membranes estan carregades positivament, el seu pas es veu afavorit. El comportament dels ions de sofre segons la càrrega de la membrana es mostra en la figura 40.

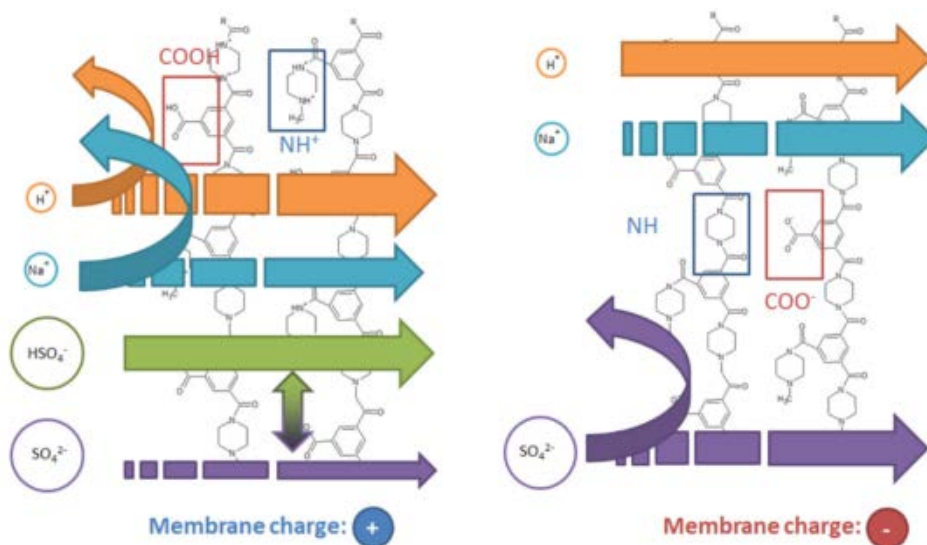


Fig 40: Comportament d'una membrana pel que fa el rebuig segons la seva càrrega [27]

8.3. COMPARACIÓ ENTRE UNA MEMBRANA NF270 I DESAL-DL A PH=1 I 500 PPM DE FERRO

En aquesta experiència es compara el factor global de concentració i el factor de rebuig d'una membrana NF270 amb el d'una membrana Desal-DL tant per a elements majoritaris com minoritaris, afegint 500 ppm de ferro a la dissolució.

Majoritaris

Els gràfics de les figures 41 i 42, han estat elaborats a partir de les dades dels experiments realitzats que fan referència a elements majoritaris, amb cada una de les membranes, un cop adicionats 500 ppm de ferro en la dissolució.

Factor de rebuig

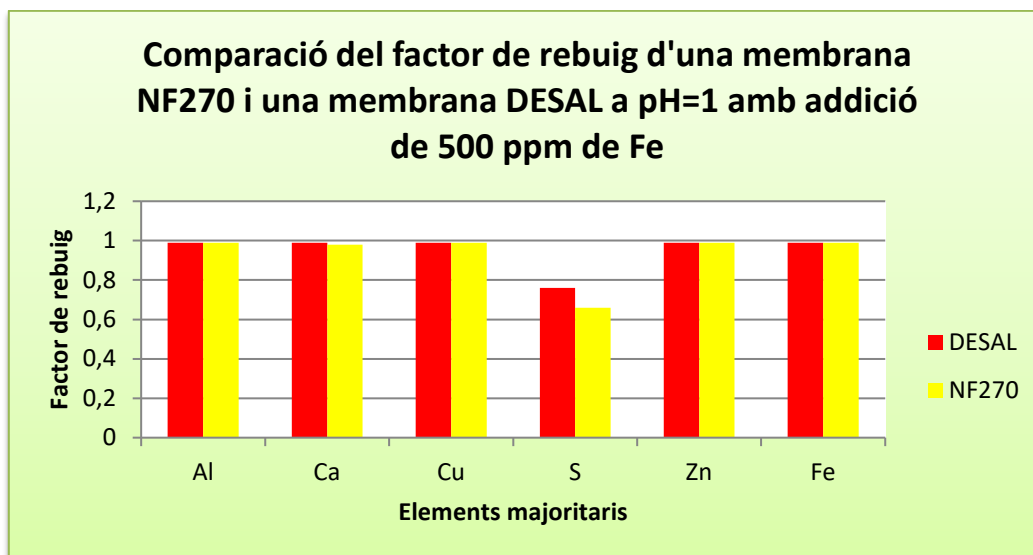


Fig 41: Comparació del factor de rebuig d'una membrana NF270 i una membrana DESAL-DL a pH=1 i amb 500 ppm de ferro

Factor de concentració

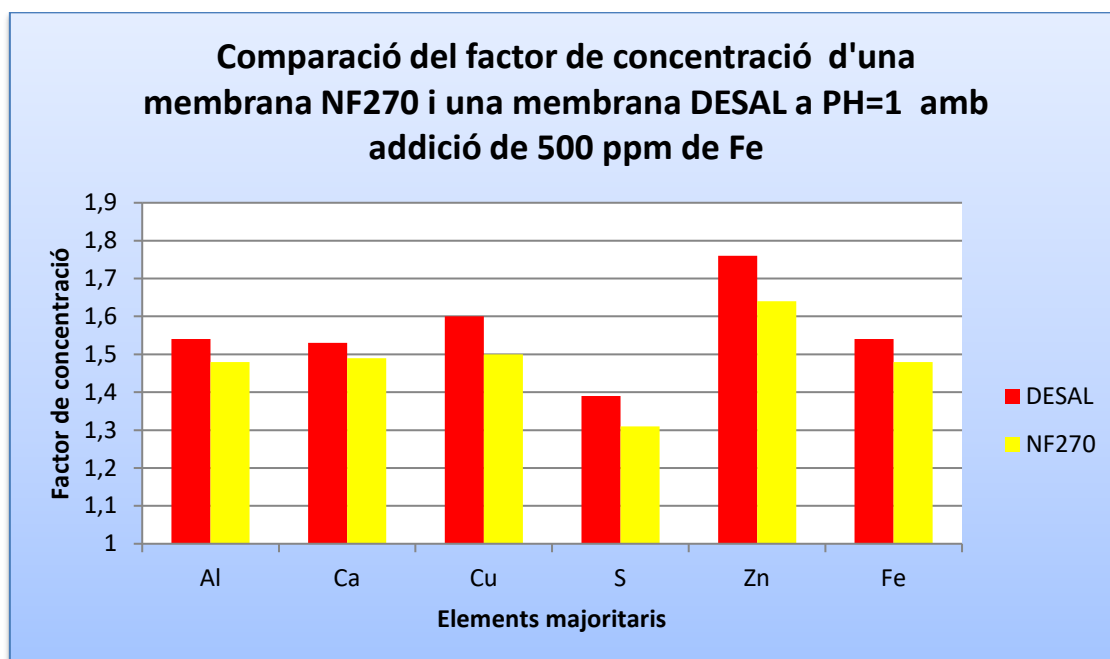


Fig 42: Comparació del factor de concentració d'una membrana NF270 i una membrana DESAL-DL a pH=1 i amb 500 ppm de ferro

Minoritaris

En els gràfics de les figures 43 i 44 s'hi representa el factor de concentració global i el factor de rebuig de les TR (Dy, La, Nd, Pr, Sm, Yb) calculats a partir de les dues experiències que es comparen.

Factor de rebuig

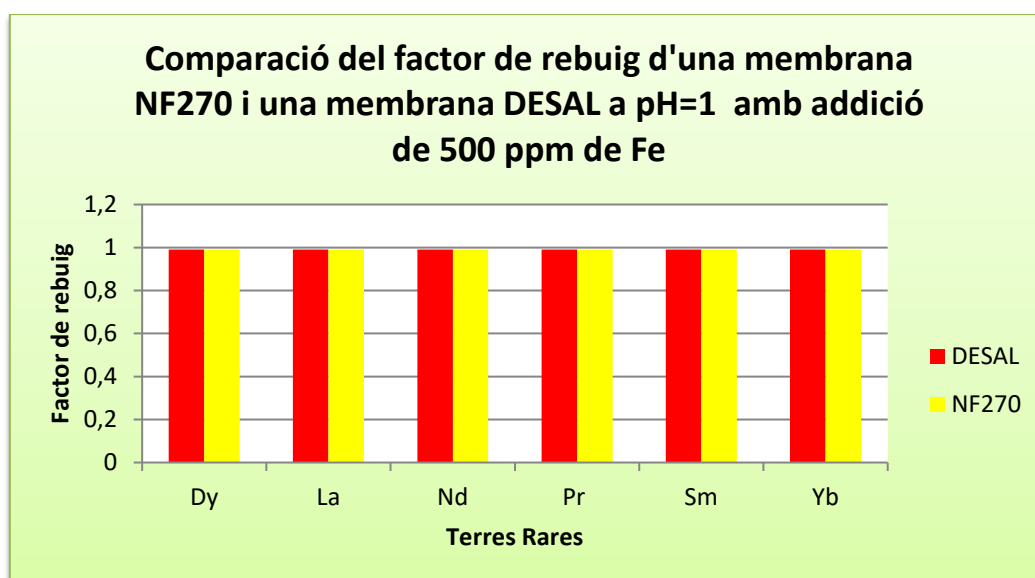


Fig 43: Comparació del factor de rebuig d'una membrana NF270 i una membrana DESAL-DL a pH=1 i amb 500 ppm de ferro

Factor de concentració

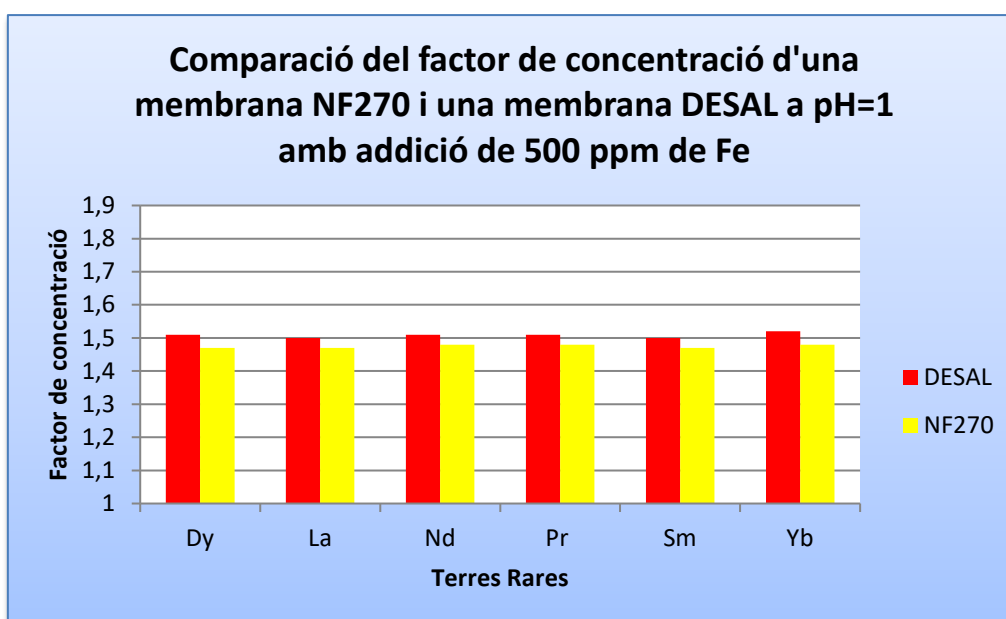


Fig 44: Comparació del factor de concentració d'una membrana NF270 i una membrana DESAL-DL a pH=1 i amb 500 ppm de ferro

En els gràfics de les figures 41 i 43 s'observa que, tot i l'addició de 500 ppm de ferro en la dissolució inicial, tant la membrana Desal-DL com la NF270 a pH 1 aconseguixen rebutjos de metalls molt alts >99%.

D'altra banda, pel que fa al factor de concentració dels metalls majoritaris i les TR, figures 42 i 44, ambdues membranes segueixen la mateixa tendència que en l'experiment sense ferro, valors molt similars entre elles, al voltant de l'1,4 i l'1,6. Tot i això, el factor de concentració del Zn és aproximadament un 10% més alt que el de la resta de metalls, al voltant de un FC de l'1,6 i l'1,8, en ambdues membranes.

El rebuig de sofre augmenta respecte a l'experiment sense ferro ja que el S, en presència de Fe, forma els complexos FeSO_4^+ i FeHSO_4^{2+} , que presenten càrrega positiva i per tant són més rebutjats per la membrana (també carregada positivament). A continuació, en les figures 45 i 46 s'afegeixen els diagrames d'especiació de l' H_2SO_4 amb i sense ferro per corroborar la formació d'aquests complexos.

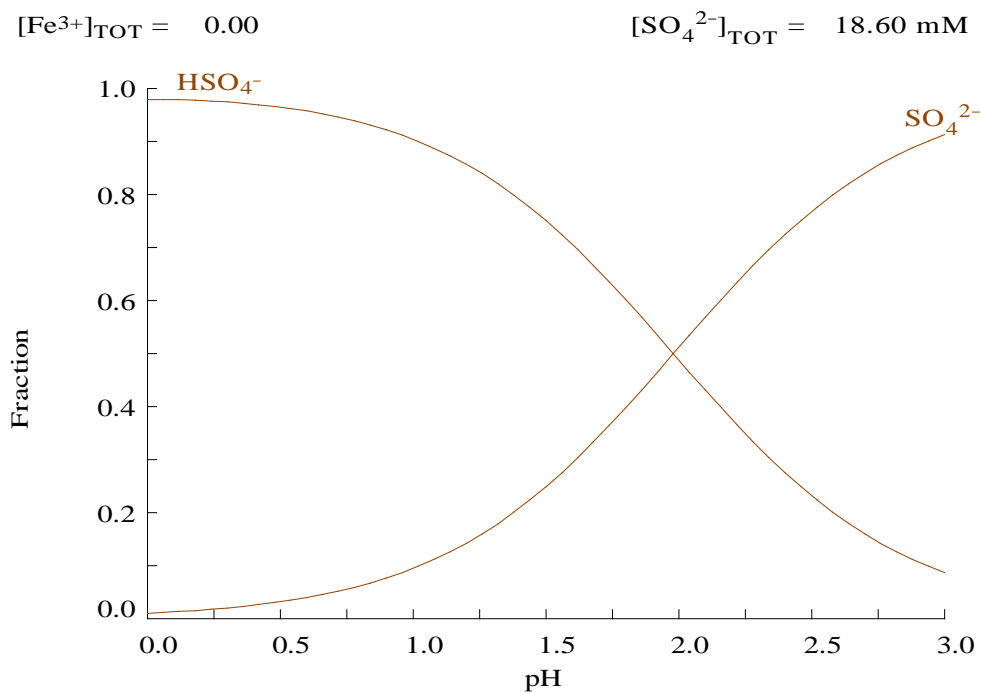


Fig 45: Diagrama d'especiació de l' H_2SO_4 [20]

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 38.10 \text{ mM}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 96.30 \text{ mM}$$

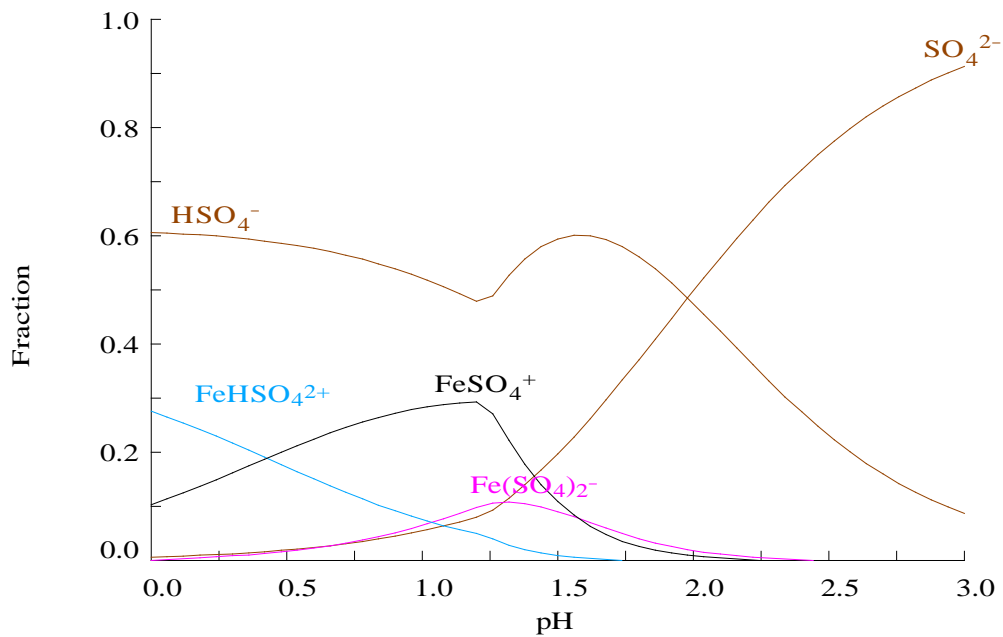


Fig 46: Diagrama d'especiació de l' H_2SO_4 amb presència de ferro

8.4. COMPARACIÓ ENTRE UNA MEMBRANA NF270 I DESAL-DL A PH=1 I 2125 PPM DE FERRO

En aquesta experiència es compara el factor global de concentració i el factor de rebuig d'una membrana NF270 amb el d'una membrana Desal-DL tant per elements minoritaris com majoritaris, afegint 2125 ppm de ferro a la dissolució.

Majoritaris

En els gràfics de les figures 47 i 48 es mostra el factor de concentració global i el factor de rebuig de les membranes NF270 i Desal-DL per als elements majoritaris (Al, Ca, Cu, S i Zn) un cop afegits 2125 ppm de ferro a la dissolució de l'alimentació.

Factor de rebuig

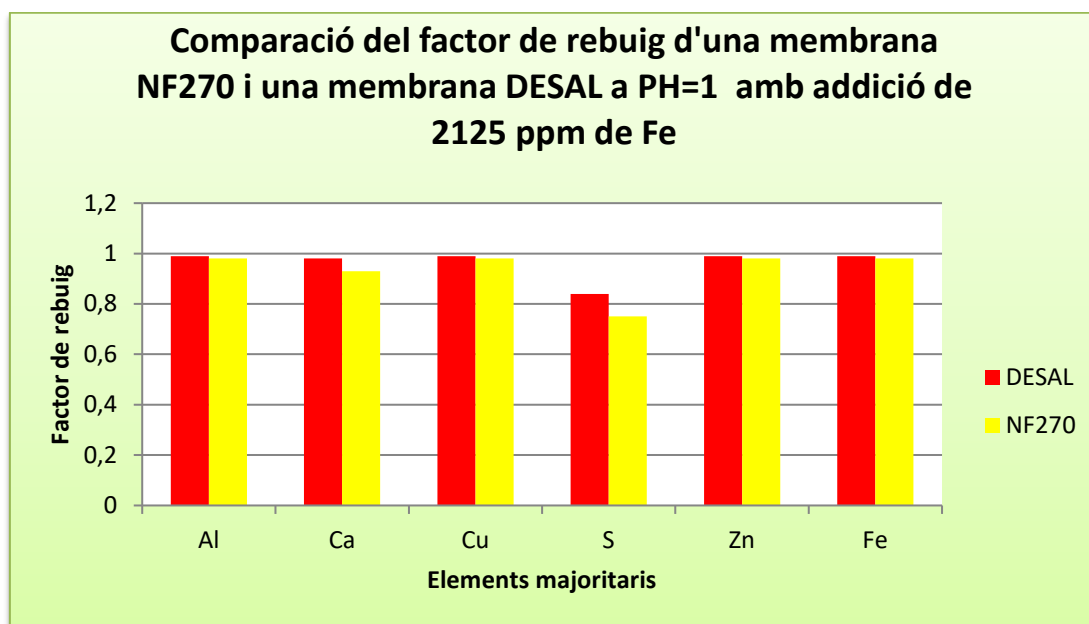


Fig 47: Comparació del factor de rebuig d'una membrana NF270 i una membrana DESAL-DL a pH=1 i amb 2125 ppm de ferro

Factor de concentració

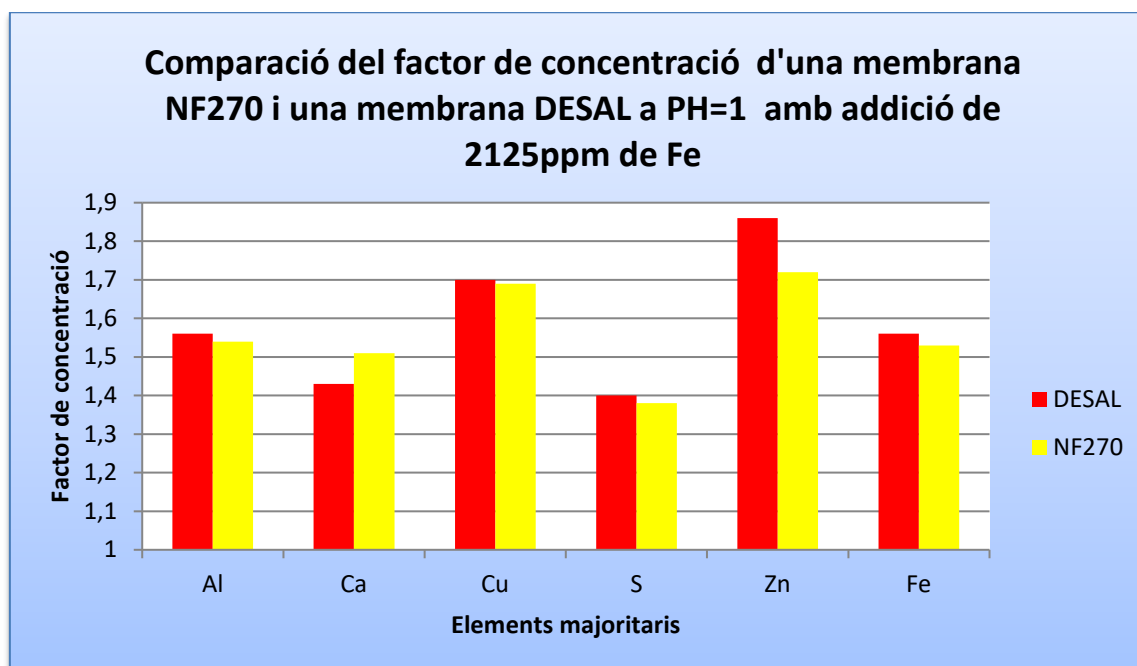


Fig 48: Comparació del factor de concentració d'una membrana NF270 i una membrana DESAL-DL a pH=1 i amb 2125 ppm de ferro

Minoritaris

En els gràfics de les figures 49 i 50 es representa el factor de concentració global i el factor de rebuig de Dy, La, Nd, Pr, Sm i Yb per continuar comparant les membranes amb les que es treballa un cop s'han afegit 2125 ppm de ferro a la dissolució.

Factor de rebuig

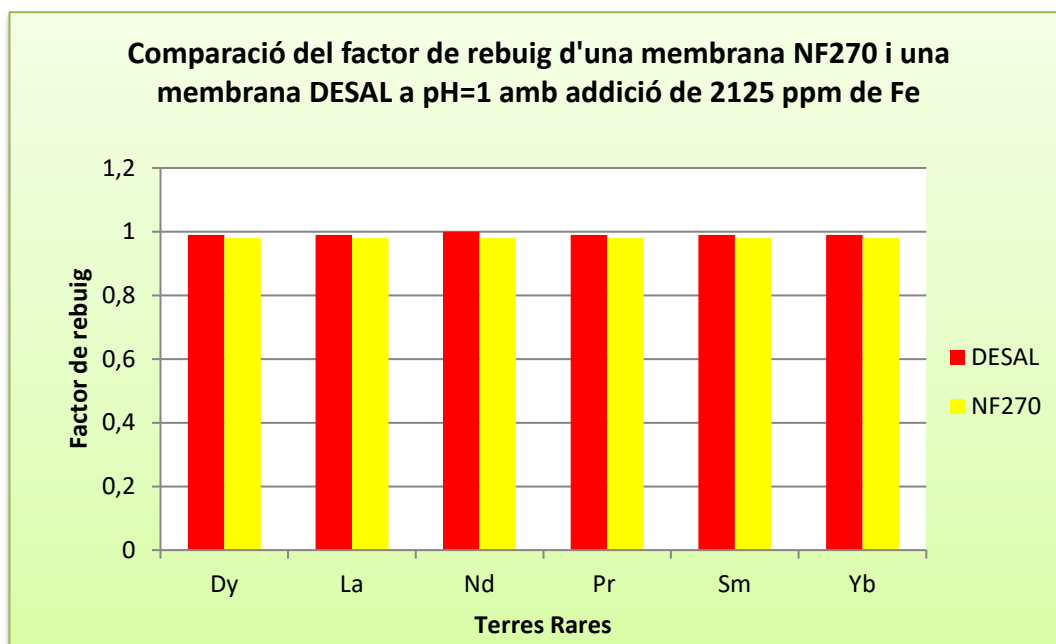


Fig 49: Comparació del factor de rebuig d'una membrana NF270 i una membrana DESAL-DL a pH=1 i amb 2125 ppm de ferro

Factor de concentració

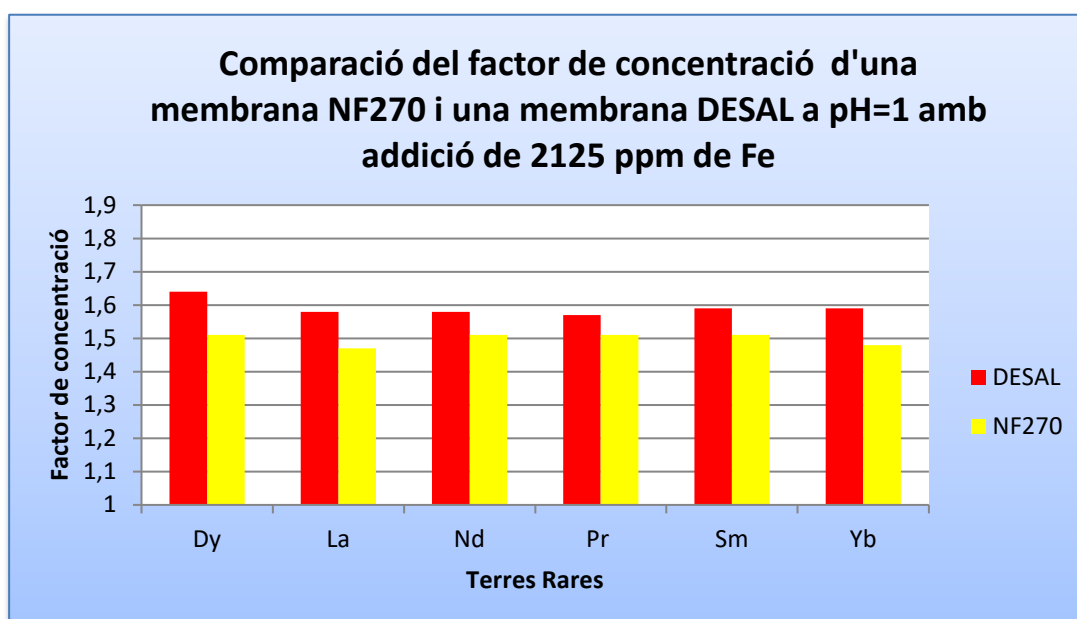


Fig 50: Comparació del factor de concentració d'una membrana NF270 i una membrana DESAL-DL a pH=1 i amb 2125 ppm de ferro

En els gràfics de les figures 47 i 49, tot i l'addició de 2125 ppm de ferro en la dissolució inicial, es continua observant que tant la membrana Desal-DL com la NF270 a pH 1 aconseguixen rebutjos de metalls molt alts >98%. A excepció del calci que amb la membrana NF270 té rebutjos més baixos, en concret, del 93%, fet que ja s'havia pogut observar en l'experiment sense ferro.

A més a més, en referència al factor de concentració dels metalls majoritaris i les TR, figures 48 i 50, ambdues membranes es comporten de la mateixa manera que en les dos últimes experiències. Malgrat la presència de 2125 ppm de ferro en la dissolució de l'alimentació, segueixen aconseguint factors de concentració al voltant de l'1,4 i l'1,6. Tot i això, com ja s'havia observat en l'experiment amb 500 ppm de ferro, el valor del factor de concentració del Zn segueix augmentant, aquest cop és troba entre l'1,7 i l'1,9. A més a més, s'afegeix a aquest tendència el Cu obtenint valors del factor de concentració d'1,7.

D'altra banda, el rebuig de sofre segueix augmentat, ja que com s'ha especificat en l'experiència anterior, a mesura que s'afegeix ferro a la dissolució es van formant més complexos entre aquests dos elements.

8.5. COMPARACIÓ DELS RESULTATS OBTINGUTS EN AQUEST PROJECTE RESPECTE A TREBALLS ANTERIORS

Artuğ et al.[37] van avaluar diferents membranes planes de NF comercials, incloent la NF270, en una filtració creuada i va observar una reducció del rebuig de l' Na_2SO_4 del 98% al 90% en reduir el pH de 6 a 2,5. Aquesta disminució es va atribuir a un canvi de la càrrega de la membrana, que va passar de negatiu a pH 6 a positiu a pH 2,5. Segons Mullet et al.[19], com s'ha anat repetint tot el treball, el PI de la membrana NF270 és aproximadament 3. Per tant, s'espera que a un pH inferior al PI, la membrana es carregui positivament a causa de la protonació de grups carboxílics (R-COOH) i de la protonació parcial dels grups amina (R-NH₃⁺). López et al.[27] també van observar aquest comportament del rebuig de sofre treballant a pH 2,8 i a pH 2.

Així doncs, en aquest projecte s'ha treballat a un pH encara més baix del que ho van fer Artuğ et al.[37] i López et al.[27] en concret, a pH 1 i s'ha pogut corroborar l'afirmació d'aquests investigadors. En l'experiment sense ferro d'aquest TFG a pH 1 s'han obtingut uns valors de rebuig de sofre del 56% amb la membrana NF270 i del 68% amb la membrana Desal-DL, per tant han disminuït respecte al valor que van obtenir Artuğ et al. a pH 2,5 (90%). A més a més, també s'ha realitzat l'experiment sense ferro a pH 2 amb la membrana NF270 i tot i que no s'ha aconseguit un valor de rebuig de sofre tan alt com el que van obtenir Artuğ et al.[37] a pH 2,5, aquest ha estat del 79%, així doncs, notablement més alt que a pH 1, corroborant una vegada més

l'afirmació d'aquest grup d'investigadors. Aquest comportament del sofre provoca que el permeat sigui un corrent àcid molt diluït.

D'altra banda, López et al.[27] van concentrar metalls (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) d'una dissolució d'AAM a una pressió de 10 bars i, malgrat que van aconseguir factors de concentració per a tots els metalls d'aproximadament 2 el fet que la solució es concentrés va conduir a un augment de les forces difusores en el procés de filtració i, per tant, es van reduir els rebuigs d'aquests metalls. En aquest treball també s'han avaluat els factors de concentració de diversos metalls, entre ells el Cu^{2+} i el Zn^{2+} , amb i sense la presència de ferro; tot i això, els experiments s'han realitzat a una pressió de 20 bar. En absència de ferro s'han obtingut factors de concentració d'aquests dos metalls d'entre 1,4 i 1,5, és a dir, més baixos que López et al.[27] però, a mesura que s'afegia ferro a la dissolució aquests augmentaven fins a arribar a un 1,9 en el cas del Zn^{2+} un cop afegits 2125 ppm de ferro, fet que coincidia amb els factors de concentració dels altres investigadors que eren d'aproximadament 2. A més a més, aquest augment de pressió va afavorir als rebutjos que no es van veure afectats pel fet de concentrar metalls, ja que seguien sent molt alts (>98%).

Finalment, López et al.[1] van investigar els rebutjos de TR d'AAM mitjançant una membrana NF270 a pH 1 i van obtenir factors de rebuig molt alts >99%. Aquests factors de rebuig han servit d'indici per intentar concentrar TR. En aquest projecte s'han quantificat els factors de concentració de TR (Dy, La, Nd, Pr, Sm, Yb) i s'han obtingut valors d'entre 1,4 i 1,6, fet que demostra que és possible concentrar aquests metalls. D'altra banda, al igual que López et al.[1] s'han obtingut rebutjos de TR molt alts (>98%).

9. VALORACIÓ ECONÒMICA DEL TREBALL

En aquesta secció es realitza una anàlisi econòmica del projecte mitjançant diversos apartats que es dividiran segons els tipus de costos.

- **Costos de reactius i materials**

Els costos experimentals que es mostren en la taula 9 són aquells que tenen en compte totes les sals que s'han utilitzat per a la realització dels experiments, així com els diferents tipus d'aigua i el material.

Taula 5: Costos derivats de reactius i productes químics

Reactiu	Quantitat	Preu	Cost (€)
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	181,87 g	27 €/kg	4,91
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,79 g	50,8 €/ 500 g	0,28
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4,66 g	50,10 €/ kg	0,23
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,04 g	63 €/ kg	0,25
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,71 g	76,6 €/ 25g	2,18
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,83 g	43,9 €/ 10g	3,64
NdCl_3	0,47 g	75,3 €/ 25g	1,42
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,8 g	272 €/ 10g	21,76
Dy_2O_3	0,31 g	115,5 €/ 25g	1,43
Yb_2O_3	0,31 g	61,2 €/ 10g	1,9
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	186,1 g	24,48€/kg	4,56
H_2O_2	79,36 ml	32€/kg	3,05
Total			45,61

S'ha utilitzat aigua desionitzada per netejar tant la planta com la membrana i aigua Mili-Q per realitzar dilucions i preparació d'algunes mostres. Els costos que ha generat l'ús d'aquestes aigües es mostren en la taula 10:

Taula 6: Costos derivats de l'ús d'aigua

Aigua	Quantitat (L)	Preu (€/L)	Cost (€)
Mili-Q	3	2,8	8,4
Desionitzada	750	1,4	1050
TOTAL			1.058,4

També cal tenir en compte els costos de les membranes utilitzades durant el procés experimental. Per això s'adjunta la taula 23 a continuació:

Taula 7: Costos derivats de l'ús de material del laboratori

Concepte	Quantitat	Preu (€/membrana)	Cost (€)
Membrana NF270	1	8,56	8,56
Membrana Desal-DL	1	10,39	10,39
Spacer	2	15	30
TOTAL			48,95

- **Costos de la planta**

La planta de NF on s'han dut a terme els experiments està formada per diversos elements que no tan sols han estat utilitzat en aquest projecte. Per saber el cost real derivat dels aparells que ha suposat realitzar aquest projecte s'ha tingut en compte l'amortització.

$$\text{Cost amortització} = \frac{\text{Cost equip}}{\text{Vida útil}} \cdot \text{Temps utilització}$$

On els costos s'expressen en € i el temps d'utilització i de vida útil en anys.

Tenint en compte que la planta s'ha estat utilitzant durant quatre mesos i que la vida útil de cada element que la forma és diferent, s'han obtingut els costos de la taula 12:

Taula 8: Costos dels aparells utilitzats durant el projecte

Equip	Quantitat	Preu (€/unitat)	Vida útil (anys)	Cost(€)
Bomba Hydra-Cell	1	3616	8	150,67
Tanc de 30 L	1	185,35	8	7,72
Termòstat de circulació DIGIT- COOL	1	2184,6	8	91,03
Tub PVC	3	2,3	5	0,15
Tub acer inoxidable	2	18	8	0,75
Vàlvula bypass	1	268,8	8	11,20
Vàlvula d'agulla	1	78,2	8	3,26
Variador de freqüència + instal·lació	1	775	8	32,29
Font alimentació	1	596	8	24,83
Manòmetre	3	22	8	0,92
Mòdul membrana	1	5338,2	8	222,43
Spacers	2	693,3	5	46,22
Bomba de mà	1	666,7	8	27,78
Cabalímetre	1	476	8	19,83
Porta filtre	1	26,7	8	1,11
Filtre	1	5,1	1	1,70
Tub capil·lar	1	126,65	5	8,44

Ordinador	1	725	5	48,33
Labview (licència)	1	749	-	-
TOTAL				698,66

Per la licència del programari Labview la UPC té un conveni amb l'empresa que el proporciona i per això no cal pagar una quota anual per adquirir-lo.

- **Costos equips del laboratori**

El laboratori on s'han dut a terme els experiments està format per diversos equips, els quals no tan sols s'han utilitzat en aquest projecte, sinó també en altres. Per saber el cost real, derivat dels aparells, que ha suposat realitzar aquest projecte s'ha tingut en compte l'amortització igual que en l'apartat anterior. Els resultats es mostren en la taula 13.

Taula 9: Costos associats als equips de laboratori utilitzats

Equip	Quantitat	Preu (€/unitat)	Vida útil (anys)	Cost(€)
pH-metre	1	339,94	8	14,15
Conductímetre	1	513,04	8	21,36
Bàscula de precisió	1	123,37	8	5,14
TOTAL				40,65

- **Costos electricitat**

En aquest apartat es té en compte l'electricitat que consumeix tant la bomba de la instal·lació, la qual té un consum de 0,6 kW/h [32], com la resta d'aparells del laboratori. Aquests càlculs es poden observar en la taula 14. S'ha negligit el preu de l'electricitat de la il·luminació de la sala.

Taula 10: Costos derivats de l'electricitat de la bomba

Concepte	Quantitat (hores)	Preu	Cost (€)
Electricitat de la bomba	80	0,6 €/kW·h	48
TOTAL			48

- **Costos anàlisi de mostres**

Les mostres que s'extreuen de la planta s'analitzen al Centre de Recerca en Ciència i Enginyeria Multiescala de Barcelona i el seu cost es mostra a la taula 15:

Taula 11: Costos derivats de l'anàlisi de mostres

Tècnica analítica	Preu (€u)	Mostres analitzades	Cost (€)
ICP-OES	7	352	2.464
Total			2.464

- **Cost de personal**

Per últim es comptabilitzen els costos derivats de la contractació d'una persona per realitzar el projecte (taula 27). Aquesta persona es considerada diplomada i titulada de primer cicle universitari segons el Conveni col·lectiu Nacional d'Enginyeria i Oficines tècniques (FESUGT). El salari mínim corresponen a aquest grup és de 17.744,24 €/any si treballa 5 dies a la setmana, s'ha calculat que el salari per hora és de 8,5 €. D'altra banda, la memòria ha estat revisada per dos diplomats de tercer cicle universitari, el salari mínim corresponent a aquest grup és de 23.430,82 €/any [38] per tant s'ha calculat que el salari per hora és de 11,30 €.

Taula 12: Costos associats a la contractació d'un Enginyer tècnic

Concepte	Quantitat (hores)	Salari (€/h)	Cost (€)
Recerca bibliogràfica	50	8,5	425
Experimental	300	8,5	2.550
Redacció memòria	125	8,5	1.062,5
Tractament de resultats	125	8,5	1.062,5
Revisió memòria	50	11,30	565
TOTAL			5.665

- **Cost final del projecte**

A la taula 28 es recopilen tots els costos que s'han anat explicant per obtenir el preu final del projecte. S'ha obtingut un preu final del projecte de 10.069,27 €.

Taula 13: Cost total del projecte

Concepte	Cost (€)
Reactius	45,61
Aigua	1.058,4
Material	48,95
Planta	698,66
Laboratori	40,65
Electricitat	48
Anàlisi de mostres	2.464
Personal	5.665
TOTAL*	10.069,27

*S'han depreciat els costos de la bata i les ulleres ja que es considera material que tot enginyer tècnic ha de tenir i també els costos de les puntes de micropipeta, els guants i material de vidre i plàstic ja que és material que es compra a l'engròs i es creu que el seu preu es insignificant a l'hora de valorar el projecte.

10. IMPACTE AMBIENTAL

S'ha comprovat que la NF és una tècnica eficaç en el tractament d'aigües, però també hauria de ser sostenible amb el medi ambient quan s'apliqui; per això, es proposa aquest apartat on s'avalua l'impacte ambiental de la planta pilot de NF del laboratori mentre s'ha estat utilitzant. Es deprecia l'impacte causat durant la seva construcció ja que, va ser construïda molt abans d'iniciar aquest projecte.

L'impacte ambiental es defineix com les conseqüències provocades per qualsevol tipus d'acció humana que modifiquen tant positivament com negativament les condicions de subsistència o de supervivència dels ecosistemes. Així doncs, la funció principal d'estudiar l'impacte és assegurar el màxim respecte als factors mediambientals i humans en l'execució de projectes d'obres públiques i privades, instal·lacions industrials o turístiques.

A continuació s'analitzen aspectes mediambientals pertorbats per l'explotació d'aquest projecte [39]:

- **Emissions:** substàncies gasoses, pols, partícules, boires, vapors, etc.
- **Abocaments:** al curs dels rius, costa o sistemes col·lectors municipals.
- **Residus:** urbans o assimilables a urbans, perillosos i inerts.
- **Contaminació acústica:** soroll i vibracions.
- **Consum de recursos:** aigua, electricitat i combustibles.
- **Generació de productes i subproductes.**

Seguidament, es representa una matriu per associar l'impacte que causen aquests aspectes mediambientals pertorbats sobre el medi biòtic i abiòtic. També s'hi afegiran factors socioculturals tot i que aquests estan més relacionat amb l'impacte ambiental que generaria l'estudi si s'implantés a gran escala.

Per determinar si l'impacte que comportarà cada aspecte és positiu o negatiu es fa servir un codi de colors on es pintaran els quadres vermells si l'efecte es negatiu, verds si pel contrari és positiu i blancs si es nul.

Planta NF a escala laboratori	Medi abiòtic			Medi biòtic	Factors socioeconòmics i culturals				
	Aire	Aigua	Sòl	Flora i fauna	Territori	Cultura	Infraestructura	Protecció	Economia - població
Emissions i abocaments									
Contaminació acústica vibracions									
Consum d'energia									
Generació de productes									
Generació de subproductes									
Generació d'olors									
Cost de funcionament									

Fig 51: Matriu d'impacte mediambiental [32]

L'aspecte mediambiental que afecta més negativament al medi abiòtic és la contaminació acústica i les vibracions provocades per la bomba quan està en funcionament. A escala laboratori la importància d'aquest efecte es mínima tot i això s'hauria de tenir en compte a l'hora d'implantar el projecte a gran escala.

També cal posar èmfasi en la contaminació d'aigua durant la neteja, deguda a les restes de concentrat estancades en la planta. Per contra, el permeat tindrà un efecte positiu sobre l'aigua, el sòl, la fauna i la flora gràcies a la seva baixa concentració en minerals.

Per últim, fent referència als aspectes socioeconòmics i culturals cal dir que afectarien positivament en la majoria de casos ja que, es crearien llocs de treball, hi hauria un avanç tecnològic important. Tot i això cal tenir en compte l'impacte negatiu associat al consum d'energia.

CONCLUSIONS

En aquest projecte s'ha analitzat el comportament de la NF per a la recuperació de metalls i TR d'AAM i alhora s'ha volgut obtenir un corrent àcid de gran puresa, mitjançant una sèrie d'experiments en obert, en els quals s'ha variat el tipus de membrana (NF270 i Desal-DL), el pH o la concentració de ferro en la dissolució de l'alimentació.

Amb la membrana NF270 s'han dut a terme diferents experiments variant el pH entre 1 i 2, on s'ha comprovat que quan es disminueix el pH augmenta tant el rebuig com el factor de concentració dels metalls i les TR. Això és degut a la càrrega superficial de les membranes, com més àcid és el medi més positiva és aquesta càrrega, afavorint el pas d'anions i rebutjant els cations.

Seguidament, s'han realitzat diversos experiments mantenint el pH constant a 1 i variant la concentració de ferro en la dissolució de l'alimentació. Dels resultats obtinguts s'ha pogut concloure que ambdues membranes utilitzades (NF270 i Desal-DL) aconseguixen rebutjos tant de metalls com de TR molt alts >99%. D'altra banda, pel que fa al factor de concentració, s'han obtingut valors d'entre 1,4 i 1,6 en la majoria de metalls i TR, percentatges que demostren que és possible concentrar aquests elements. També cal esmentar que els factors de concentració del Zn i el Cu han augmentat amb l'addició de ferro, el Zn ha aconseguit un factor de concentració d'1,9 un cop addicionats 2125 ppm de ferro a la dissolució inicial.

A més a més, tot i que el rebuig de sofre és més baix que el dels metalls a causa de la càrrega positiva que posseeixen les membranes en la seva superfície, va augmentat amb l'addició de ferro. Aquest comportament es deriva de la formació de complexos entre el sofre i el ferro. Per aquest motiu, s'ha obtingut un corrent d'àcid molt diluït.

Com a conclusió general cal dir que la NF és una tècnica molt útil pel tractament d'aigües, especialment per reduir l'impacte mediambiental que ocasionen les AAM i recuperar metalls i TR que són de gran interès per la indústria tecnològica. Amb aquesta eina s'han obtingut resultats molt positius en el rebuig d'ions que acidifiquen les aigües i s'ha comprovat que es possible concentrar metalls i TR en dissolució. Tot i això és necessari continuar la recerca en aquest camp, per poder predir el seu comportament en altres situacions.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. López, M. Reig, O. Gibert, E. Torres, C. Ayora, and J. L. Cortina, “Application of nanofiltration for acidic waters containing rare earth elements: Influence of transition elements, acidity and membrane stability.,” *Desalination*, vol. 430, pp. 33–44, 2018.
- [2] J. A. Jacobs, J. H. Lehr, S. M. Testa *Acid mine drainage, rock drainage, and acid sulfate soils: Causes, assessment, prediction, prevention, and remediation.*, 1st ed. New Jersey: Wiley., 2014.
- [3] G.S.Simate, S.Ndlovu “Acid mine drainage: Challenges and opportunities.,” *Environmental Chemical Engineering*, vol. 2. no.3, pp. 1785–1803, 2014.
- [4] T. J. K. Visser, S. J. Modise, H. M. Krieg, and K. Keizer, “The removal of acid sulphate pollution by nanofiltration,” *Desalination*, vol. 140, no. 1, pp. 79–86, 2001.
- [5] R. Schulze, B. P. Weidema, L. Schebek, and M. Buchert, “Recycling and its effects on joint production systems and the environment – the case of rare earth magnet recycling – Part I — Production model,” *Resources Conservaton Recycling.*, pp. 1–11, 2017.
- [6] W. Schäfer, A.I Fane, *NF Principles and Applications Introduction, Module design & Fouling.*, 1st ed. Oxford, UK, 2005.
- [7] J.L Cortina, C. Valderrama, “Apunts assignatura TQA: Introducció_mecanismes,” 2017.
- [8] S. Singh, N.P.Hawkins “Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment,” 1st ed. Amsterdam, 2016.
- [9] Y. Roy, M. H. Sharqawy, and J. H. Lienhard, “Modeling of flat-sheet and spiral-wound nanofiltration configurations and its application in seawater nanofiltration,” *Journal of Membrane Science.*, vol. 493, pp. 360–372, 2015.
- [10] D. Bentley, L. Bingham, and L. Goddard, “Nanofiltration Membranes Synthesis Characteristics Applications,” 1st ed. New York, U.S, 2017.
- [11] V. Gitis, G. Rothemberg *Ceramic Membranes: New Opportunities and Practical Applications.* Weinheim, Germany Wiley, 2016.
- [12] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications.* California, 2004
- [13] J. M. M. Peeters, M. M. V. Mulder, H. Strathwann “Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes,” *Colloids Surface. A: Physicochemical Engineering Aspects*, vol. 150, pp. 247–259, 1999.

- [14] B. Uribe, “TESIS: Estudio del proceso de nanofiltración para la desmineralización de lactosuero dulce,” *UPV*, 2005.
- [15] A. E. Yaroshchuk, “Dielectric exclusion of ions from membranes,” *Advances in Colloid and Interface Science* vol. 85, no. 2, pp. 193–230, 2000.
- [16] B. Schoch, J. Han, “Transport phenomena in nanofluidics,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 80, no. 3, p. 839–883, 2008.
- [17] C. Arriola, “TFG: Eliminació d’àcid sulfúric mitjançant membranes de nanofiltració: efecte del pH i la concentració,” *ETSEIB, UPC Barcelona*, 2015.
- [18] S. Sablani, M. Goosen, R. Al-Belushi, M. Wilf “Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: A critical review,” *Desalination*, vol. 141, no. 3, pp. 269–289, 2001.
- [19] M. Mullett, R. Fornarelli, and D. Ralph, “Nanofiltration of mine water: Impact of feed pH and membrane charge on resource recovery and water discharge,” *Journal of Membrane Science.*, vol. 4, no. 2, pp. 163–180, 2014.
- [20] J. López, M. Reig, A. Yaroshchuk, E. Licon, O. Gibert, and J. L. Cortina, “Experimental and theoretical study of nanofiltration of weak electrolytes: SO₄²⁻/HSO₄⁻/H⁺ system,” *Journal of Membrane Science* vol.550, pp. 389-398, 2018.
- [21] P. Castro Valls, “TFG: Eliminació d’ions trivalents d’aigües salobres mitjançant nanofiltració: Efecte de la concentració de la sal dominant,” *ETSEIB, UPC Barcelona*, 2015.
- [22] M. P. González, R. Navarro, I. Saucedo, M. Avila, J. Revilla, and C. Bouchard, “Purification of phosphoric acid solutions by reverse osmosis and nanofiltration,” *Desalination*, vol. 147, no. 1–3, pp. 315–320, 2002.
- [23] J. Tanninen, M. Mänttari, and M. Nyström, “Nanofiltration of concentrated acidic copper sulphate solutions,” *Desalination*, vol. 189, no. 1–3, pp. 92–96, 2006.
- [24] L. M. Ortega, R. Lebrun, J. F. Blais, R. Hausler, and P. Drogui, “Effectiveness of soil washing, nanofiltration and electrochemical treatment for the recovery of metal ions coming from a contaminated soil,” *Water Research*, vol. 42, no. 8–9, pp. 1943–1952, 2008.
- [25] T. Schütte, C. Niewersch, T. Wintgens, and S. Yüce, “Phosphorus recovery from sewage sludge by nanofiltration in diafiltration mode,” *Journal of Membrane Science.*, vol. 480, pp. 74–82, 2015.
- [26] S. Gomes, S. A. Cavaco, M. J. Quina, and L. M. Gando-Ferreira, “Nanofiltration process for separating Cr(III) from acid solutions: Experimental and modelling

- analysis,” *Desalination*, vol. 254, no. 1–3, pp. 80–89, 2010.
- [27] J. Lopez, M. Reig, O. Gibert, C. Valderrama, and J. L. Cortina, “Evaluation of NF membranes as treatment technology of acid mine drainage: metals and sulfate removal,” *Desalination*, vol.440 pp. 122–134, 2018.
- [28] M. Mänttari, T. Pekuri, and M. Nyström, “NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry,” *Journal of Membrane Science*, vol. 242, no. 1–2, pp. 107–116, 2004.
- [29] S. Bandini and V. Morelli, “Effect of temperature, pH and composition on nanofiltration of mono/disaccharides: Experiments and modeling assessment,” *Journal of Membrana Science.*, vol. 533, no. February, pp. 57–74, 2017.
- [30] W. Technologies, “DL series industrial high flow nanofiltration elements,” 2017.
- [31] M. Kolthoff. and A. Medalia, “The Reaction between Ferrous Iron and Peroxides. I. Reaction with Hydrogen Peroxide in the Absence of Oxygen.,” *Contribution from the School of Chemistry of Minnesota* vol. 119, no. 3, pp. 140–144, 1986.
- [32] R. Rafael, “TFG: Eliminació de metalls mitjançant membranes de nanofiltració: Efecte de la concentració d’alumini i ferro,” *ETSEIB, UPC Barcelona,2007*
- [33] B.Serveras, “TFG: Acid mine drainage treatment by nanofiltration membranes : impact of aluminium and iron concentration on membrane performance,”*ETSEIB, UPC Barcelona, 2017.*
- [34] D. Leon de la Cruz, “TFG: Tratamiento de aguas ácidas de mina mediante el uso de una membrana cerámica,”*EEBE, UPC Barcelona, 2018.*
- [35] S. J. Ricardo, “Óptica De Plasma,” *El ININ hoy*, pp. 5–7, 1980.
- [36] E. T. P. Z.Sosa, “Tema 3. Espectroscopía de Emisión Atómica.”
- [37] P. Taylor, G. Artu, I. Roosmasari, K. Richau, and J. Hapke, “A Comprehensive Characterization of Commercial Nanofiltration Membranes,” *Separation Science and Technology*, pp. 37–41, 2013.
- [38] “XVII Convenio colectivo nacional de ingeniería y oficinas de estudios técnicos”, *B.O.E, n°256,2013.*
- [39] A. Carretero,“Aspectos ambientales. Identificación y evaluación,” *Madrid: AENOR, 2007.*



ANNEXOS

1. FILTRE

1.1 S'utilitzarà el filtre que té una base sortint amb una junta tòrica negra i s'introduirà a pressió a l'aparell de nanofiltració.



2. JUNTES

Hi ha dues juntes "granatoses", una de petita i una altra més gran, que es disposaran rodejant la part activa de la membrana a l'interior i a l'exterior respectivament.



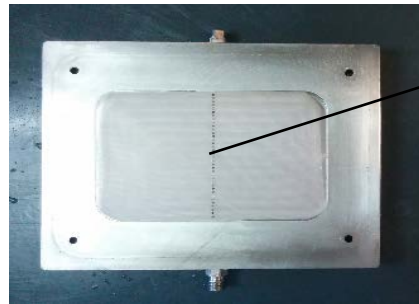
Junta petita,
introduïda a
l'interior

Junta gran,
introduïda a
l'exterior

3. SPACERS

3.1 Introduir el "spacer" del permeat (es col·loca a la part superior del mòdul), que es diferencia de l'altre perquè té la reixa més petita.

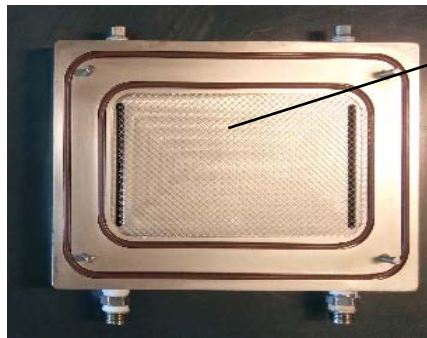
COMPTE! La part rugosa de la ranura que té just al mig ha d'estar situada cap a baix, tocant el mòdul. *



Ranura rugosa, disposada cap a baix

3.2 Introduir el "spacer" de l'alimentació, que es diferencia de l'altre perquè té la reixa més gran, a la part inferior del mòdul.

COMPTE! No pot sobresortir cap reixa cap a la part activa de la membrana.*



"Spacer" de l'alimentació

***NOTA:** Per tal que els "spacers" quedin fixats al mòdul s'hi diposita aigua destil·lada a sobre, sobretot a les parts que es troben més a prop de la junta.

4. MEMBRANA

4.1 Finalment s'haurà d'introduir la membrana, en la qual, la part activa és la cara que brilla. Aquesta cara fa la funció de permear (filtrar) així doncs, ha d'estar encarada cap a baix.

COMPTE! La cara activa de la membrana no es pot tocar ja que es contamina molt ràpid.



4.2 Per fixar la membrana tirar-hi aigua destil·lada per sobre

5. TANCAR I FICAR EL MÒDUL

Tancar el mòdul i intentar encertar els forats a la primera (VIGILAR! Pesa molt). Quan el fixem ha d'estar a la mateixa distància de les dues barres de la infraestructura que el fixa, tal com es veu a la figura:



Entrar les ranures al mòdul i collar les connexions manualment i després amb una clau anglesa, per tal d'evitar possibles fuites. En aquest cas és un mòdul de membrana plana.

6. PRESSURITZACIÓ AMB AIGUA

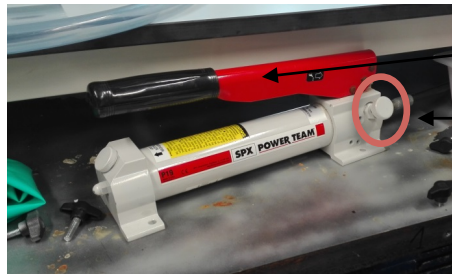
Es farà cada vegada que s'utilitza una nova membrana

6.1 PESAR

Pesar X vasos buits per agafar mostres, anotar el pes, i numerar-los.

6.2 BOMBA DE MÀ

Apretar la rosca de seguretat de la bomba de mà i introduir pressió al mòdul pujant la palanca de bombeig poc a poc, així s'evitarà foradar la membrana. Intentar que aquesta **palanca quedi cap a baix** un cop pressuritzat el mòdul. Cal pressuritzar el mòdul a 30 bar



palanca de bombeig

rosca de seguretat

6.3 TANC I REFRIGERADOR

6.3.1 Introduir aigua destil·lada/desionitzada al tanc ($V_{\text{màx}} \text{ tanc} = 30 \text{ L}$) i desplaçar a pes el refrigerador fins a l'interior d'aquest, la bola inferior ha de quedar coberta. Hi ha un interruptor amb tres posicions, seleccionar la que marca la figura i prémer el botó "Run/Stop"):

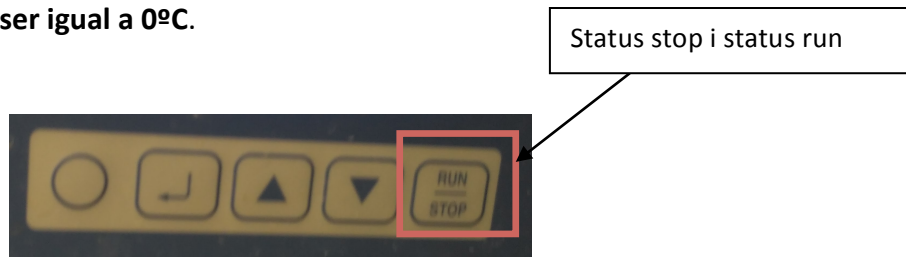


COMPTE! Poden sortir dos errors:

- Power alarm: apretar la tecla status stop i posteriorment status run i s'hauria de solucionar.
- Level alarm: en aquest cas com que és aigua podem intruir-ne més, si fos dissolució ja seria més complicat però podem afegir ampolles amb aigua congelada per a pujar el nivell.

6.3.2 Ajustar la temperatura a 0°C ja que aquesta **NO POT SOBREPASSAR ELS 30°C** mentre dura l'experiment. En el cas que estiguem a punt d'arribar a 30°C introduir ampolles de gel a l'interior del tanc.

Per ajustar la temperatura es puja de decimal en decimal per les fletxes que es veuen en la imatge. **SV ha de ser igual a 0°C.**



6.4 INTRODUIR TUBS

Introduir tots els tubs al tanc d'alimentació. Són els de **color verd**, vigilar que estiguin submergits en el líquid del tanc ja que si s'espira aire es pot trencar la membrana. Introduir també el tub petit del permeat.

6.5 OBRIR L'ORDINADOR

Nanofiltració-----contrasenya: manager-----Labview NF-----Guillermo----CONTROL PRESSIÓ I CABAL neus


Crear un fitxer en C:----- membranes (és el nom de la carpeta). A partir de l'arxiu "prova" i canviar el nom per exemple:

NF_tipus membrana_pressió (es recomana escriure les condicions de l'experiment)

COMPTE! Si l'arxiu excel que acabem de crear està obert no es copiaran els resultats.

Un cop dins del programa LABVIEW buscar el fitxer creat NF_tipus membrana_pressió

Run \Rightarrow ---- Sortirà una pantalla sense quadrats

Recollida de dades  (quan està "on" canvia a verd fosforit sinó està en gris)

- Fer una mitjana de la TMP i cabal durant el temps de presa de mostra.

6.6 POSAR EN MARXA L'APARELL DE NANOFILTRACIÓ

Aixecar tres connectors blancs de l'interior de la porta del gomet verd.

- Si no surt res a la pantalla anar al general-----baixar els connectors on posa BOMBA 2----pujar l'únic connector que estava baixat en un principi i tornar a pujar el connectors on posa BOMBA 2 observant que tots es quedin pujats. Finalment pujar el connector negre de seguretat de la caixa amb el gomet verd (el connector negre ha d'estar cap avall i el vermell cap amunt).

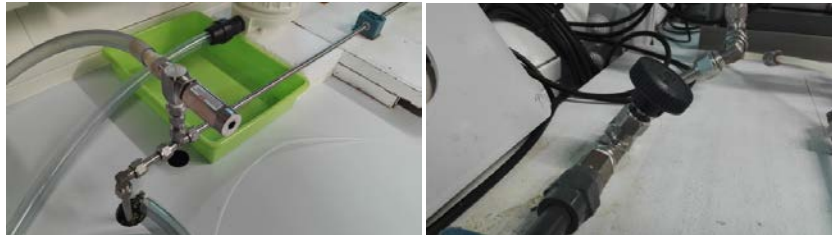
Si ja surt una H a la pantalla prémer RUN, sortirà un altre punt a sobre de la H i pujar poc a poc els Hz de 5 en 5 mirant si hi ha fuites (revisar filtre i punts de connexió dels

tubs amb el mòdul). Finalment s'ha d'arribar a 37,5 Hz (amb aquest valor de freqüència, el programa del pc hauria d'indicar una pressió aprox. 1 bar. Si no és així, mirar que les dues vàlvules (de by-pass i d'agulla) estiguin completament obertes).

6.7 AJUSTAR

TMP = 22 bar i Cabal = 5 L/ min (per la pressurització)

S'ajusta amb dues vàlvules



La primera (vàlvula de by-pass) augmenta molt el cabal per això aquest s'ha de baixar amb una vàlvula estranguladora (negra).

COMPTE! És molt fàcil que caigui la vàlvula de by-pass.



6.8 RECOLLIDA DE DADES

Un cop s'ha arribat a pressió i cabal (22 bar de pressió i 5 L/min de cabal) desitjats estarem a temps 0:

1. Agafar mostra de l'alimentació amb el pot 1
2. Iniciar cronòmetre
3. Prémer al tecla recollir dades de l'ordinador
4. Fixar-nos en el temps
5. Agafar permeat (mitjançant la connexió en T)
6. Anotar quants segons hem estat recollint permeat
7. Tornar a prémer recollir dades de l'ordinador
8. Anotar la temperatura que indica el refrigerador
9. Repetir aquest procediment cada 15 min durant 2h

Finalment mesurar el pH, la temperatura del permeat, la conductivitat i el pes del potle per cada mostra.

Anar a l'excel NF_tipus de membrana_ pressió agafar les dades de TMP i de cabal i fer la mitjana a un altre excel.

Un cop obtinguda la mitjana anar a l'excel on s'havien recollit les dades i suprimir tot el contingut menys el capçal. Seguidament, anar a la icona de guardar (sortirà un missatge, prémer sí). Finalment tancar el document, sortirà un altra pantalla emergent on s'ha de prémer no guardar.

6.9. FINALITZAR L'EXPERIÈNCIA I APAGAR L'APARELL

- Anar regulant el cabal i la TMP fins que aquesta última arribi a 1 bar aproximadament amb les dues vàlvules que s'han nombrat anteriorment (COMPTE! Fer-ho molt a poc a poc). Amdues vàlvules han de quedar un quart de volta obertes.
- Disminuir els Hz de 5 en 5 poc a poc, prémer el botó stop i baixar els connectors blancs (ploms).
- Apagar el refrigerador.
- Buidar el tanc.
- Treure el filtre (guardar a la nevera!!).
- Despressuritzar el mòdul amb la bomba de mà desenroscant la rosca molt a poc a poc. ATENCIÓ: si baixa de cop la pressió es pot trencar la membrana.
- Desmuntar el mòdul.
- Finalment tancar el programa amb STOP, ja no surten quadradets, tancar el refrigerador i treure'l del tanc per evitar que es rovelli.

7. EXPERIMENT EN OBERT

7.1 INTRODUIR LA DISSOLUCIÓ

El primer pas a seguir és introduir la dissolució (aigua sintètica) al tanc. COMPTE! És àcida.

***NOTA:** Per evitar perdre part de la dissolució, es pot pujar el bidó sobre l'estructura que insonoritza el soroll de les bombes i mitjançant un tub aprofitar l'energia potencial per dipositar-la dins del tanc.

7.2 PRESSURITZACIÓ AMB LA DISSOLUCIÓ

Abans de començar l'experiment es necessari fer una pressurització amb la dissolució a $TMP=22$ bar i $Q=5L/min$ durant 2h, recirculant el permeat.

7.3 MUNTATGE

7.3.1.1 Agafar una proveta d'1L i un peu de rei per a què aquesta es mantingui estable. Seguidament, fixar el tub per on surt el permeat mitjançant parafilm a la proveta i deixar preparat un got de 5 L. En aquest cas, la vàlvula en forma de T de recollida de mostra ha d'estar oberta per tal que el permeat no torni al tanc d'alimentació.

***NOTA:** L'obertura del parafilm per on s'introdueix el tub de permeat ha de ser bastant gran ja que, s'haurà de tirar el contingut de la proveta al got de 5 L en un període molt curt de temps. Tot i això s'ha d'evitar que aquest surti de la proveta ja que perdríem part de la dissolució.

7.3.2 Engregar l'aparell tal com s'ha explicat en la pressurització (en aquest cas la pressió i el cabal desitjats són 15-20 bar i 3,46 L/min)

7.4 PROCEDIMENT A SEGUIR MENTRE DURA L'EXPERIMENT

1. Iniciar el cronòmetre (un cop s'ha arribat a les condicions necessàries)
2. Agafar mostra de l'alimentació i apuntar la temperatura ($[feed]_0$)
3. Esperar que la proveta s'ompli fins a 1L (aquest volum canvia en funció del temps que tardi en sortir el permeat)
4. Apuntar el temps que ha tardat
5. Agafar mostra de concentrat i apuntar la temperatura
6. Prémer el botó recollir dades
7. Mirar el temps
8. Recollir permeat en un pot i a la vegada tirar la dissolució de la proveta al got de 5L. (Anotar quants segons hem estat recollint permeat)
9. Tornar a introduir el tub del permeat a la proveta
10. Tornar a prémer recollir dades de l'ordinador (calcular mitjana de cabal i pressió). També cal mesurar el pH, conductivitat i pes de les mostres que es van recollint.
11. Si surt una "level alarm" o la temperatura que marca el refrigerador és superior a 30°C introduir una ampolla d'aigua congelada
12. Repetir aquest procediment fins que no càpiguen mes ampolles gelades al tanc i el refrigerador marqui level alarm.
13. Quan el got de 5L està ple tirar el permeat a un bidó de 10L.

7.5 NETEJA

Abans de tancar la planta s'ha de fer com a mínim una neteja curta. Aquesta consistirà a fer circular aigua destil·lada per la planta durant uns 30 min a una $TMP=10$ bar i

$Q=5L/min$. S'haurà de recollir mostra cada 15min i caldrà mesurar-ne el pH, la conductivitat i el pes de les mostres que es van recollint.

Si hi ha temps suficient s'haurà de realitzar una neteja llarga a continuació, si fos el cas que no, es pot deixar per al dia següent. Aquesta neteja es realitzarà de la mateixa manera que l'anterior però durarà 2 hores, s'haurà de calcular la Kw per a cada una de les mostres i fer una mitjana. Finalment es compararà aquesta Kw amb la de la pressurització:

- Si no dona inferior haurem de fer una tercera neteja.
- Si dona igual ja podem finalitzar l'experiment
- Si dona superior comprovar que no s'hagi malmès la membrana per algun canvi bruscat de pressió.

7.6 TANCAR LA PLANTA TAL I COM S'HA EXPLICAT EN LA PRESSURITZACIÓ